

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



**Metoda výroby vrstev z prekeramických
polymerních prekurzorů**

Bakalářská práce

Martin Zeman

Vedoucí práce: Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.

Olomouc 2022

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora: Martin Zeman

Název práce: Metoda výroby vrstev z prekeramických polymerních prekurzorů

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra experimentální fyziky

Vedoucí práce: Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2022

Počet stran: 85

Jazyk: Český

Abstrakt:

V rámci této bakalářské práce byly navrženy, připraveny a dále studovány vzorky tenkých PDC vrstev za účelem analýzy jejich chování a mechanických vlastností. Systematicky byly studovány dvě sady vzorků připravené na rozdílných bázích, a to vzorků z čistého PHPS prekurzoru a vzorků PHPS+PSO prekurzorů, kde PSO složka slouží k dodání uhlíkových atomů. Dopování uhlíkem obecně vede ke zvýšení tvrdosti materiálu a zlepšení jeho adhezně-kohezních vlastností. K analýze byly použity především nanoindentační zkouška tvrdosti materiálů a metoda scratch test. Bylo zjištěno, že malá procentuální koncentrace uhlíkových atomů vede k degradaci mechanických vlastností zkoumaných systémů, ovšem po překročení určité procentuální koncentrace dochází k opětovnému zvýšení tvrdosti tenkovrstvých systémů a zlepšení jejich adhezně-kohezních vlastností.

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname: Martin Zeman

Work's title: Method of production of layers based on preceramic polymer precursors

Type of thesis: Bachelor thesis

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.

Year of presentation: 2022

Number of pages: 85

Language: Czech

Abstract:

Within this bachelor's thesis, samples of thin PDC layers were designed, prepared and further studied in order to analyze their behavior and mechanical properties. Two sets of samples prepared on different bases were systematically studied, namely samples from pure PHPS precursor and samples from PHPS + PSO precursors, where the PSO component is used to supply carbon atoms. Carbon doping generally leads to an increase in the hardness of the material and an improvement in its adhesion-cohesion properties. The nanoindentation test of material hardness and the scratch test method were used for the analysis. It was found that a small percentage concentration of carbon atoms leads to degradation of the mechanical properties of the investigated systems, but after exceeding a certain percentage concentration, the hardness of thin-film systems increases again and their adhesion-cohesion properties improve.

Podklad pro zadání BAKALÁŘSKÉ práce studenta

Jméno a příjmení: **Martin ZEMAN**
Osobní číslo: **R19054**
Adresa: Nešverova 1, Olomouc, 77900 Olomouc 9, Česká republika
Téma práce: **Metoda výroby vrstev z prekeramických polymerních prekurzorů**
Téma práce anglicky: **Coatings based on preceramic polymer precursors**
Vedoucí práce: **Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.**
Společná laboratoř optiky

Zásady pro vypracování:

Teoretická část

- Motivace použití keramických materiálů a keramických vrstev
- Keramické materiály na bázi prekeramických polymerů (PDC)
- PDC vrstvy, typy prekurzorů (polysilazan, polysiloxan, polycarasilan)
 - řešení problému smrskávání (plniva, atmosféry, nastavení pyrolýzy a crosslinkingu)

Praktická část

- Soupis a popis vzorků
- Experimentální vybavení a nastavení experimentů
- Vyhodnocení experimentů a interpretace výsledků (nanoindentace, scratch test, mikroskopie)

Seznam doporučené literatury:

1. Jiake Li, Kathy Lu, Highly Porous SiOC Bulk Ceramics with Water Vapor Assisted Pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc., 98 [8] 2357–2365 (2015).
2. Cekdar Vakif Ahmetoglu, Damla Zeydanli, Paolo Colombo, Porous polymer derived ceramics, Materials Science and Engineering R 106 (2016) 1–30.
3. Donald Erb, Kathy Lu, Additive and pyrolysis atmosphere effects on polysiloxane-derived porous SiOC ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Volume 37, Issue 15, 2017, Pages 4547–4557, ISSN 0955-2219.
4. Kaustubh Bawane, Donald Erb, Kathy Lu, Carbon content and pyrolysis atmosphere effects on phase development in SiOC systems, Journal of the European Ceramic Society, Volume 39, Issue 9, 2019, Pages 2846–2854, ISSN 0955-2219.
5. Kaijie Ning, Hong-Fei Ju, Kaustubh Bawane, Kathy Lu, Spark plasma sintering of silicon carbide-nanostructured ferritic alloy composites with chromium carbide barrier layer, Materials Science and Engineering: A, Volume 700, 2017, Pages 183–190, ISSN 0921-5093.
6. Kaustubh Bawane, Kaijie Ning, Kathy Lu, High temperature oxidation behavior of silicon carbide-carbon coated nanostructured ferritic alloy composites in air + water vapor environment, Corrosion Science, Volume 139, 2018, Pages 206–214, ISSN 0010-938X.
7. Martin Günthner, Adelheid Schütz, Uwe Glatzel, Kaishi Wang, Rajendra K. Bordia, Oliver Greißl, Walter Krenkel, Günter Motz, High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel, Journal of the European Ceramic Society, Volume 31, Issue 15, 2011, Pages 3003–3010, ISSN 0955-2219.
8. Kaishi Wang, Martin Günthner, Günter Motz, Rajendra K. Bordia, High performance environmental barrier coatings, Part II: Active filler loaded SiOC system for superalloys, Journal of the European Ceramic Society, Volume 31, Issue 15, 2011, Pages 3011–3020, ISSN 0955-2219.
9. Kaishi Wang, Jesse Unger, Jessica D. Torrey, Brian D. Flinn, Rajendra K. Bordia, Corrosion resistant polymer derived ceramic composite environmental barrier coatings, Journal of the European Ceramic Society, Volume 34, Issue 15, 2014, Pages 3597–3606, ISSN 0955-2219.
10. Martin Günthner, Kaishi Wang, Rajendra K. Bordia, Günter Motz, Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings, Journal of the European Ceramic Society, Volume 32, Issue 9, 2012, Pages 1883–1892, ISSN 0955-2219

Podpis vedoucího práce:

Datum:

Podpis vedoucího pracoviště:

Datum:

© IS/STAG, Portál – Podklad kvalifikační práce , zemama11, 10. května 2022 11:51

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jana Tomáščíka, Ph.D. a že jsem užil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne:

Podpis autora:

Poděkování

Velice rád bych poděkoval vedoucímu práce Mgr. Janu Tomáščíkovi, Ph.D. za cenné rady, poznatky, množství věnovaného času, nadstandardní přístup a v neposlední řadě velkou trpělivost během přípravy této bakalářské práce.

ÚVOD.....	13
1. TENKÉ VRSTVY/TLUSTÉ VRSTVY	14
1.1. Jednoduché metody tvorby vrstev	15
1.2. CVD	15
1.3. PVD	16
2. MODUL PRUŽNOSTI.....	19
3. TVRDOST.....	20
4. SCRATCH TEST	22
5. INDENTACE CITLIVÁ NA SNÍMÁNÍ HLOUBKY	24
5.1. Zatěžování	27
5.2. Maximální zátěž.....	28
5.3. Odlehčování.....	28
5.4. Korekce	31
6. KERAMIKA.....	33
7. Polymer Derived Ceramics	34
7.1. Prekurzory B a Si báze	34
7.2. PDC proces.....	36
7.2.1. Přidání plniv.....	36
7.2.2. Transformace polymeru v keramiku	37
7.3. Mechanické vlastnosti objemových materiálů.....	38
7.4. PDC vrstvy.....	39
7.4.1. Mechanické vlastnosti tenkovrstvých systémů.....	39
8. VZORKY	43
8.1. Příprava substrátů	43
8.2. Příprava prekurzorů.....	43
9. HYPOTÉZY	45
10. LABORATORNÍ VYBAVENÍ.....	47
10.1. NANOTEST	47
10.2. LEXT	47
11. VYHODNOCENÍ	48
11.1. Nanoindentační zkoušky	48
11.2. Scratch testy	53
11.2.1. Vzorek „A0a/B0“	53
11.2.2. Vzorek „AA0“	56
11.2.3. Vzorek „AAA0“	58
11.2.4. Vzorek „B2“	60

11.2.5.	Vzorek „B6“	62
11.2.6.	Vzorek „B10“	64
11.2.7.	Vzorek „B15“	66
11.2.8.	Vzorek „B0-sp“	68
11.2.9.	Vzorek „B2-sp“	70
12.	VYHODNOCENÍ HYPOTÉZ	76
13.	ZÁVĚR.....	78
14.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	80

CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Bakalářská práce se zabývá aktuálním pojetím vrstev jakožto ochranných struktur. V práci bude představena aktuální definice tlustých a tenkých vrstev, moderní depoziční metody a základní mechanické vlastnosti, které slouží k charakterizaci materiálů.

Stěžejní částí práce pojednává o problematice materiálových zkoušek, kdy zvláštní pozornost je věnována nanoindentační zkoušce. Během jejího rozboru je teoreticky nastíněna problematika elasto-plastického přechodu při materiálové indentační zkoušce. Dále jsou uvedeny případné vznikající problémy spojené spolu s nanoindentační zkouškou a jejich částečná řešení.

Závěrečná část práce rozebírá moderní pojetí keramiky, coby materiálu vhodného k použití ochranných vrstev. Praktická část si za cíle dává detailní analýzu mechanických vlastností tenkých vrstev připravených na polymerních bázích. Mechanické vlastnosti byly testovány nanoindentační metodou a vlastnosti spojené se soudržností vrstvy a substrátu metodou Scratch test. Výsledná data byla zpracována a porovnána s výsledky dřívějších výzkumů.

TEORETICKÁ ČÁST

ÚVOD

Každým dnem se světové zásoby všech přírodních zdrojů zmenšují a hrozí, že v blízké budoucnosti jich bude velký nedostatek. Tato všudypřítomná skutečnost je hrozbou převážně pro technická odvětví, která jsou postavena právě na zpracování nerostných surovin do finálních výrobků. Skutečnost tenčících se nerostných zásob má v posledních několika desítkách let za následek aktivní hledání technologických postupů, které by materiálové výtěžnosti značně ulevily spolu s hledáním alternativních a snadno syntetizovatelných materiálů. Tato práce se bude zabývat první z vyčtených možností, a to postupy, které rapidně snižují materiálovou spotřebu, přičemž zachovávají stabilní mechanické vlastnosti.

Kromě zlepšení geometrických proporcí, jež má za následek výrazné snížení potřebného materiálu lze zvolit přístup, při jehož aplikaci je ošetřen i povrch daného předmětu. Objem samotného tělesa by poté mohl být vytvořen z materiálu, který by splňoval pouze podpůrnou a tvarovou funkci, kdežto materiálu povrchu tělesa by byl navrhnut tak, aby splňoval funkční požadavky a vykazoval chtěné mechanické vlastnosti. Tento přístup se všeobecně nazývá jako povrchové úpravy.

Povrchové úpravy materiálů jsou lidské společnosti známy odpradáвна a s menší mírou nadsázky lze tvrdit, že samotný povrch představuje nejdůležitější součást každého materiálu a předmětu z něj vyrobeného. Právě skrze svůj povrch tělesa interagují s okolím. Kvůli schopnosti molekulární difuze jsou ovšem takové povrchy vystaveny oxidaci a moderní výzkumy se zabývají snahou o zajištění co nejstabilnějších a aplikací co nejvhodnějších materiálových vlastností. Materiálové systémy, které jsou umístěny na povrch objektu a které slouží k úplnému či částečnému zabránění molekulární difuze z prostoru do objemu tělesa se nazývají vrstvy. Takové systémy mohou nabývat téměř libovolných rozměrů a mohou být připraveny z nejrůznějších materiálů, které jsou vybírány s ohledem na budoucí aplikaci.

Od osmdesátých let dvacátého století se velké pozornosti dočkala z polymerů připravená keramika (PDC-Polymer Derived Ceramics), což levný výrobní materiál, u kterého lze během samotné přípravy výrazně ovlivňovat výsledné materiálové vlastnosti. Tato skutečnost, spolu s extrémně jednoduchou depozicí takovýchto materiálů zajistila, že PDC mají extrémně vysoký potenciál použití v oblasti vysokoteplotních a mechanických aplikací při plnění funkce tenkých ochranných vrstev.

1. TENKÉ VRSTVY/TLUSTÉ VRSTVY

Z teoretického pohledu pojem „vrstva“ není omezen žádnou definicí udávající rozměrová ohraničení. Lze tedy do takového pojmu zahrnout téměř každý systém, který vznikl deponováním na substrát. Tyto deponované systémy lze, na základě jejich tloušťky, rozdělit do dvou hlavních skupin: tlusté vrstvy a tenké vrstvy.

Pojem „tlusté vrstvy“ označuje objekty, jejichž tloušťka se nalézá v rozmezí mezi 10 μm a 100 μm , přičemž zbylé dva rozměry nejsou nijak velikostně omezeny [1, 2]. Je ale nutné poznamenat, že rozměrové omezení je pouze orientační a další zdroje [3] uvádějí meze jiné. Z tohoto důvodu není vymezení na základě rozměrů ustálené a přijímané vědeckou obcí. Modernější definice jsou vystavěné na způsobu výroby a depozice takovýchto objektů, které jako „tlusté vrstvy“ označují objekty v mikrometrovém měřítku vytvořené sítotiskovými metodami [3]. Vzniklé vzory jsou obvykle tepelně zpracovány a následně vytvrzeny [1, 3].

Technologie tlustých vrstev se poprvé objevila v 50. letech dvacátého století a byla považována za průlom v odvětvích zabývajících se elektronikou. Poprvé totiž umožnila výrobu hybridních mikroelektronických obvodů. V takovýchto obvodech tlusté vrstvy tvořily rezistory, dielektrické vrstvy či vodiče. S příchodem povrchově montovaných elektronických zařízení v 80. letech se technologie tlustých vrstev opět stala populární, protože umožňovala výrobu obvodů bez součástek s průchozími otvory [3].

Jako „tenké vrstvy“ se označují objekty, jejichž tloušťka nepřekračuje horní hranici 100 nm, přičemž zbylé dva rozměry nejsou nijak velikostně omezeny [1]. Stejně jako v případě tlustých vrstev i zde je velikostní omezení pouze orientační. Tloušťka optických tenkých vrstev se může pohybovat řádově i v desítkách nanometrů, kdežto čistě ochranné vrstvy lze považovat za tenké i do mikrometrové oblasti [4]. Kvůli tomu se nabízí definice určitou funkcí či vlastností, kterou dané tenkovrstvé systémy disponují. Pro tenké vrstvy lze uvést definici, kdy se jedná o systémy, u nichž při překročení určité *kritické tloušťky* dochází k odlišným fyzikálním jevům než u stejných systémů v makroskopickém měřítku. Mezi takovéto jevy může patřit extrémní tvrdost při malém objemu, extrémní či nulová reflexe, zvýšená vodivost způsobena elektronovým tunelováním a obdobné nelineární optické a kvantové jevy. Systémy tenkých vrstev jsou díky svým vlastnostem a širokému potenciálu použití v průmyslu dnes velmi vyhledávané a jsou aktuálním tématem současných vědeckých výzkumů. Velkou výhodou je, že depozice tenkých vrstev je ve své podstatě velmi jednoduchá a levná záležitost. Nevýhodou při teoretickém popisu tenkých vrstev představuje obtížný popis nelineárního charakteru vlastností vzniklé vrstvy pomocí klasické mechaniky a optiky. Modely takovýchto vlastností musejí být predikovány prostřednictvím fyzikálních odvětví, která se zabývají právě nelineární oblastí (kvantová mechanika, nelineární optika, ...). Zároveň je nutné upravit dosavadní makroskopické zkoušky, při nichž jsou testovány mechanické a tribologické vlastnosti, na požadované měřítko.

Tenké vrstvy lze přirozeně rozdělit na dvě skupiny. První skupinu tvoří vrstvy deponované na určitém substrátu. Substrátem se rozumí jakýkoliv podklad, jehož vlastnosti dovolují nanesení, usazení a následné ustálení vrstvy. Takto umístěná vrstva dále plní některou z výše uvedených funkcí. Další skupinou jsou samonosné vrstvy. Takovéto vrstvy jsou ve většině případech deponované a dále tvořené na určitých substrátech. Nicméně po jejich vytvoření jsou z podpůrného substrátu sejmuty a při jejich aplikaci vystupují samostatně. Do této kategorie mohou patřit třeba grafeny, membrány, tenké fólie atd [1].

1.1. Jednoduché metody tvorby vrstev

Dip-coating je velice jednoduchá metoda tvorby vrstev z kapalných prekurzorů, která nabízí dobrou kontrolu výsledné tloušťky vznikající vrstvy a vysokou homogenitu [5, 6]. Metoda lze modifikovat pro depozici rozsáhlé škály prekurzorů jako jsou polymery [7], keramiky [8], biomolekuly, nanokompozity a všechny druhy nanočástic [9].

Princip dip-coatingu spočívá v ponoření vertikálně orientovaného substrátu do kapalného prekurzoru a jeho následným vytahováním řízenou rychlostí. Kolem substrátu se současně vytváří kapalná vrstva, přičemž přebývající kapalina po substrátu odtéká [1]. Tloušťku a kvalitu vznikající vrstvy lze ovlivnit rychlostí vytahování substrátu i okolními podmínkami [1, 10]. Metodou je možno efektivně povrstvovat pouze substráty ploché či lehce zakřivené. U těles složitějších tvarů je nanesení vrstvy složitější, neboť odtékající kapalinu nelze směřovat a zaručit, že se dostane i do těžce přístupných míst [10]. Depozice vrstev metodou dip-coating přináší některé další nevýhody, které razantně omezují rozsah možného použití. Mezi hlavní nevýhody patří skutečnost, že metoda není vhodná pro vytváření singulárních vrstev s homogenní tloušťkou bez vzniku násobných vrstevových překryvů. Ty mohou být způsobeny odtékáním a zasycháním přebytečného prekurzoru na již vytvořené vrstvě. Odtékající prekurzor navíc může na vznikající vrstvě tvořit jakési „mapy,“ které znehodnocují povrchovou homogenitu [10]. Další nevýhoda metody se týká zásoby prekurzoru. K naplnění rezervoáru je za standardních podmínek zapotřebí významný objem roztoku prekurzoru. Tento aspekt se stává kritickým problémem v případech, kdy je roztok prekurzoru nestabilní v čase, když je roztok škodlivý a nelze s ním manipulovat ve velkém množství (toxický, hořlavý nebo výbušný) nebo v případě, kdy může být zakoupen nebo syntetizován pouze v malém množství (laboratorní syntéza). Přes všechny popsane nevýhody je dip-coating stále extrémně populární a neustále zdokonalovaná metoda depozice vrstev [10].

Spin-coating představuje metodu depozice založenou na odstředivé síle. Komerčně je tato metoda využívána k depozici polymerních vrstev a rezistů při litografii. V poslední době se spin-coating stal velmi populární metodou k depozici perovskitních materiálů [11]. Deponovaný materiál v kapalně fázi je umístěn na otočný substrát, který je schopen dosahovat velmi vysokých otáček. Vlivem odstředivé síly se prekurzor rozprostře po celé ploše substrátu a vytváří vrstvu, přičemž přebytečná prekurzorová kapalina je vlivem odstředivých sil odstraněna pryč z povrchu. Výsledná vrstva je ovlivněna kvalitou prekurzoru, jeho viskozitou a rychlostí otáčení substrátu. Při vhodném nastavení lze nanášet vrstvy tlusté desítky nanometrů i desítky mikrometrů s vysokou homogenitou. Po nanesení zpravidla následuje tepelné vytvrzení vrstvy [1]. Nevýhodou metody je velká spotřeba prekurzorové kapaliny, kdy je její většina nevyužita a odnesena z povrchu prekurzoru pryč.

Spray-coating je jedním z nejběžněji používaných způsobů depozice vrstev v průmyslu, vědě a výzkumu. Princip techniky spočívá v atomizaci nátěrového roztoku a jeho následném transportu směrem k povrchu substrátu. Atomizace může být realizována tlakem, stlačeným nosným plynem (obvykle vzduchem), elektrostatickým procesem nebo rotací. Ačkoli lze jako nosný plyn použít nejrůznější inertní plyny, samotná depozice je obvykle prováděna na vzduchu. To ovšem znemožňuje použití vysoce reaktivních polymerů a přípravu bezkyslíkatých vrstev. Na rozdíl od dip-coatingu a spin-coatingu má sprejové nanášení velké množství parametrů, které mohou značně ovlivňovat výsledky (tlak nosného plynu, otvor rozprašovací trysky, vzdálenost mezi tryskou a substrátem, úhel dopadu, tvar rozstříkovaného paprsku, rychlost relativního pohybu mezi tryskou a substrátem). Tyto parametry způsobují, že je metoda velmi všestranná, neboť lze upravit a experimentu přizpůsobit velký počet proměnných [12].

1.2. CVD

Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD) je syntézní proces, při kterém se chemické složky v plynné fázi transformují do fáze pevné [13]. V nejjednodušším podání se CVD metody skládají z do

vakuové komory proudícího prekursorového plynu nebo plynů a jednoho či více zahřátých objektů určených k povrstvení. K samotným chemickým reakcím dochází na povrchu zahřátého tělesa nebo v jeho nejtěsnější blízkosti. Tyto reakce vedou k přetvoření prekursorových sloučenin do tenké vrstvy. Zbylé a nežádoucí produkty proběhlých reakcí jsou z vakuové komory odváděny spolu s nezreagovanými plyny prekursorů. Netřeba zmiňovat, že pro přesné složení a strukturu vznikající vrstvy je důležitý pečlivý návrh a výběr užitého prekursoru [14].

Během CVD metod může docházet k velmi značnému množství chemických reakcí, z nichž nejčastěji dochází k termální dekompozici (pyrolýze), hydrolýze, redukci, oxidaci, disproportioni, karbonizaci a nitridaci. Metoda může být navržena tak, aby docházelo pouze k dílčím reakcím nebo tak, aby se jednotlivé reakce kombinovaly a probíhaly současně. Tomuto „nastavení“ předbíhá teoretická analýza, která je téměř ve všech případech nepostradatelným krokem [13-15]. Při této analýze jsou položeny predikce, z nichž je možné teoreticky určit chemickou podstatu samotné reakce spolu s vyčíslením produktů, reakční mechanismus, geometrii a stechiometrii výsledného deponovaného produktu [13]. Zároveň analýza poskytuje jakýsi manuál pro softwarový program, který hlídá a monitoruje průběh reakce.

Při teoretické analýze je potřeba vyhodnotit množství volné energie ΔG u všech prvků. Právě dostatečné množství volné energie je klíčové pro průběh reakce. Volná energie je spočtena pomocí termodynamických zákonů a je tedy nutné znát termodynamickou povahu všech reaktantů. Následuje výpočet rovnovážného bodu reakce pomocí definice, že změna volné energie pro reakci v rovnováze je nulová, kdy platí:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (1)$$

kde R je molární plynová konstanta, T je absolutní teplota a K je konstanta rovnováhy. Právě podmínky v rovnováze stanovují možný výtěžek chemické reakce [13]. Současně udávají vhodný moment pro ukončení celého procesu, neboť CVD metody probíhají bez samovolného zastavení. Tloušťka vznikající deponované vrstvy přímo úměrně závisí na délce samotného procesu a výsledkem jsou zpravidla vrstvy zrnitého charakteru [1].

Na CVD metody je možno pohlížet, krom z povahy termodynamické, jako na oblast komplikované dynamiky tekutin. V tomto případě tekutinu reprezentuje směs prekursorových plynů, která je soustavou potrubí a ventilů přiváděna do vakuové komory. Zde dochází k chemickým reakcím, ovšem lze navrhnout i takový proces, při kterém k reakcím dojde ještě během přívodu. Matematické modelování takovýchto procesů je obvykle nesmírně komplikované [13, 14].

Mezi největší výhody CVD metod patří skutečnost, že vznikající vrstvy jsou konformní, tzn. tloušťka vrstvy je po celé deponované ploše téměř konstantní. Mezi další výhody patří obrovská škála možných prekursorů, které jsou teoreticky dále téměř libovolně dopovatelné, vysoká adheze deponované vrstvy k substrátu a její teplotní stabilita. Mezi nevýhody se řadí časová a ekologická náročnost (neefektivní separace nežádoucích produktů a nezreagovaných prekursorů) a nevhodná povaha některých chemických prvků užitých prekursorů (volatilita, toxicita, koroze). [1, 13, 14]

1.3. PVD

Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapor Deposition – PVD) je atomární depoziční proces, během kterého jsou prekursorové složky v pevné nebo kapalně fázi přetransformovány do fáze plynné a následně opět uvedeny do fáze pevné na požadovaném substrátu [16]. Typicky se PVD metody používají k depozici vrstev o tloušťce jednotek až stovek nanometrů nicméně ze své podstaty metody umožňují i vícevrstvou depozici, depozici velmi tlustých vrstev i depozici samonosných struktur. Substráty nejsou velikostně omezené, důraz je však kladen na hladkost povrchu [1, 16]. Pomocí PVD mohou být deponovány vrstvy z elementárních prvků či slitin a stejně jako u jiných depozičních procesů mohou být deponované celé sloučeniny. Mezi základní PVD metody patří

napařování, obloukové (elektrodové) napařování, naprašování a magnetronové naprašování. Dále existuje řada dalších metod, které slouží k depozici tenkých vrstev, jako jsou MBE (Molecular Beam Epitaxy) či Ion Plating, které mají velký význam pro depozici vrstev především kovů [1, 17].

Napařování, někdy nazýváno vakuovou evaporací, je PVD proces, při kterém je prekursorový materiál určitým tepelným zdrojem odpařen a atomy jsou z důvodu přijaté energie (ve formě tepla) emitovány směrem k substrátu. Trajektorie odpařených atomů odpovídá téměř dokonalé přímce a při jejich pohybu skrze vakuum dochází k jen k malému počtu srážek se zbylými plynnými molekulami. Vakuum zároveň zabraňuje případné kontaminaci vznikající vrstvy jinými nežádoucími plyny, které jsou obsaženy v běžné atmosféře. Napařovací procesy obvykle vyžadují hluboké vakuum (řádově mPa [18]). Prekursor může být odpařen buďto přímým zahříváním nebo nepřímým ohřevem. Nepřímý ohřev spočívá v zahřívání wolframového drátu smotaného do cívky, který je umístěn v blízkosti prekursoru. Až poté ohřátý drát nepřímo ohřívá a následně odpařuje prekursor. Odpařené atomy cestují vakuem a dopadají na substrát určený k povrstvení. Na tom opět sublimují, tuhnou a vytváří tenkou vrstvu [1, 17, 18].

Technika napařování je velice jednoduchá, levná a ve své podstatě i velmi účinná. Vzniklé vrstvy ovšem vykazují vysoce zrnitý charakter a většinou se používají pouze jako dílčí pomocné struktury pro výrobu různých nano-systémů. V případě velmi tenkých vrstev vzniklých z navzájem nekompatibilních materiálů dochází k tvorbě jakýchsi ostrůvků, a nikoliv souvislé kontinuální vrstvy. To je způsobeno nedokonalým navázáním jednotlivých složek prekursoru. Homogenitu tenké vrstvy lze vylepšit pomalým otáčením substrátu nebo jeho nepravidelným pohybem v průběhu procesu. Dochází též k pasivnímu ohřevu substrátu od topného zdroje, důsledkem čehož může být deformace či prasknutí substrátu. Zároveň dochází k velkým materiálovým ztrátám, neboť vrstva vzniká nejen na substrátu, ale i uvnitř prostoru aparatury. Velkou nevýhodou napařovací techniky je příprava vrstev slitin a zachování jejich stechiometrie. Máme-li binární slitinu 1:1 z materiálů s rozdílnou teplotou tání, začne se jeden materiál vypařovat dříve než druhý a jeho koncentrace v napařené vrstvě se zvýší (získáme slitinu např. 1,1:1). V případě binární slitiny tomu lze předejít tím, že se vhodně upraví složení výchozího prekursoru tak, aby výsledná vrstva měla žádanou stechiometrii. Tento přístup je ovšem nepoužitelný v případě více prvkových slitin. Je-li potřeba napařovat materiál s vyšší teplotou tání, je potřeba vyšší teplota prekursoru. Tento proces může však způsobit znečištění vrstev materiálem, na kterém je prekursor umístěn. Existují proto i jiné varianty roztavení kovu, například elektronovým svazkem. Takové aparatury mohou být finančně náročnější [1].

Při obloukovém napařování je prekursor evaporován pomocí elektrického oblouku z nízkonapěťové a vysokoproudé (DC) elektrody za nízkého tlaku. V „katodovém“ naprašování protéká proud mezi tence vakuem oddělenými elektrodami, jejichž povrch proud postupně odpařuje a následně se vytváří elektrický oblouk [19]. Obloukem vytvořená plazma může mít zcela nahodilý charakter nebo je možné ji regulovat prostřednictvím elektromagnetického pole [17]. Při „anodovém“ naprašování elektrony taví a valorizují samotnou anodu. Elektrony mohou být dodány pomocí termální emise z katody, elektronového vlákna nebo pomocí iontového děla. Systém anodického napařování je velice podobný principu evaporace elektronovým paprskem [1, 17].

Naprašování je netermální depoziční proces, při kterém jsou jednotlivé atomy prekursoru emitovány následkem přijetí značné míry hybnosti vysokoenergetické částice. Vysokoenergetické částice jsou obvykle plynné ionty urychlené plazmou či iontovým dělem [17]. Pokud zasažený povrchový atom prekursoru přijme dostatečně velkou energii, předtím, než je emitován, část této energie předá atomu, který se nachází těsně pod ním. Takto vzniká tzv. kolizní kaskáda. Několikanásobná kolizní kaskáda lokalizovaná ve více oblastech blízkých povrchu prekursoru má za následek vrácení určité míry energie ve formě hybnosti zpět směrem k povrchovým atomům. Povrchové atomy přejímají tuto hybnost a jsou vymrštěny z povrchu pryč. Většina energie, která je přinášena vysokoenergetickou částicí se jeví jako teplo v oblasti povrchu a blízkém okolí [1, 17]. Tok vysokoenergetických emitovaných atomů lze aproximovat normálovým rozdělením či rozdělením ve tvaru funkce cosinus. Obvykle mají takto emitované atomy kinetickou energii větší než termálně valorizované atomy. Výťažnost naprašovací metody lze vyjádřit jako podíl počtu emitovaných atomů ku každé události, kdy vysokoenergetická částice

dosáhne povrchu prekursoru. Výťažnost procesu závisí na energii částice, relativní hmotnosti vysokoenergetických částic i atomů prekursoru, úhlu dopadu vysokoenergetické částice a velikosti síly chemické vazby, která drží povrchové atomy prekursoru. Výťažnost procesu je zároveň výrazně ovlivněna případnými parazitními vrstvami, vzniklými reakcí substrátu s okolím. Takovéto vrstvy zabraňují dopadu deponovaných atomů přímo na substrát a tím snižují adhezi deponované vrstvy. Jedná se především o oxidy a sulfidy [17].

Při procesu naprašování jsou postupně emitovány jednotlivé hladiny prekursoru. Důsledkem je obdobné složení a procentuální zastoupení proudících atomů jako u samotného prekursoru. To umožňuje depozici slitin, které jsou tvořeny látkami s rozdílnou hodnotou teploty evaporace a je tudíž nemožné je termálně deponovat [1, 18]. Vlastnosti vzniklé vrstvy vychází z použitého interního plynu, jeho koncentrace i pracovním tlaku [16, 17]. Vzniklé vrstvy mají zrnité struktury.

Proces naprašování je pomalejší než proces napařování. Běžně lze dosáhnout depoziční rychlosti desítek nanometrů z a minutu, ovšem jeho výhodou je možnost přesnějšího řízení tloušťky vrstvy. Rychlost depozice lze ovlivnit i velikostí plazmového proudu. Vzhledem k tomu, že může docházet ke kolizím atomů prekursoru s atomy inertního plynu, není proces naprašování tak směrový, jako je proces napařování. Z nelineární trajektorie emitovaných prekursorových atomů plyne skutečnost, že i na nerovných podložkách více materiálu ulpí i na stěnách kolmých k podložce [1].

V případě magnetronového naprašování jsou pod povrch prekursoru umístěny permanentní magnety, které generují silné magnetické pole. Takovéto pole přitahuje vysokoenergetické částice (vzniklé ionty) a způsobuje i několikanásobné nárazy částice do atomů prekursoru. Důsledkem je rapidní zvýšení výťažnosti celé reakce, protože počet emitovaných atomů prekursoru s každým dalším nárazem roste [17, 20].

2. MODUL PRUŽNOSTI

Každý materiál je charakteristický určitými mechanickými vlastnostmi. Modul pružnosti je jednou z klíčových materiálových vlastností, která popisuje chování elementárních stavebních buněk materiálu při jejich vystavení různým druhům napětí [21]. Modul pružnosti vyjádřením vnitřního odporu materiálu vůči elastické deformaci. Čím je větší modul pružnosti, tím je potřeba vyššího napětí k vyvolání dané deformace. Lze říci, že modul pružnosti též nepřímo vyjadřuje tuhost tělesa a je definován jako *tečna v oblasti elastické deformace tahové křivky* (křivka závislosti napětí/protažení) [4, 22, 23] a má obecný předpis ve tvaru:

$$\delta = \frac{\text{napětí}}{\text{deformace}}. \quad (2)$$

Moduly přímo závisí na typech vazeb v materiálu a na prostorovém uspořádání samotných stavebních atomů.

Působí-li na materiál tahové napětí, mluví se o tzv. modulu pružnosti v tahu značeným E . Pro tuto situaci je všeobecně vžitý název *Youngův modul pružnosti* [24, 25], který nese jméno britského vědce Thomase Younga [4]. Těleso reaguje na působící napětí σ určitou změnou svého dosavadního tvaru neboli dochází k jeho deformaci. V uvedeném případě dochází k protažení původní délky l_0 o délku Δl . Poměr změny délky Δl a původní délky l_0 se označuje jako ε (značící deformaci) a modul pružnosti v tahu je dán předpisem ve tvaru:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

s rozměrem síla na plochu, což poukazuje na tlak [4, 25]. Youngův modul pružnosti představuje konstantu úměry v Hookově zákoně [4, 23].

Pokud na těleso působí smykové (tečné) napětí, jedná se o tzv. *modul pružnosti ve smyku* značený G [23]. Působící smykové napětí τ vyvolává smykovou deformaci, která se projevuje zkosením tělesa γ neboli odklonem jeho stěn od původních poloh o určitý úhel θ . Zkosení tělesa γ je přímo úměrné tangentě vzniklého úhlu θ . Modul pružnosti ve smyku je vyjádřen vztahem:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

s jednotkou tlaku [4, 25].

Lze definovat i tzv. objemový modul pružnosti K , a to v případě, kdy na těleso ze všech stran působí určité silové napětí, např. hydrostatický tlak na těleso v kapalině. Důsledkem působení napětí je zmenšení původního objemu tělesa V_0 na menší objem V . Poměr původního objemu V_0 a nového objemu V udává stlačitelnost tělesa χ (v literatuře občas značené β [26, 27]), která je definována jako „relativní změna objemu pevné látky nebo kapaliny na změnu jednotky tlaku.“ Vyjadřuje se vztahem:

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}, \quad (5)$$

kde V je objem tělesa a p je působící tlak [27, 28]. Převrácená hodnota stlačitelnosti χ je právě objemový modul pružnosti:

$$K = \frac{1}{\chi}, \quad (6)$$

Objemový modul pružnosti K má opět rozměr tlaku [4].

3. TVRDOST

Tvrdość H je další ze základních parametrů určující tribologické materiálové vlastnosti, které popisují chování daného materiálu [29]. V odborných publikacích je zažita poměrně jednoduchá a přímočará definice, že „*tvrdost je schopnost materiálu odolat proti vniku jiného tvrdšího materiálu*“ [22, 30]. Tato definice vykazuje určitou chybu, že se zmíněním tvrdšího materiálu jedná částečně o definici kruhem. Obecněji lze tvrdit, že pojem „*tvrdost*“ implikuje odolnost materiálu vůči plastické deformaci [24, 31, 32]. Toto zobecnění oné jednoduché definice ovšem opět není zcela přesné a zanáší několik nemalých problémů a nejasností, které mohou při praktickém měření nastat.

V rámci úvahy nad určitými problémy definice lze uvažovat dva materiály, se kterými se v praxi a každodenním působení běžně setkáváme a jsou tedy ideálními případy: železo a guma. Dále pokud budeme uvažovat tvrdost, jako schopnost materiálu odolávat jiným tvrdším materiálům ve smyslu, že tvrdší materiál je schopen poškodit (třeba poškrábat) měkký materiál, je jasné, že železo bude tvrdší než guma. Tato úvaha je zcela v pořádku a v souladu s uvedenou definicí. Pokud naproti tomu budeme uvažovat tvrdost, jako schopnost materiálu odolávat permanentní deformaci, je jasné, že kvůli svým elastickým vlastnostem bude guma vyhodnocena jako tvrdší materiál. Rozsah, ve které je guma schopna elastické deformace, je mnohem větší než u železa, a tudíž je náročnější u ní vyvolat trvalé plastické deformace [31]. I tato úvaha je v naprostém pořádku a v souladu se všeobecnými znalostmi, ale vidíme, že výsledek je naprosto opačný, než u prvního příkladu a neodpovídá uvedené definici. V této práci bude tvrdost H uvažována jako „*tlak při dosažení oblasti blízké plně vyvinuté plastické zóně*“ [4, 33, 34]. Je dobré si uvědomit nemalý rozdíl mezi materiálovou tvrdostí a moduly pružnosti. Moduly pružnosti jsou fyzikální veličiny definované jako derivace v elastické oblasti testovaného vzorku, které jsou přímo vztaženy k materiálovým podstatám jako jsou typy chemických vazeb či druh základní stavební buňky materiálu. Naproti tomu tvrdost je spíše jakýmsi technologickým parametrem definovaným v plastické oblasti a ovlivněným strukturními chybami v materiálu, dle kterého se materiály dále dělí do nejrůznějších kategorií [33].

První texty o pozorování jevů, kdy některé materiály byly schopny poškodit jiné materiály, pochází již z dob před naším letopočtem [35]. Systematizovaným pozorováním se v devatenáctém století našeho letopočtu pečlivěji zabýval německý mineralog Friedrich Mohs, který následně sestavil jednoduchou stupnici sestávající se z deseti v přírodě volně dostupných minerálů [36]. Minerály jsou ve stupnici umístěny tak, že ty výše umístěné jsou schopny poškrábat ty, které jsou umístěny níže. Tato stupnice je pouze orientační, neboť je v ní umístěno pouze deset Mohsem vybraných minerálů, nehledě na to, že dílčí minerály nejsou od sebe ekvidistantně vzdáleny [37]. Z těchto důvodů je metoda používána především jako orientační a popularizační zkouška v mineralogii [37, 38].

V průběhu let se objevilo nesmírné množství nejrůznějších pojetí tvrdosti a přístupů k jejímu měření. S jedním z prvních pojetí přišel v roce 1900 švédský inženýr Johan August Brinell [31, 39, 40]. Brinellova metoda měření tvrdosti spočívá v kolmém vtlačování pevné kuličky (kalená ocel nebo slinuté karbidy) do rovného povrchu zkoumaného materiálu. Kulička má přesně definovanou geometrii s průměrem D a je do povrchu tlačena konstantní zátěží L . Po nastolení rovnováhy je kulička vyjmuta z povrchu a je změřen průměr d vzniklého vtisku. Brinellova tvrdost (Brinell hardness number- $B. H. N.$ v některé literatuře pouze HB [30, 39-41]) je rovna podílu aplikované zátěže L a skutečné sférické plochy dotyku A_c a dána vztahem:

$$B. H. N. = \frac{L}{A_c} = \frac{2L}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (7)$$

Pokud je zátěž L měřena v newtonech je nutné celý výraz vynásobit konstantou $\frac{1}{9,8065}$ [31, 42]. Hloubka vtisku může zasahovat maximálně do 10% tloušťky zkoumaného materiálu (vrstvy). V opačném případě hrozí, že bude výsledek měření ovlivněn substrátem. Mezi hlavní výhody patří časová nenáročnost celého testu (jeden cyklus trvá nejvýše jednu minutu), snadná reprodukovatelnost a malé nároky na kvalitu povrchu zkoumaného materiálu [30, 31, 39]. Nevýhoda spočívá v problému skutečné sférické plochy dotyku A_c . S poměrně přesným

aproximativním řešením přišel v roce 1908 Eugene Mayer, který zavedl empirický vztah, známý jako *Meyerův zákon*, mezi aplikovanou zátěží L a velikostí vzniklého vtisku, který lze zapsat jako:

$$L = kd^n, \quad (8)$$

kde k a n jsou materiálové konstanty zkoumaného materiálu [31, 41, 42]. Konstanta n je známá jako *Meyerův index* a pro sférický indenter nabývá hodnot v intervalu 2 až 2,5 [42, 43]. Celkový popis této problematiky jde za hranice tohoto textu a přesněji se mu věnuje Taborův text [31] popřípadě samotná exaktní studie [41]. Dalším velkým problémem je „rozměčování“ (angl. *shallowing*) vzniklého vtisku a vliv *pile-up* a *sink-in* efektů. *Pile-up* efektem se rozumí skutečnost, kdy na okrajích vtisku vzniká jakýsi val, vlivem z vtisku vytlačené hmoty. Vrchol takto vzniklého valu může způsobit zdánlivé rozšíření průměru d vzniklého vtisku a tím znehodnocuje měření. *Sink-in* efekt spočívá ve stlačení materiálu podél vtlačované kuličky. Tento efekt má za následek zdánlivé zmenšení průměru d vzniklého vtisku [31, 39, 43-45]. Za teoretický problém se považuje nedostatečný fyzikální popis samotné zkoušky. Již v osmdesátých letech dvacátého století bylo poukazováno, že měření elasto-plastických vzorků jednoduchou kuličkou není podrobně popsáno v kontextu moderní mechaniky kontinua, a tedy Brinellův test není z principu možné řádně vyhodnotit [46].

V roce 1919 američtí bratři Rockwellové přišli s novým přístupem měření tvrdosti [39]. Jejich zkouška je opět založena na kolmém vtlačení indentoru do zkoumaného vzorku, kdy indenter může být buďto kalená/diamantová kulička jako v případě Brinellovy zkoušky nebo diamantový kužel. Druhý ze zmíněných indentorů vychází z Ludwikovy zkoušky tvrdosti [42, 47]. Principiálně je Rockwellova zkouška podobná zkoušce Brinellově s tím rozdílem, že při Rockwelově zkoušce jsou aplikovány dvě zátěže: první menší zátěž L_1 má menší hodnotu ($L_1 < L_2$) a vytvoří vtisk o hloubce h_1 a druhá větší zátěž L_2 vytvoří vtisk o hloubce h_2 . Použití počátečního nízkého zatížení L_1 v této metodě má tu výhodu, že eliminuje případné chyby při měření samotné hloubky h , vzniklé kvůli pnutí materiálu a jeho nedokonalému povrchu [42, 48]. Rockwellova tvrdost (Rockwell hardness number-*R.N.H.* v některé literatuře pouze *HR* [42, 48, 49]) je nepřímo úměrná hloubce vtisku h , přičemž platí $h = h_2 - h_1$ [mm], a dána vztahem:

$$R.H.N. = N - 500h, \quad (9)$$

kde N je konstanta závislá na druhu použitého indentoru. Pro sférické indentory je konstanta $N = 130$ a pro kónické indentory platí $N = 100$ [42]. Mezi hlavní výhody a přednosti této metody patří možnost téměř okamžitého odečítání výsledné hodnoty tvrdosti *HR* z displeje přístroje využívaného při měření [42, 49].

S relativně „novým“ pojetím měření tvrdosti přišel v roce 1921 anglický technik Robert L. Smith ve firmě Vickers Ltd. [50, 51]. Vickersova zkouška tvrdosti je založena na stejném principu jako zkouška dle Brinella s tím rozdílem, že místo indentoru sférického tvaru se užívá diamantový čtyřboký jehlan. Vrcholový úhel jehlanu je $136^\circ \pm 0,5^\circ$ a byl navržen tak, aby při samotném měření docházelo k co nejmenšímu tření jehlanu a vzorku [33, 39]. Celková geometrie hrotu byla navržena tak, aby výsledky byly co nejvíce podobné výsledkům Brinellova testu. Po aplikování zátěže L je ve zkoumaném vzorku vytvořen reziduální vryp čtvercového tvaru, jehož rohy jsou pomyslně spojeny úhlopříčkami o délce d . Úhlopříčky v místě vzájemného protnutí spolu svírají úhel α shodný s vrcholovým úhlem indentoru, tzn. $\alpha = 136^\circ$. Vickersova tvrdost *HV* je poté spočtena jako podíl indentorem vyvinuté zátěže L a skutečné plochy dotyku A_c . Skutečnou plochu dotyku A_c lze vyjádřit pomocí úhlu α a délek úhlopříček d ve tvaru:

$$A_c = \frac{2}{d^2} \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (10)$$

kde po vyčíslení $2 \sin \frac{\alpha}{2} = 1,8544$ [33, 39, 42]. celková Vickersova tvrdost se poté spočte pomocí vztahu:

$$HV = \frac{L}{A_c} = 1,8544 \frac{L}{d^2}. \quad (11)$$

Zátěž L se obvykle udává v kilopondech. Pokud je měřena v Newtonech, musí být rovnice pro Vickersovu tvrdost HV vynásobena konstantou $\frac{1}{9,8065}$ [31, 42]. V dnešní době je Vickersova zkouška jednou z nejrozšířenějších a nejpoužívanějších zkoušek pro testování tvrdosti [33, 39, 42, 52].

V roce 1927 Albert Ferdinand Shore přišel s novou metodou měření tvrdosti, která ve své podstatě vychází z Vickersovy zkoušky. Shoreovo zařízení obsahuje přesně kalibrovanou pružinu, jejíž účel spočívá ve vtlačení indentoru válcového tvaru zakončeného diamantovým hrotem [39, 42, 53]. Přesná kalibrace pružiny zaručuje precizní nastavení a snímání aplikované zátěže L . Shoreova metoda ovšem měří pouze maximální hloubku penetrace vůči aplikované zátěži L , a tudíž je nutné tyto údaje dále zpracovat a přepočítat na tvrdost.

4. SCRATCH TEST

Soubor zkoušek založených na obdobném principu Mohsovy zkoušky, tzn. zkoušek, při kterých se studují v materiálech vzniklé vrypy, se nazývá *vrypové zkoušky* (angl. *scratch hardness tests*) [31, 37]. Kvůli rapidnímu technickému pokroku bylo potřeba ke zjištění vlastností materiálu zavést zkoušky, které by byly přesnější, rychlejší a reprodukovatelnější. K velkému rozvoji vrypových zkoušek došlo s nástupem tenkých vrstev, kdy najednou bylo potřeba krom tvrdosti materiálů zkoumat i jejich adhezně-kohezní vlastnosti [4]. *Adheze* se rozumí schopnost deponovaného materiálu ulpět na substrátu a odolat případnému opětovnému rozdělení [54]. Obecněji pojem adheze popisuje mezimolekulární interakce na rozhraní dvou materiálů [55]. Pojem *koheze* se označují vlastnosti, které popisují soudržnost samotných materiálů [55, 56]. Obecněji lze říci, že koheze udává jakousi vnitřní pevnost materiálu, která je důsledkem vzniklých mezimolekulárních interakcí (primární i sekundární chemické vazby¹) [55, 57]. Jedny z prvních zdokumentovaných případů, kdy byla vrypová zkouška použita záměrně pro zkoumání adhezně-kohezních vlastností materiálu pochází z roku 1980 [58, 59]. Od té doby se vrypové zkoušky staly nepostradatelnými při zkoumání adhezních vlastností látek.

Moderní pojetí vrypové zkoušky (dále jen „scratch test“) stojí na postupném nebo skokovém zvyšování zátěže aplikované na indentační hrot, který se po vzorku pomalu pohybuje konstantní rychlostí [60-62]. Zvyšující zátěž způsobuje postupný vzrůst elastické deformace následovaný přechodem do oblasti plastické deformace, která se projevuje povrchovou poruchou tzv. „scratching point“ svrchní vrstvy materiálu [61]. Hrot ve vzorku po aplikování určité zátěže zanechává vryp. Oblast vzniku scratching pointu odpovídá tzv. kritické zátěži, která je pro každý materiál unikátní a dovoluje tedy určitou materiálovou analýzu a identifikaci. Nejčastěji používaným typem indentoru je konický Rockwellův indenter, který je osově symetrický a nezáleží tedy na jeho orientaci během testu [60]. Rozvoj technologií, především v oblasti senzoriky, umožňuje rychlé a přesné odečítání aplikované zátěže a hloubky, do které hrot pronikl. Díky tomu jsou dnes výsledky měření velmi přesné [61, 63].

Nejdůležitějšími poznatky jsou hodnoty kritických zátěží [60], při kterých dochází k fatálnímu selhání adhezně-kohezních sil v testovaném systému vrstva-substrát. Vyhodnocení oblastí kritických zátěží velmi často probíhá optickou pozorovací metodou neboli hledání oblastí selhání vrstvy pomocí mikroskopu [61, 64]. Metody založené na optickém pozorování vyžadují pokročilé zkušenosti v oblasti analýzy. Mohou tedy vznikat velké nepřesnosti kvůli špatnému vyhodnocení. Zároveň tyto metody spoléhají na správný přepočet vzdálenosti z obrazového do skutečného měřítka, na které si vrstva zachovává své adhezní vlastnosti. I v tomto kroku mohou vznikat nejrůznější chyby v nepřesném určení vzdálenosti či kvůli špatnému zaokrouhlení při převodu jednotek. Obě skutečnosti poukazují, že metody vyhodnocení kritických zátěží založené pouze na optickém pozorování přinášejí výsledky zatížené nezanedbatelnou nejistotou [33].

¹ Kovalentí vazby i slabě interakční vazby

Další metodou analýzy oblasti kritických zátěží představuje zkoumání zaznamenané případné náhlé změny penetrační hloubky indentoru. V takovém případě je postupný lineární nárůst penetrační hloubky přerušen prudkým skokem, který je potřeba následně opatrně vyhodnotit. Příčinou může být nevhodně upravený pórový povrch a situaci, kdy indentor na takový pór narazil nebo se může jednat o selhání adhezních vlastností vrstvy a hledanou oblast kritické zátěže. Tato metoda je obvykle doprovázena optickým zkoumáním vrstvy [33, 60]. Další zpřesnění analýzy kritických zátěží poskytuje možnost detekcí akustických emisí [61, 65, 66]. Jedná se o efektivní nedestruktivní metodu detekce, lokalizace a monitoringu vznikajících defektů v pevných látkách [67]. Tato metoda je založena na detekování nejrozsáhlejších pevnolátkových událostí pomocí snímání fluktuací vysokofrekvenčních akustických vln okolo průměrné hodnoty [65]. Předpokládá se, že teorie akustických emisí má velké ambice v oblasti identifikace materiálů kvůli skutečnosti, že každý materiál při jeho poškození nebo nevratných strukturních jevech emituje akustické vlnění na specifické frekvenci.

Za hlavní problém scratch testu se považuje skutečnost, že ze všech druhů poškození vznikajících během zkoušky pouze některé přímo souvisí se selháním adhezních vlastností vrstvy. Ukazuje se, že při kontaktu hrotu se vzorkem mohou v celém objemu vrstvy vznikat nejrozsáhlejší defekty které mají za následek celkovou degradaci vrstvy. Defekty jako např. objemové praskání (angl. *through-thickness cracking*) [33, 68] ovšem přímo souvisí s kohezními vlastnostmi vrstvy, nikoliv se selháním samotné adheze [69, 70]. Obecně je pro plné pochopení teorie scratch testu a možných, na vzorcích vznikajících defektů, nutné zabývat se jakýmsi „fyzikálním rozbořením kontaktu hrotu s povrchem vzorku“ [33].

5. INDENTACE CITLIVÁ NA SNÍMÁNÍ HLOUBKY

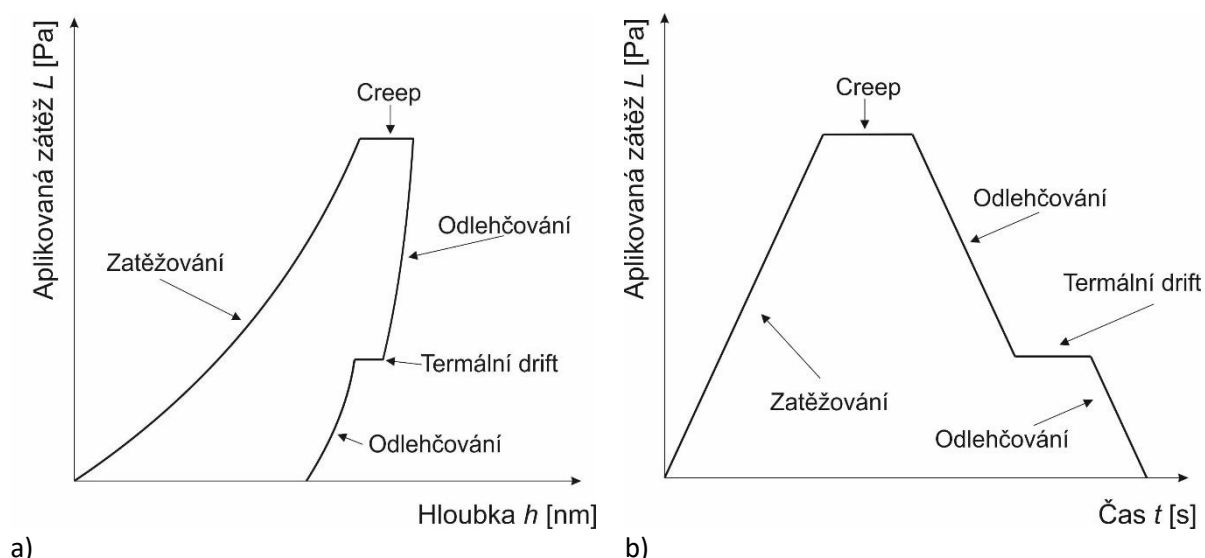
Zkoušky zaměřené především na určení samotné tvrdosti materiálu se nazývají indentační zkoušky [31, 71]. Principiálně jsou indentační zkoušky velmi podobné zkouškám vrypovým, jejichž výsledky ovšem mohly být výrazně ovlivněny adhezně-kohezními vlastnostmi zkoumaných vzorků [33, 68-70]. Mezi hlavní příčiny vzniku takovýchto problémů patří pohyb vzorku/hrotu a vznik nejrůznějších druhů napětí působících na rozhraní vzorku a indentoru [33]. Stacionarizací vzorku se pravděpodobnost vzniku problémů spojených s adhezí výrazně snižuje a testování nehybných vzorků postupně se zvyšující zátěží představuje vhodný nástroj na měření tvrdosti materiálů.

První zmínky o zkouškách, které bychom dnes nazvali „indentačními zkouškami“ lze dohledat již do poloviny devatenáctého století našeho letopočtu [72], kdy si Wade, Calvert a Johnson uvědomili, že zkoumání tvrdosti pomocí vrypových zkoušek je značně nepraktické kvůli vzniku všemožných povrchových defektů a určení samotné tvrdosti je tudíž nesmírně obtížné. Rozhodli se dosavadní vrypové zkoušky zdokonalit tím, že zkoumaný vzorek jednoduše upevnili na stabilní podklad pro zajištění tuhého kontaktu. Poté do něj mohli vnikat vhodným hrotem pod vlivem známé síly a následně zkoumali vzniklý otisk. Nutno říci, že první analýzy byly velmi primitivní a vesměs se spoléhaly na velikost a strukturu hrotem vytvořeného otisku: menší otisk poukazoval na větší odpor materiálu vůči vnikání hrotu, a tedy na jeho větší tvrdost, naproti tomu větší otisk poukazoval na menší tvrdost materiálu [31, 42, 72]. Pevné vědecké základy v oblasti indentačních zkoušek byly popsány až téměř o sto let později britským fyzikem Davidem Taborem, který je vystavěl na řadě experimentů a znalostech klasické mechaniky [31, 42].

Cyklus indentační zkoušky lze rozdělit na tři hlavní části: zatěžovací část, oblast maximální zátěže (*creepu*²) a odlehčovací část. Výsledkem jednoho cyklu je tzv. *indentační křivka* nebo *L-h křivka* (v anglické literatuře *P-h curve*), která udává jednoduchou závislost vzniklé hloubky h na aplikované zátěži L [31, 33, 71]. Oba parametry dnešní technika dovoluje měřit s velmi vysokou přesností, což znamená přesná data. Během první části je indentor známou zátěží L vtlačěn do povrchu vzorku. Vzorek pochopitelně klade indentoru jistý odpor a po určitou dobu dochází pouze k elastické deformaci vzorku. Právě v oblasti elastické deformace (viz. výše) lze post-analýzou určit modul pružnosti a tvrdost vzorku. Překročením meze kluzu daného materiálu nastává deformace plastická a indentor nenávratně vytváří do vzorku vtisk. Po dosažení předem nastavené maximální zátěže $L_{\max}$ se indentor nalézá v maximální hloubce $h_{\max}$ a první část cyklu je zde ukončena. V druhé části cyklu indentor po určitou dobu dále aplikuje maximální zátěž $L_{\max}$. Jelikož ale zátěž není dále zvyšována, nemění se ani hloubka $h_{\max}$, ve které se indentor nachází. V této pozici jsou studovány *creepové* vlastnosti zkoumaného materiálu. Ty se mohou projevit samovolným zvyšováním maximální hloubky $h_{\max}$ bez aplikování vyšší zátěže. Po uplynutí nastavené doby dochází k postupnému snižování aplikované zátěže L a odlehčování indentoru. Ke konci odlehčovací fáze je indentor opět pozastaven na určité konstantní zátěži, při které lze studovat *termální drift*³ materiálu [44]. Následně je zátěž L stále snižována, až dojde k úplnému vytažení indentoru ze vzorku. Tímto bodem je celý cyklus indentační zkoušky uzavřen [4].

² *Creep* odpovídá časově závislé plastické deformaci materiálu-laicky řečeno se jedná o „tečení materiálu“ [42].

³ *Termální* (teplotní) *drift* je velmi podobná *creepu*, je ovšem pozorovatelný po mnohonásobně delší době [43]



Indentační zkoušky lze přibližně rozdělit v závislosti na aplikované zátěži L . Pokud se aplikovaná indentační zátěž L nachází v rozmezí 2 N až 30 kN, mluví se o tzv. *makro-indentaci* [42]. Zátěžové rozmezí poukazuje, že se jedná o testování středně velkých a velkých vzorků, což v průmyslu může znamenat např. indentační testování ingotů. Vzniklé vrypy jsou oproti celku extrémně malé, a tudíž neovlivňují výslednou funkci. Makro-indentací metody využívají všechny výše zmíněné indentační metody (Brinell, Meyer, Vickers, Rockwell, Shore). Postupně zvyšující se průmyslový nátlak na zmenšování rozměrů používaných materiálů a z nich sestavených celků vedl k nutnosti minimalizovat i samotné experimentální metody a mechanické zkoušky. Jako *mikro-indentace* se označují zkoušky, jejichž indentační zátěž L se pohybuje pod 2 N. Reziduální vtisky při mikroindentačních zkouškách jsou analyzovány pomocí optických mikroskopických metod, na jejichž základě je možné vyvodit numerické výsledky. V dnešní době jsou mikro-indentací testy prováděné hlavně Vickersovou a Knoppovou metodou [42].

Nejflexibilnější metody zkoumání materiálů v mikro a nano měřítku představují *nano-indentací* zkoušky, které za posledních dvacet let prošly rozsáhlým vývojem a dnes patří k nejpopulárnějším zkouškám na testování mechanických vlastností materiálů. Od makro-indentací a mikro-indentací zkoušek se liší tím, že aplikovaná indentační zátěž L a hloubka h vzniklého vtisku jsou spojitě snímány s velmi vysokou přesností a pohybují se řádově v nano-jednotkách. Díky této skutečnosti je možné ze získaných indentačních dat určit kromě tvrdosti materiálu H také jeho modul pružnosti E i jiné materiálové vlastnosti jako lomová houževnatost [73], mez kluzu a index deformačního zpevnění [74, 75]. Nano-indentací zkoušky procházejí neustálým zdokonalováním a nové možnosti zobrazování in situ a ex situ, detekce akustických emisí a vysokoteplotní testování lze dnes využít i pro zkoumání jevů na samé spodní hranici nano-měřítku jako jsou nukleace a dynamika defektů, mechanické nestability nebo lokalizace deformace a fázové transformace [76].

Nejvíce využívaným indentorem při nano-indentací zkoušce je Berkovičův indenter ve tvaru tří-stěnné pyramidy [31, 42, 75, 76]. Polovina vrcholového úhlu φ každé ze stran berkovičova indentoru je $\theta \doteq 65,3^\circ$ [75, 77], díky čemu se zachová stejný poměr promítané plochy A_p k hloubce h jako udává, při jiných indentačních zkouškách běžněji používaný, čtyř-stranný Vickersův indenter s čelním úhlem $\theta' \doteq 68^\circ$. Jak již bylo zmíněno při výčtu zkoušek tvrdosti, je nesmírně důležité rozlišovat „promítanou“ plochu vtisku A_p a skutečnou plochu vtisku A_c , která představuje plochu dotyku indentoru a zkoumaného vzorku [42]. Promítnutá plocha A_p je ta oblast, kterou lze pozorovat při svrchním pohledu na reziduální vtisk vzniklý na povrchu vzorku, bez ohledu na skutečnou nepravidelnou geometrii šikmých stran vtisku. Zde může docházet k různým deformačním jevům (pile-up a sink-in), které způsobují nedoléhání zkoumaného vzorku na celou plochu indentoru. Skutečná

kontaktní plocha A_c je ta, která zohledňuje geometrii šikmých stran reziduálního vtisku a přináší tedy korekci možných vznikajících defektů. Na základě uvedených informací lze předpokládat, že je výhodnější pracovat se skutečnou reziduální plochou A_c (z této hypotézy se odvíjí standardní Vickersovo číslo tvrdosti HV). Avšak podíl aplikované zátěže L ku této skutečné kontaktní ploše A_c nemá žádný skutečný fyzikální význam, a tudíž jej nemá smysl uvažovat, či jinak tabelovat. Naproti tomu podíl aplikované zátěže L indenteru a promítnuté plochy A_P reziduálního vtisku udává střední kontaktní tlak p_m , což je fyzikální veličina velmi úzce spjata právě s tvrdostí H materiálu [42, 78]. Ve stavu plně vyvinuté plastické zóny zkoumaného vzorku je střední kontaktní tlak p_m konstantní oproti dále se zvyšující zátěži L . Tato již dále neměnná hodnota p_m odpovídá tvrdosti H [34].

Berkovičův indenter je při nano-indentacích zkouškách upřednostněn před Vickersovým indenterem z důvodu vrcholové geometrie. Při výrobě čtyřstranného Vickersova indenteru je v nanoměřítku téměř nemožné zaručit fakt, že se hrany všech stran protnou právě v jednom bodě. Zpravidla je „vrcholem“ krátká úsečka (klín), vzniklá výraznějším seříznutím dvou stran indenteru. Berkovičova geometrie umožňuje přesnější zpracování vrcholu indenteru tak, aby se všechny strany setkaly v jednom bodě. Třístranná geometrie zároveň umožňuje poměrně jednodušší post-analýzu a modelování s využitím metod a základních principů mechaniky kontinua [76, 77]. Bohužel při testování materiálů řádově v nano-měřítku ani Berkovičův indenter není dokonalý. Vrchol indenteru vlivem používání vykazuje značné „otupení“ a při bližším zkoumání se indenter jeví jako zakulacený. Při důslednějších analýzách bylo zjištěno, že pro následné výpočty a modely je vhodné vrchol indenteru aproximovat kružnicí s určitým poloměrem r a dále vrchol indenteru uvažovat jako sférický. Tomu je třeba přizpůsobit i (podobu) kontaktní rovnice [79-81]. Nový (ještě nepoužitý) Berkovičův indenter má tabelovaný poloměr r od 50 nm až 150 nm s nejistotou okolo 50 % [75]. Zmíněný poloměr r narůstá s každou další provedenou nano-indentací zkouškou [34].

Jak vyplývá z analýzy, k přesnějšímu vyhodnocení naměřených dat je potřeba znát skutečný tvar hrotu indenteru. Ten totiž udává rozdíl mezi skutečnou kontaktní plochou A_c a promítnutou plochou A_P . K určení skutečného tvaru hrotu Berkovičova indenteru lze dojít dvěma postupy: cestou přímého měření nebo cestou nepřímého měření.

Přímé měření, či přesněji řečeno, cesta přímého určení skutečného tvaru hrotu indenteru spočívá v nejrůznějších 3D zobrazovacích a modelovacích procesech založených na přesných optických metodách schopných rozpoznávat jednotlivé atomy struktury (dnes nejčastěji AFM) [82-84]. Nepřímé určení tvaru hrotu je založeno na indentování materiálů se známými fyzikálními vlastnostmi, které se určí jiným nezávislým způsobem. Musí být ovšem splněna podmínka, že tyto fyzikální vlastnosti jsou s rostoucí kontaktní hloubkou vtisku h_c konstantní. Takovou podmínku splňuje například Youngův modul E . Skutečný tvar hrotu indenteru je poté popsán pomocí promítnuté plochy při maximální aplikované zátěži A_{PML} (A_P maximum load), které je empiricky přiřazena reprezentativní funkce plochy indenteru závislá na kontaktní hloubce vtisku h_c . Platí tedy $A_{PML} = f(h_c)$ [42, 43, 45]. Tato funkce vztahuje plochu průřezu indenteru (promítnutou plochu vtisku A_P při maximální aplikované zátěži L_{max}) ke vzdálenosti od jeho koncového bodu (špičky) h_c . Tvarová funkce A_{PML} hrotu je poté rozvedena do polynomu ve tvaru:

$$A_{PML} = C_0 + C_1 h_c^2 + C_2 h_c + C_3 h_c^{1/2} + C_5 h_c^{1/4} + \dots + C_9 h_c^{1/128}, \quad (12)$$

kde koeficienty C_n jsou určeny fitováním naměřených experimentálních dat. Tento rozvoj byl zaveden již v roce 1992 vědeckým duem W. C. Oliver & G. M. Pharr a znamenal velký milník v oblasti vyhodnocení indentačních dat [34, 43]. Koeficienty zcela nového Berkovičova indenteru by se měly nejlépe blížit stavu, kdy nabývá hodnoty $C_1 \doteq 24,5$ a ostatní koeficienty odpovídají nule nebo velmi nízkým hodnotám. Další koeficienty $C_2 \dots C_9$ nabývají nenulové hodnoty až při opakovaném provádění indentační zkoušky a otupováním užívaného hrotu. Z tohoto důvodu jsou nutné periodické kalibrace používaného indenteru. Obecně v praxi platí, že vlivem používání a otupování indenteru se v rámci kalibrace DAF mění pouze první tři členy výše uvedeného rozvoje (12). Přidání dalších členů má vliv na získané výsledky, ovšem tato problematika je nad rámec tohoto textu.

5.1. Zatěžování

První rovnice popisující mechaniku kontaktu sférického indentoru a zkoumaného plně elastického vzorku formuloval Hertz v druhé části devatenáctého století na základě znalostí elasticity izotropního kontinua [34]. Jeho rovnice dávají do souladu poloměr kontaktu a indentoru se vzorkem, poloměr indentoru r , aplikovanou zátěž L a elastické vlastnosti dotýkajících se těles neboli indentoru a zkoumaného vzorku. Hertzova rovnice pro poloměr kontaktu a v případě kdy platí $r \gg a$ poté nabývá tvaru:

$$a^3 = \frac{3 L r}{4 E_r}, \quad (13)$$

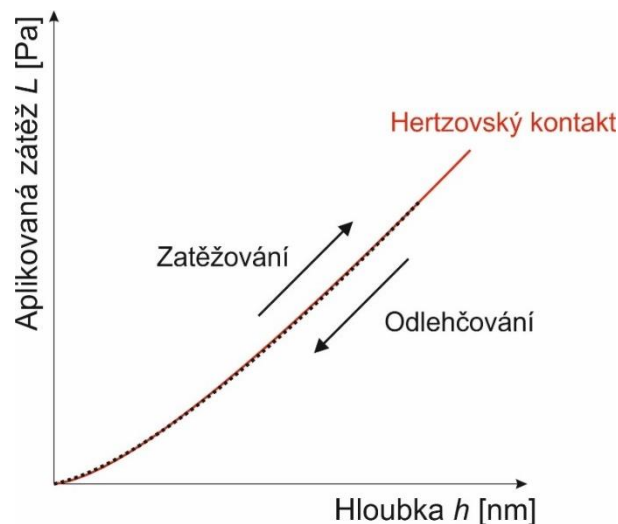
kde E_r představuje redukovaný modul pružnosti interagujících těles a je dán vztahem:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (14)$$

kde E , E_i , ν a ν_i jsou elastické moduly a Poissonova čísla [4] vzorku, respektive indentoru. Vzhledem ke skutečnosti, že indentor je ve valné většině případů vyrobený z diamantu, tak číselná hodnota zlomku s jmenovatelem E_i je zanedbatelná oproti druhému zlomku a redukovaný modul pružnosti E_r je dán převážně elastickým modulem zkoumaného vzorku. Pak lze zavést $E_r = E$. Pomocí poloměru kontaktu a lze vyjádřit právě střední kontaktní tlak p_m dosazením do vztahu:

$$p_m = \frac{L}{\pi a^2} = \left[\frac{4 E_r}{3 \pi} \right] \frac{a}{r}. \quad (15)$$

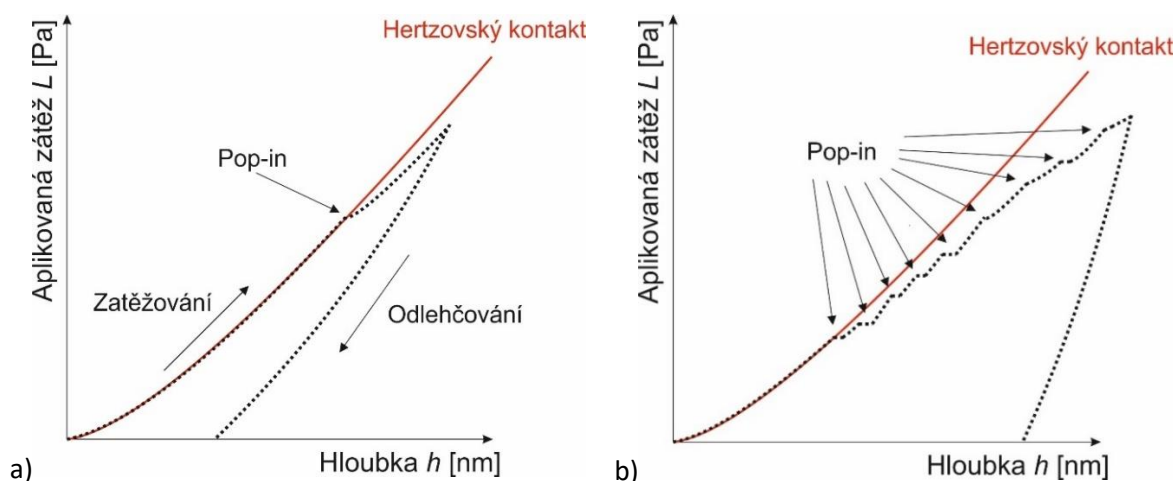
Výraz v závorce je pro plně elastické materiály konstantní, a tudíž bude střední kontaktní tlak p_m a samotná vznikající deformace lineárně úměrná aplikované zátěži L , přičemž sklon takovéto závislosti je úměrný E_r [34, 75, 76]. Pro neelastické materiály má průběh jiný nelineární charakter [4].



Obrázek 2: Graf indentační zkoušky plně elastického vzorku a porovnání s Hertzovým průběhem

Ve chvíli, kdy neplatí podmínka $r \gg a$, tak se pyramidový tvar indentoru stává dominantní geometrickou strukturou reziduálního vtisku. Vznikající deformace v tuto chvíli již není plně elastického charakteru, ale zahrnuje v sobě i velký podíl plastického charakteru. Tato skutečnost je zřejmá, neboť ve vzorku nevratně vzniká otisk indentoru. V nejranějších chvílích kontaktu indentoru a vzorku lze poměrně lehce, díky jeho otupení, aproximovat indentor jako sférický a nadefinovat jeho geometrii výše uvedeným rozvojem. S těmito skutečnostmi a znalostí Hertzovi formule lze predikovat elastickou odezvu materiálu. Oblast přechodu od elastické do plastické oblasti je možné nominálně identifikovat podle prvního bodu, ve kterém se naměřená

experimentální data odchyľují od teoretické elastické křivky. U velkého množství materiálů bylo experimentálně určeno, že překročení meze pružnosti je reprezentováno nespojitostí zatěžovací oblasti v naměřené L - h křivce [85-87]. Tato událost je někdy označována jako „pop-in event“. U takového nespojitosti indenter skokově zvýší penetrační hloubku h bez zvýšení aplikované zátěže L a lze ji fyzikálně interpretovat jako hromadný pohyb dislokací kumulovaných v atomové struktuře následovaný skluzem atomových rovin. Pop-in efektů může po překročení meze kluzu následovat ještě velké množství, přičemž jejich původ může dále souviset s pohybem atomových dislokací [76] nebo i s fázovými přechody nastávajících během procesu testování [88, 89].



Obrázek 3: a) graf indentační zkoušky elasto-plastického vzorku spolu s vyznačeným pop-in efektem; b) graf průběhu indentační zkoušky elasto-plastického vzorku s velkým množstvím pop-in efektů

5.2. Maximální zátěž

Při navyšování aplikované zátěže L je nejprve překonána podmínka $r \gg a$, za jejíž platností trojúhelníková geometrie Berkovičova indentoru dominuje minoritní sférické geometrii samotného hrotu. Následuje překonání meze kluzu a přechod od elastické k plastické deformaci, která se projevuje vznikajícím reziduálním vtiskem trojúhelníkového třístěnného tvaru. Aplikovaná zátěž L je dále zvyšována až na maximální úroveň $L_{\max}$, která je dopředu zvolena tak, aby při ní bylo dosaženo plně vyvinuté plastické zóny.

Po dosažení maximální zátěže $L_{\max}$ se obvykle volí určitý časový interval Δt_1 , po jehož dobu jsou zkoumány creepové vlastnosti materiálu [76]. V této fázi se tečení obvykle projevuje nárůstem dosažené hloubky $h_{\max}$. Creep ve vzorku nastává v důsledku aplikace vysoké zátěže $L_{\max}$ a dochází při něm k pohybu základních buněk materiálu [4]. U některých materiálů se mohou efekty tečení pomalu vytrácet, zatímco u jiných se mohou zvyšovat, dokud je vzorek zátěži vystaven. Velikost creepu může také záviset na rychlosti, s jakou je zátěž na vzorek aplikována. U materiálů s významnou mírou tečení může být někdy nemožné provést nano-indentaci test obvyklým způsobem a místo toho může být vyžadován viskoelastický test tečení [75].

5.3. Odlehčování

Po dosažení maximální zátěže $L_{\max}$ a po uplynutí nastaveného časového intervalu Δt_1 je zaznamenána výsledná hloubka průniku $h_{\max}$ a aplikovaná zátěž $L_{\max}$ je pomalu snižována. Během snižování zátěže L obvykle dochází k určitému stupni elastické rekonvalescence materiálu okolo vzniklého vtisku, protože elasticky namáhaný materiál vně plastické zóny se po snížení zátěže L opět uvolňuje a pokouší se obnovit svůj původní tvar. Tuto skutečnost lze podložit znalostí Hertzova zákona, který říká, že elastická deformace je úměrná aplikované zátěži. Tomuto „defektu“ lze bránit předpokladem, že materiál po dosažení plně vyvinuté plastické zóny lze považovat

za „mrtvý“ a jeho případné další „pohyby“ nebrat v úvahu. Na $L-h$ křivce je elastické zotavení reprezentováno snížením hloubky vtisku se zároveň klesající hodnotou zátěže L . Pro plně elastický kontakt je odlehčovací část $L-h$ křivky totožná se zatěžovací částí křivky (i tato skutečnost plyne z Hertzova zákona). U elasticko-plastického kontaktu je odlehčovací křivka odlišná od zatěžovací křivky a plocha, kterou obě křivky svírají, představuje ztrátu energie (např. teplotní ztráta), kterou systém ztratil při plastické deformaci [4, 71]. Během odlehčovací části je obvykle zvolen další časový interval Δt_2 , během kterého je aplikována velmi malá konstantní zátěž, při které je zkoumán termální drift materiálu. Obdobně jako u creepu, je projev termálního driftu detekovatelný díky změně aktuální hloubky h beze změny aplikované zátěže L . V případě termálního driftu se ovšem může dosažená hloubka h snižovat i zvyšovat. Tepelný drift obvykle není způsoben fluktuacemi detekovaných elektronických signálů (i když k tomu může dojít [59]), ale je obvykle způsoben změnou rozměru kontaktní plochy A_c mezi indentorem a vzorkem z důvodu tepelného roztahování nebo smršťování následkem teplotních změn. Termální drift lze obvykle minimalizovat tepelným izolováním celého experimentálního zařízení nebo ustanovením dokonalé tepelné rovnováhy indentoru, vzorku i okolí. Tato možnost je časově náročná ale v moderních nanoindentacích přístrojích dosažitelná a zásadní pro získání kvalitních výsledků. Creep i termální drift jsou důležitými údaji při vyhodnocování, neboť poskytují informace o časově závislém deformačním chování materiálu [4, 31, 75, 76].

Při samotném vyhodnocování experimentálních dat se předpokládá, že materiál je při odlehčování plně elastického charakteru. To znamená, že i po dosažení plně vyvinuté plastické zóny se materiál během odlehčování chová dále jako „inertní“ a deformace vznikající během odlehčování jsou pouze elastické. Předpokládá se, že nedochází k žádné „reverzní plasticitě“ (tzn. nedochází k plastické deformaci během odlehčovací části cyklu). Právě experimentální data nasbíraná během odlehčovací části představují nejdůležitější datovou sadu, ze které je následně provedeno kvalitativní vyhodnocení testovaného vzorku. Při vyhodnocení se obvykle kontaktní rovnice pro skutečnou pyramidovou geometrii indentoru matematicky převedou na kontaktní rovnice pro indentor tvaru pravidelného kužele (v této části cyklu již plně dominuje pyramidový tvar indentoru nad minoritním sférickým tvarem hrotu). Je nutné najít takový poloviční vrcholový úhel α kužele, který zajišťuje poměr styčné plochy A_c k vzniklé hloubce h , ekvivalentní poměru vzniklému při použití pyramidového indentoru s polovičním vrcholovým úhlem θ . Tento úhel lze snadno vypočítat z geometrické podobnosti, kde rovnice pro styčnou plochu Berkovičova indentoru s polovičním vrcholovým úhlem θ nabývá tvaru:

$$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad (16)$$

a obdobně rovnice pro styčnou plochu kužele s polovičním vrcholovým úhlem α :

$$A_c = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha, \quad (17)$$

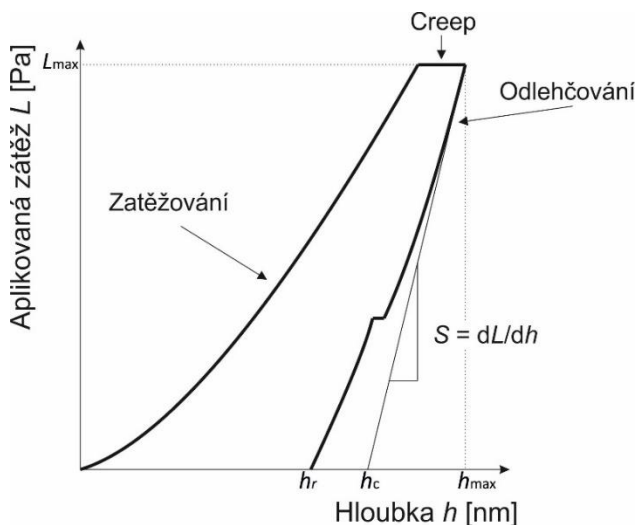
kde v obou případech h_c představuje kontaktní hloubku neboli výšku od koncového bodu (špičky) ke skutečnému počátku vtisku, tzn. na okraj možných defektů jako jsou pile-up a sink-in. V případě zcela nového ideálního Berkovičova indentoru rovnice (16) nabývá hodnoty $A_c = 24,56h_c^2$, což je hodnota nultého rozvojového koeficientu $C_1 h_c^2$ ve výrazu pro rozvoj (12) skutečného tvaru Berkovičova indentoru. Číselné vyjádření podílu zastoupení možných vzniklých defektů, nebo-li „hloubku sink-in efektu“ h_s lze vyjádřit pomocí vztahu:

$$h_s = \epsilon \frac{L_{max}}{S}, \quad (18)$$

kde ϵ je konstanta závislá na geometrii použitého indentoru a jejíž hodnota je přibližně 0,75 [42, 43, 45, 75]. Číslo S je rovno derivaci odlehčovací křivky v libovolném bodě a nazývá se kontaktní tuhost [42]. Kontaktní tuhost S může být ve spojení s vypočtenou kontaktní plochou A_c použita pro určení redukovaného modulu pružnosti E_r systému. Kontaktní tuhost je dána výrazem:

$$S = \frac{dL}{dh} \quad (19)$$

a většinou se určuje v horních částech odlehčovací křivky, neboť v této oblasti má odlehčovací křivka nejvíce lineárních charakter viz. níže.



Obrázek 4: Derivace L - h křivky v lineární části odlehčovací fáze

Je-li kontakt indentoru a vzorku aproximován osově souměrným kuželem, může být tento kontakt vyjádřen vztahem:

$$L = \left(\frac{2E_r}{\pi} \tan \alpha \right) h^2. \quad (20)$$

Lze pozorovat, že aplikovaná zátěž L je úměrná druhé mocnině aktuální hloubky h indentoru. Provedené experimenty potvrdily, že při splnění výše uvedených podmínek na absolutní elasticitu vzorku během odlehčovací části cyklu lze počáteční oblast odlehčovací křivky již plně aproximovat lineární funkcí a výraz (20) přepsat do tvaru lineární rovnice:

$$L = 2aE_r h, \quad (21)$$

ve kterém a představuje poloměr kontaktu indentoru a vzorku. Tento poloměr je ekvivalentní poloměru indentoru, který je po splnění podmínek elasticity převeden ze symetrického kužele na osově symetrický válec [43, 45, 75]. Tento krok dále napomáhá a zjednodušuje proces fitování a vyhodnocení naměřených dat. Dále pro kontaktní výšku h_c platí výraz:

$$h_c = h_{max} - h_s. \quad (22)$$

Experimentální měření a následná konečná elementární analýza⁴ ukazují, že výraz (22) musí být opraven o korekční faktor β , jehož hodnota se pohybuje na intervalu od 1,05 až do 1,9 [75]. Je nutné zmínit, že takovýto výraz (22) je kvalitativně v pořádku jen pro případ sink-in efektu, ovšem v případě pile-up efektu naprosto selhává [42, 75]. Opravám v případě pile-up efektu se přesněji věnují exaktní studie [45].

Pro výpočet kontaktní výšky h_c je potřeba znát kontaktní tuhost S při maximální aplikované zátěži L_{max} . Tento krok se provádí fitováním dat odlehčovací části křivky pomocí rovnice (21) a následnou derivací dle hloubky h získaného předpisu. Získaná derivace dL/dh je definicí kontaktní tuhosti S . Je ovšem nutné postupovat opatrně, neboť u všech materiálů nemůže být kvadratický vývoj (20) aproximován lineárním (21). Tento problém vykazují materiály s poměrně velkou mírou elastické rekonvalescence jejichž počátek odlehčovací křivky stále vykazuje

⁴ Elementární analýzu malo-objemových vzorků lze získat detekcí charakteristického RTG záření emitovaného vnitřními elektrony [elementární analýza]

nelineární charakter. Tyto případy je možné popsat pomocí předpisu (22), ale přesnějších výsledků je dosaženo aproximací kvadratického vývoje vývojem mocninným. Fitovací předpis poté získává tvar:

$$L = B(h - h_f)^m, \quad (23)$$

kde m je mocninný index, B je konstanta a h_f je hloubka finálního reziduálního vtisku vzniklého v povrchu vzorku. Problémem je skutečnost, že téměř všechny veličiny v předpisu (23) jsou prozatím neznámé. Ty se získávají výpočtovou iterační metodou neboli fitem. Dochází zde k prvotnímu odhadu neznámých členů a následnému vypočtení nejvhodnějších výsledků metodou nejmenších čtverců [75]. Exaktní studie [43, 45] udávají hodnotu mocninného indexu m v rozmezí od 1,1 do 1,8 v závislosti na materiálu zkoumaného vzorku. Důvod, proč mocninný index m nikdy nedosáhne hodnoty $m = 2$ jako v rovnici (20) se přisuzuje nepravidelnosti finálního reziduálního vtisku. Dodnes se předpokládalo, že po vyjmutí indentoru dojde k rovnoměrné elastické rekonvalescenci a stěny jsou na konci cyklu stejně rovné. Pečlivé měření pomocí AFM ovšem ukazuje, že strany reziduálního vtisku bývají po elastickém zotavení mírně zakřivené směrem ven z vtisku, což vede k finální nerovnoměrnosti a odchylce od ideálního modelu popsaném předpisem (23) [75, 90].

5.4. Korekce

Při vyhodnocování instrumentálních dat získaných při nanoindentační zkoušce je třeba zohlednit různé zdroje možných vznikajících chyb předtím, než dojde k tabelaci výsledků. Mezi nejběžnější zdroje chyb, které je třeba korigovat patří: počáteční penetrace, mechanická poddajnost samotného indentoru a chyba tvarové funkce indentoru. Mezi další možné problémy, které je nutné kontrolovat, patří nejrozličnější materiálové abnormality jako je hromadění materiálu okolo reziduálního vtisku a efekty spojené s velikostí vtisku. Nicméně korekce nastíněných problémů mají složitější charakter.

Mezi nejzávažnější problémy patří určení počátečního kontaktu indentoru a vzorku [91]. Klasická nanoindentační aparatura je přednastavena tak, aby sledovala určitý parametr, jehož konečný práh je nastaven softwarově či operátorem. Po dosažení této přednastavené prahové hodnoty je indentační hloubka h nastavena na nulu ($h = 0$). Nulový bod hloubky h je ovšem výrazně ovlivněn tuhostí materiálu, drsností a znečištěním jeho povrchu i případnými povrchovými silami a samozřejmě i samotnou volbou prahové hodnoty sledovaného parametru.

Jedna z metod, která se snaží korigovat chybu pozice počátečního kontaktu je založena na sledování hodnoty kontaktní síly [75]. Jakmile je dosaženo prahové hodnoty kontaktní síly, je indentační hloubka nastavena na nulu. Následně pokračuje celý indentační cyklus, po jehož dokončení je $L-h$ křivka přizpůsobena naměřeným datům a extrapolována zpět na nulovou sílu. Tento krok umožňuje získat míru počáteční hloubky h_i , která je následně přičtena ke všem hodnotám hloubky h naměřených indentorem. Taková počáteční korekce má za následek posunutí $L-h$ křivky podél osy x (ve většině případech směrem doprava). Korigovaná hodnota hloubky je poté dána předpisem:

$$h' = h + h_i \quad (24)$$

kde h' je korigovaná hodnota hloubky průniku a h je indentační hloubka zaznamenaná přístrojem [75]. Hodnota počáteční korekce indentační hloubky závisí na velikosti maximálního zatížení $L_{\max}$ působícího na indentor vzhledem k velikosti počáteční kontaktní síly. Nejnížší síla, kterou lze detekovat nebo nastavit v typickém nanoindentoru je v řádu 2–5 μN . Typicky je počáteční penetrace několik nanometrů. Pro typické maximální zatížení $L_{\max}$ nad 10 mN ve středně tvrdém a tuhém materiálu způsobí počáteční korekce penetrace několik procent rozdílu od vypočtených hodnot E a H [75, 92]. Další metody spočívají v nafitování prvních dosažených nanometrů indentační hloubky mocninným rozvojem nebo polynomem druhého řádu a následnou extrapolací [93, 94].

Mechanickou poddajnost indentační aparatury lze chápat jako prohnutí nosného rámu indentoru po aplikování indentační zátěže L vlivem odporu, který zkoumaný vzorek klade. Takovéto vychýlení snižuje při zátěži L aktuální indentační hloubku h , a je proto nutné jej odečíst od všech naměřených hodnot hloubky h . Průhyb je ve většině případech lineárně úměrný aplikované zátěži L a má podobu součinu zátěže a známé poddajnosti přístroje C_f (tato hodnota je tabelována výrobcem). Výsledná opravená hodnota indentační hloubky má tvar:

$$h' = h - LC_f. \quad (25)$$

Takováto korekce má za následek posunutí L - h křivky doleva podél osy x a má „negační efekt“ ke korekci počátečního kontaktu. Pokud by obě chyby byly vyjádřeny v jednom výrazu, nabyl by tvaru:

$$h' = h + h_i - LC_f, \quad (26)$$

kde korekce na počáteční kontakt indentoru a vzorku h_i musí být přičtena jako první [75].

Popsaná tvarová funkce indentoru A_{PML} je funkce nebo tabulka hodnot, která poskytuje nejlepší odhad kontaktní plochy A_c jako funkce kontaktní hloubky h_c pro použitý indentor. Jak již bylo zmíněno dříve, samotné indentory jsou obvykle vyráběny s extrémně vysokou precizností a přesností s ohledem na čelní úhly hrotu. Ovšem ideální geometrie v blízkosti samotného hrotu prozatím nelze dosáhnout a je tak popsána aproximativním rozvojem (12), kde fitovací konstanty C_n zohledňují zaoblení hrotu a další odchylky od ideálního tvaru, které se určují indentováním materiálu se známými vlastnostmi. Nicméně i v těchto korekčních nasbíraných datech bude vystupovat určitý rozptyl, který je pozorovatelný zejména (a očekávaně) na spodním konci rozsahu aplikovaného zatížení L_{min} . Tento rozptyl vzniká z chyb samotného měřicího přístroje, drsnosti povrchu vzorku a nepravidelností v geometrii indentoru. Mezi nejlepší metody korekce takového rozptylu patří vyhlazení nasbíraných dat pomocí klouzavého průměru, který zachová veškeré malé až středně velké odchylky ve tvaru indentoru a zároveň vyhladí nepravidelnosti malého délkového měřítka z drsnosti povrchu standardního referenčního vzorku [75].

6. KERAMIKA

Dávno v lidské historii kdosi přišel s objevem, že vytvarováním mokré hlíny a jejím následným vysušením lze získat poměrně kvalitní výrobky všeho druhu a použití. Tento objev se ve velké míře ujal v oblastech výroby skladovacích nádob, nádobí a uměleckých děl, pro které se osvědčil díky své jednoduchosti a efektivitě. Další oblasti lidských technologií se použití keramiky dlouhou dobu vyhýbaly, neboť je všeobecně známo, že keramika je materiál velmi křehký. Změna přišla až na konci devatenáctého století s nástupem moderních materiálových zkoušek, díky kterým bylo zjištěno, že keramika disponuje rozsáhlou škálou vlastností. Bylo dokázáno, že keramika vykazuje stabilní fyzikální a chemické vlastnosti jakožto i vysokou tvrdost, skvělé izolační účinky, teplotní stabilitu a povrchovou odolnost vůči vnějším vlivům (oxidace, vystavení všem druhům záření, ...). I díky neustále se zvyšujícím cenám kovů se keramika začala jevit jako plnohodnotná a levnější náhrada kovových materiálů, která má v současném i budoucím průmyslovém užití velký potenciál.

První pokusy o definici keramiky uvádí, že keramika je odvětví umění a vědy zabývající se návrhem, tvorbou a užíváním systémů pevných látek, které jsou z větší části tvořeny anorganickými a nekovovými částicemi [95, 96]. Na základě této definice lze tvrdit, že oxidy, nitridy, karbidy a silicidy téměř všech kovů a polokovů jsou keramiky, neboť se vždy jedná o sloučeninu majoritního nekovového prvku a minoritního kovového atomu. Jinými slovy, zmíněné chápání říká, že prakticky všechny materiály, které nejsou kovy, polovodiče či polymery jsou ve své podstatě keramiky [95]. Kvůli takovéto myšlenkové chybě, podobné případu definice tvrdosti, byla výše zmíněná definice rozšířena o podmínku, která nepřipouští křemíkové skupiny a specifikuje proces keramické výroby. Publikace [95] dále keramiku uvažuje jako: „*pevnotlakové systémy formovány po aplikaci vysoké teploty (někdy i tlaku), tvořené alespoň dvěma prvky, přičemž jeden z nich není ani kov ani polokov a zbylé prvky nejsou nijak omezeny.*“

Mikrostruktura keramiky ve své finální podobě nabývá krystalické podoby. Dílčí krystaly (long-range uspořádání) tvoří objekty nazývané *zrna*. Jednotlivá krystalová zrna jsou od sebe jasně oddělena hranicemi a jsou opticky rozlišitelná. Tradiční keramika (hrnčířství, sochařství, ...) pracuje s extrémně porézní mikrostrukturou, která je pro historická odvětví typická. Porézní struktura je ovšem při moderním pojetí a potenciálním použití keramiky dost často nežádoucí a musí se ošetřovat. Historicky se tento problém řešil tzv. glazováním, kdy na porézní povrch byla nanесena příslušná (většinou barevná) tenká vrstva, která se následným žiháním spekla a vytvořila sklovitý ochranný povlak. V případě moderního použití je nanášení dalších ochranných vrstev na keramickou vrstvu nepřijatelné, neboť ony keramické vrstvy často tvoří povrchovou ochrannou tenkou vrstvu. Problém odstranění poréznosti keramické struktury je dnes aktuální téma [4, 95].

Keramika je i tak doposud poměrně neprobádaná skupina v oblasti moderních materiálů, která ovšem nabízí široký potenciál. Existují zatím nikdy nesyntetizované systémy, které jsou ale teoreticky popsány na základě fyziky pevných látek a chemie vykazující fascinující chování. Některé již získané a charakterizované systémy (např. Ti_3SiC_2) vykazují chování, které je kombinací nejlepších vlastností kovů a keramiky. Od kovů přejímají vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, vykazují výbornou tepelnou stabilitu a plastický charakter při vyšších teplotách. Z keramiky přejímají vysokou tuhost a tvrdost. Přesto si stále zachovávají poměrně snadnou opracovatelnost běžnými nástroji. Jiné systémy skvěle odolávají creepové deformaci a povrchové oxidaci (Ti_2AlC) [4, 95, 96].

7. Polymer Derived Ceramics

PDC (Polymer Derived Ceramics) jsou dále nedopovratelné keramické materiály, které vykazují vysokou odolnost vůči oxidaci a tečení až do velmi vysokých teplot. Nejznámější skupiny PDC představují binární molekulové systémy jako Si_3N_4 , SiC, BN a AlN, terciální systémy SiCN, SiCO a BCN a také kvartální molekulové systémy SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN a SiAlCO. V posledních letech bylo také popsáno několik pentanárních systémů PDC [97].

Tradiční způsob přípravy moderní keramiky zahrnuje výrobu pomocí práškové technologie, která ovšem vyžaduje přítomnost různých slinovacích přísad, a tedy výrazně omezuje možné technické aplikace. V případě metody PDC, vycházející z prekeramických polymerních prekurzorů, je repertoár technických aplikací pestřejší. Polymerní prekurzory představují anorganické či organokovové systémy, které výsledné keramice poskytují předem zvolené chemické složení a úzce definovanou nanostrukturu organizaci. Toto pravidelné uspořádání je následkem tepelného zpracování (procesy vytvrzování a pyrolýzy) v řízené atmosféře. PDC umožňuje vyrábět keramická vlákna, vrstvy nebo kompozitní materiály, které jsou pomocí „jednoduché“ práškové technologie takřka nezískatelné. V zásadě mohou být prekeramické polymery zpracovány nebo tvarovány pomocí konvenčně zavedených technik tvorby polymerů jako je polymerní infiltrační pyrolýza (PIP) [98], injekční vstřikování, potahování z rozpouštědla, extruze nebo přetlačování pryskyřice (RTM).

Po vytvoření mohou být předměty vyrobené z prekeramických polymerů přetransformovány na keramiku zahřátím na dostatečně vysoké teploty, které dovolují prvkům obsažených v polymerní struktuře konsolidovat na keramiku. Od prekurzoru odvozená kovalentní keramika obecně vykazuje výrazné zlepšení termomechanických vlastností s ohledem na tečení a oxidaci, krystalizaci a separaci fází až do 1500 °C a někdy i vyšších teplot. Nedávné výzkumy [97] ukázaly, že v některých speciálních případech (zejména u keramiky SiCN obsahující přidané atomy boru) může vysokoteplotní stabilita ve smyslu odolnosti vůči chemickému rozkladu dosáhnout hodnoty až 2200 °C. Relativně nízká teplota syntézy, která se pohybuje okolo 1100 °C až 1300 °C má za následek nižší energetickou spotřebu během výrobního procesu. Tato skutečnost je velmi zajímavá ve srovnání s klasickou technologií zpracování keramického prášku, která pro spékání kovalentního Si_3N_4 a systémů na bázi SiC vyžaduje transformační teploty v rozsahu 1700 °C až 2000 °C. Navíc binární Si_3N_4 a SiC nemohou rozpouštět a vytěšňovat uhlík nebo dusík, respektive nejsou schopny dát vzniku terciálních kompozic SiCN. Podobně SiO_2 a SiC nejsou schopny rozpouštět a vyvazovat uhlík nebo kyslík za účelem výstavby SiCO keramických systémů. Dosud lze terciální varianty SiCN a SiCO syntetizovat pouze pomocí molekulárního přístupu. Kvůli tomuto profilu vlastností byly PDC v posledních několika letech pečlivě studovány se záměrem využití jako strukturální keramiky pro vysokoteplotní aplikace. Bylo například zjištěno, že keramika z karbonitridu křemíku odvozeného z polymeru SiCN vykazuje odolnost proti tečení pod tlakem a oxidaci dokonce i při teplotách mezi 1000 °C a 1500 °C [99, 100].

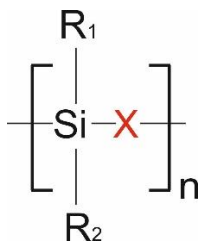
Díky svým fyzikálně-chemickým a vlastnostem, jakož i schopnosti tvarovat se pomocí široké škály metod zpracování, našly PDC uplatnění v několika klíčových oblastech, jako jsou informační technologie, doprava, obrana, energetika a také environmentální systémy a biomedicína [97].

7.1. Prekurzory B a Si báze

Molekulární struktura a typ samotného prekeramického polymeru ovlivňují nejen složení, počet fází a jejich distribuci ale i mikrostrukturu z nich vyrobené finální keramiky. Z makroskopického hlediska tedy lze chemické a fyzikální vlastnosti PDC výrazně měnit a upravovat pomocí návrhu molekulárního prekurzoru. Syntéza prekeramických polymerů je proto jedním z klíčových problémů v oblasti PDC [97]. Prekurzory lze vystavět na celé řadě chemických prvků, z čehož se největší popularity dostává borovým a křemíkovým bázím. V případě přípravy prekurzorů s borovou bází se mezi nejvíce prozkoumané oblasti řadí výroba za pomoci borazinu

($H_3B_3N_3H_3$), *B*-chloroborazinu ($(Cl_{3-x}R_x)B_3N_3R'_3$), tris(alkylamino)boranů ($B(NHR)_3$) a dekaboranů ($B_{10}H_{14}$). Tyto prekurzory jsou schopny během výrobního in situ procesu vyvázat nitridy boru (BN) a jemu podobné molekuly, které lze později přetransformovat na keramiku [101].

Rozšířenější, než borová báze je báze založená na křemíku. Tato skutečnost je způsobena silnou chemickou vazbou mezi křemíkem a uhlíkem, která v polymeru zároveň zabraňuje odpařování uhlíku. Během tepelného zpracování má uhlík tendenci se vypařovat ve formě malých uhlovodíkových molekul, což by vedlo k degradaci polymeru. Zjednodušený vzorec pro organosilikonové polymery je uveden na obrázku 5.



Obrázek 5: Zjednodušený vzorec organosilikonových polymerů

Ze vzorce na obrázku 5 lze vidět, že je možné jej rozdělit na tři části: centrální křemíkový atom Si, skupinu hlavního řetězce (X) a vedlejších funkčních skupin R_1 a R_2 . Variací skupiny (X) se získávají různé polymerní třídy, z nichž jsou nejběžnější případy $(X)=Si$ poly(organosilany), $(X)=CH_2$ poly(organokarbosilany), $(X)=O$ poly(organosiloxany), $(X)=NH$ poly(organosilazany) a $(X)=[N=C=N]$ poly(organosilylkarbodiimidy). Vedlejší funkční skupiny R_1 a R_2 jsou obvykle vodíkové, alifatické nebo aromaticko-organické povahy. Jejich změnami lze upravovat chemickou stabilitu polymeru jakožto i jeho fyzikálně-chemické vlastnosti [97, 101].

Specifická vlastnost prekeramických prekurzorů je jejich schopnost nabývat polymerní, tj. kapalné povahy při teplotě, během níž jsou formovány do finálních celků. Z tohoto důvodu mohou být podrobeny velkému množství různých tvarovacích a modifikačních metod, které jsou na polymery aplikovatelné snadněji než na keramické prášky či pasty. Jelikož lze prekeramické polymery bez větších komplikací deponovat a následně sušit, mají tyto metody důležité technologické výhody oproti jiným molekulárním prekurzorům, např. absence delších časových intervalů pro gelování a zasychání, nevyžadují hořlavá rozpouštědla a jejich roztoky jsou stabilní v čase. Díky tomu nevyžadují žádné specializované manipulační postupy. Zároveň sol–gel prekurzory, používané k výrobě keramiky na bázi SiOC, jsou vhodné pro použití v technologiích tváření kapalin, k výrobě tenkých vrstev, vláken, aerogelů, impregnaci různých matric a mohou být plněny s plnivem k získání vícesložkové keramiky [97].

7.2. PDC proces

Kromě samotného návrhu prekeramického polymeru je dalším zásadním krokem při výrobě keramických vrstev tepelné zpracování. Specifickým požadavkem je to, že po návrhu a vytvarování musí být celek přetransformován na termoset⁵ schopný udržet si svoji strukturu a vlastnosti během keramizace. První fázi během procesu tepelného zpracování představuje tzv. „crosslinking“ neboli „zesíťování“. Jedná se o fázi, kdy po začlenění vhodných funkčních skupin R_1 a R_2 (např. Si–H, Si–OH nebo Si-vinyllových skupin) prostřednictvím adice nebo kondenzace dochází, v návaznosti vystavení vzorku zvýšené teplotě (od 50 °C do 200 °C), k odpaření látek těkavé povahy ze struktury polymeru. Popsaným způsobem dochází k aktivizaci dosud pasivovaného konce zbylých molekul. Výsledkem je vzájemné molekulární propojení pomocí aktivovaných konců a následnému řetězení do dlouhých polymerů. Po skočení této fáze materiál dosáhne stavu polymeru, tzv. „green body“. Teplotu crosslinkingu lze snížit zavedením vhodných katalyzátorů. Použití katalyzátorů zároveň zabraňuje odpařování oligomerů a následnému tvoření bublin, které by jinak narušovaly homogenitu vznikající struktury. Samotný rozsah crosslinkingu silně ovlivňuje reologické vlastnosti prekeramického polymeru, a tedy i vlastnosti finální keramiky a je nutné tento krok řádně kontrolovat.

Po crosslinkingu obvykle následuje fáze vytvrzování. Ta může proběhnout pomocí pyrolýzy, metodou oxidačního vytvrzování či fotolytickou metodou. Během pyrolýzy je vzorek žíhaný za zvýšených teplot v rozmezí 600 °C až 1100 °C. Tím dochází k dalšímu odpaření a úniku volatilních i nově vzniklých složek. Probíhají strukturní přeměny, kdy po dosažení horní oblasti teplotního rozsahu dochází k tvorbě nanokrystalů a postupné krystalizace amorfního materiálu. Vzhledem k nezanedbatelnému obsahu křemíku v původním materiálu dochází obvykle při teplotě okolo 1000 °C k tvorbě SiO_2 objemových i povrchových nanodomén. Růst dílčích povrchových nanodómén následně přechází v jejich vícenásobnému spojení do formy tenké pasivační vrstvy, která je odolná proti dalšímu pronikání kyslíku a může nadále zlepšit oxidační odolnost keramiky či zlepšit její povrchové vlastnosti. Oxidačním vytvrzováním lze dosáhnout podobných výsledků, avšak tento proces vede ke značné kontaminaci finální keramiky kyslíkem. Tato skutečnost způsobuje snížení její vysokoteplotní stability. Studie prokázaly, že γ -záření nebo vytvrzování elektronovým paprskem umožňuje koncentraci kyslíku ve výsledné keramice rapidně snížit, ale hloubka průniku typicky omezuje použitelnost této metody na nízkoprofilové komponenty jako jsou vlákna nebo tenké vrstvy. Vytvrzování fotolytickou cestou spočívá v adici vhodné světlocitlivé substance a následnému vystavení UV záření.

7.2.1. Přidání plniv

Během procesu keramizace polymeru dochází k odpařování volatilních složek prekurzoru, z čehož vyplývá, že bude docházet k makroskopickým změnám objemu či zvyšování pórovitosti povrchu. Důsledkem je vznik výrazného pnutí uvnitř vzorku, které vede k defektům jako jsou praskliny nebo póry. Zmíněné defekty následně činí přímou přeměnu prekeramického dílu na homogenní keramiku prakticky nedosažitelnou. V případě deponovaných vrstev hrozí kompletní ztráta soudržnosti či totální delaminace vrstvy od substrátu. Tento jev je umocněn při použití substrátů s odlišným koeficientem tepelné roztažnosti, kdy deponovaná vrstva reaguje na teplotní výkyvy odlišnou mírou tvarové deformace než substrát [97, 103].

Objemové smršťování vrstev lze redukovat zavedením pasivních nebo aktivních plniv do směsi polymerů před jejich zpracováním. Plnidla mohou být různé chemické povahy (polymerní, kovová, keramická) i tvaru (prášky,

⁵ Termosety jsou polymery, ve kterých dochází k fázi zesíťování, která podporuje chemickou vazbu mezi makromolekulárními řetězci a vytváří trojrozměrnou (3D) síť. 102. Fangueiro, R., *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*. 2011: Elsevier Science.

destičky, nanotrubičky, nanovlákná atd.). Hlavním dělením je povaha chování plniv, které mohou být pasivní či aktivní.[97, 103]

Pasivními plnivy se rozumí příměsi (typicky prášky SiC , Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ...), které redukovat míru smršťování tím, že snižují procentuální množství polymeru ve směsi. Po jejich zavedení dochází ke smrštění pouze minoritní části celkové směsi a výsledné defekty jsou menší. Vhodnou kombinací plniv lze dosáhnout kvalitnějších výsledků, neboť některá plniva mají tendenci poskytovat prostředky pro odstranění evaporovaných plynů. Přidané keramické prášky mohou rovněž tvořit většinu objemu finálního dílu, a proto v tomto případě prekeramický polymer působí pouze jako nízkoztrátové pojivo umožňující dosažení vyšších hustot finální keramiky ve srovnání s konvenčními polymerními pojivy. Použití pasivních plniv je motivováno i skutečností, že jejich zavedením do směsi může docházet k výrazným změnám funkčních vlastností (odolnost proti tečení, zvýšení vodivosti, změna magnetických vlastností atd.) keramiky.[97, 103]

Aktivní nebo reaktivní plniva jsou většinou kovové nebo intermetalické částice (např. ZrSi_2 , TiSi_2 , Ti , Al , TiO_2 , ...), která během tepelného zpracování reagují s odpařovanými plyny a následně redukovat smršťování okolní matrice svou samoexpansí. Plniva se během reakce mění na své oxidy a nitridy či další produkty s vyšším specifickým objemem. Výběr vhodného materiálu plniva závisí na mnoha faktorech (aktivační teplota oxidace či nitridace, procentuální stupeň objemového růstu). Aktivní plniva mohou, stejně jako pasivní, být využita za účelem dodání nových funkčních vlastností. Příkladem může být tvorba karbidů přechodných kovů, jako jsou například NbC , Mo_2C nebo WC během procesu pyrolýzy. Ty mají za následek rapidní zvýšení tvrdosti finální keramiky. Pro oba typy plniv je zcela zásadní chemická kompatibilita s použitými prekurzory. V opačném případě hrozí výskyt nežádoucích chemických reakcí, které by mohly vést až ke vzniku parazitních sloučenin. Důraz je též kladen na schopnost homogenní distribuce částic během crosslinkingu a depozice, neboť plniva mají tendenci aglomerovat a usazovat se na spodní část sloučeniny. Je třeba poznamenat, že když je do prekeramického polymeru přidáno velké množství částic plniva, nemusí k fázi zesíťování vůbec dojít. Pevná aditiva často nabízejí dostatečnou strukturní podporu (zvysují viskozitu) polymerní matici. Ta si dále zachovává svůj tvar. Zavedení plniv silně ovlivňuje reologii prekeramického polymeru [97, 103].

7.2.2. Transformace polymeru v keramiku

Po návrhu a vytvarování prekurzoru, případném dodání plniv, fázi crosslinkingu a vytvrzení dochází k transformaci prekeramické části na keramiku. Tuto fázi lze obecně označit jako *polymer to ceramic*. K transformaci lze využít tepelné nebo netepelné procesy. Mezi nejvyužívanější dnes patří pecní pyrolýza, během níž dochází k nepřetržitému odstraňování evaporovaných a přebytkových plynů ze systému pomocí proudícího plynu. Při transformaci prostřednictvím tepelných procesů teploty dosahují rozmezí od $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konverze vede k rozkladu či případné eliminaci organických skupin jako jsou methylové, fenylové, vinylové skupiny a Si-H , Si-OH nebo Si-NH_x skupiny. Následně dochází k prudkému nárůstu hustoty směsi a tvorbě amorfní keramické struktury. Při teplotách v rozmezí $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ začíná proces odskelnění počáteční amorfní sítě, což vede k lokální krystalizaci různých fází. Redistribuce chemické vazby vede k fázové separaci, a nakonec k nukleaci a růstu nanokrystalů. Některé systémy mohou dojít celkové krystalizaci, čehož se využívá při snahách vedoucích k dosažení výhodné nanokrystalické struktury [97, 101, 103].

Transformace polymerů je dále výrazně ovlivněna pracovní atmosférou, ve které je proces prováděn. Jelikož se jedná o tepelnou dekompozici a eliminaci organických sloučenin, hrozí, že z důvodu vysoké teploty mohou úplně nebo částečně dekompozici podlehnout i některé plynné molekuly. Ty se po vyvázání organických komponent ze vznikající keramické struktury mohou do vznikající struktury navázat a zaujmout jejich místo. Proces žhání tedy vede po určité době k nárůstu procentuálního zastoupení plynných molekul ve struktuře [97, 101, 103].

Toto „dopování“ lze provádět řízeně a částečně jej kontrolovat, díky čemu se zlepšují vlastnosti výsledné keramiky. Může se však také jednat o parazitní proces, jehož důsledkem je degradace vlastností. Tato skutečnost závisí na návrhu celého procesu a případném zvolení vhodné atmosféry.

Příkladem mohou být četné výzkumy [103], jenž potvrdily, že tepelná transformace (zpracování okolo 1000 °C) prekurzoru PHPS v dusíkové atmosféře má za následek smrštění pyrolyzovaného systému až o 60 %, kdežto pyrolýzou ve vzdušné atmosféře došlo ke zmenšení objemu pouze o 40 %. Stejná studie udává hmotnostní změnu PHPS pyrolyzovaném ve vzduchové atmosféře až o 30 % větší než u PHPS pyrolyzovaném v dusíkové atmosféře. Příčinou je vyšší rychlost crosslinkingu, která má za následek menší hmotnostní ztrátu. Zároveň začlenění kyslíkových atomů do molekulové struktury vedlo k výrazně vyšší keramické výtěžnosti α^P . Keramickou výtěžnost α^P lze definovat jako poměr hmotností vzniklé keramiky m_2 k poměru výchozí prekurzorové sloučeniny m_1 dle vztahu:

$$\alpha^P = \frac{m_2}{m_1}. \quad (27)$$

Keramická výtěžnost závisí na povaze a kvalitě přípravy prekurzoru a na způsobu transformačního zpracování (pyrolýzní atmosféra, teplota). Udává se minimální výtěžnost α^P , jejímž dosažením lze celý proces považovat za účinný a bezztrátový. Tato výtěžnost odpovídá hodnotě $\alpha^P = 75 \%$. Nebude-li uvedené hranice dosaženo, lze celý proces považovat za ztrátový. Dále lze ze studie [103] vypočítávat rapidní nárůst tvrdosti H a hodnoty Youngova modulu pružnosti E vzorku zpracovaném v dusíkové atmosféře. Hodnoty tvrdosti H keramiky na bázi PHPS jsou vyšší než tvrdost většiny kovů nebo skel, přitom si však zachovávají křehkost. Zároveň ale nedosahují takových hodnot tvrdosti jako jiné vrstvy (krystalické keramiky) deponované pomocí CVD a PVD metod.

7.3. Mechanické vlastnosti objemových materiálů

Studii [104-110] bylo zjištěno, že Youngův modul pružnosti E systémů založených na SiCN či SiCO se nalézá v poměrně širokém intervalu, a to od 57 GPa do 155 GPa. Dosahované hodnoty jsou však výrazně menší než hodnoty modulu pružnosti krystalického SiC nebo Si₃N₄ a poukazují na široce otevřenou síť (nízká úroveň crosslinkingu) PDC struktur. Otevřená struktura způsobuje nižší hustotu, a to v rozsahu od 1,85 g/cm³ do 2,35 g/cm³. Obecně se předpokládá, že modul pružnosti a hustota rostou se zvyšující se teplotou pyrolýzy v důsledku zvýšené konektivity sítě realizované propojováním vodíku přítomného ve zbytkových vazbách C–H a s rostoucím poměrem uhlíku vloženého do sítě oxidu křemičitého prostřednictvím vazeb Si–C [104, 111, 112].

Vickersova tvrdost HV se podle [107, 110, 111] pro SiCO systémy pohybuje v rozmezí od 5 GPa do 9 GPa. Hodnotu tvrdosti lze ale vylepšit zvýšením pyrolýzní teploty nebo množství uhlíkových atomů v strukturální síti [111, 113]. Zvýšení teploty pyrolýzy vede k dehydrogenaci prekeramického systému a k vyšší míře crosslinkingu, což vede k nižšímu příspěvku objemového zhuštění a vyššímu příspěvku smykové deformace. Obdobné chování lze pozorovat u materiálů v systémech Si–C–N [108] a systému Si(O)C [112], kde Vickersova tvrdost dosahuje hodnot 8 GPa až 15 GPa [104-106, 108]. Tyto prekeramické systémy dosahují vyšší míry crosslinkingu a jejich strukturální síť je více uzavřená, než mají systémy SiCNs a SiCOs. Zvýšení teploty pyrolýzy v systémech SiCO a SiCN vede k dehydrogenaci prekeramického systému k více propojené síti, což zase vede k nižšímu příspěvku objemového zhuštění a vyššímu příspěvku smykové deformace. Významné zvýšení tvrdosti materiálů SiCN bylo zjištěno při zvyšujícím se vtiskovém zatížení L během indentační zkoušky. Toto chování deformačního zpevnění bylo vysvětleno tak, že progresivní plastická deformace při rostoucím zatížení L působí „zhušťování“ a kumulaci indentorem stlačeného materiálu. Důsledkem je odpor deformovaného materiálu vůči dalšímu stlačení.

PDC na bázi křemíku vykazují pozoruhodnou odolnost proti tečení. Creep je velmi omezený až do 1300 °C a 1550 °C pro Si–O–C a Si–(B)–C–N systémy. Viskozita amorfních PDC je vlastnost, která činí tyto materiály pozoruhodně odlišnými od jakékoli jiné dosud známé keramiky.

Problematická je u PDC jejich výrazná křehkost, která znemožňuje jejich využití pro mechanicky silně namáhavé procesy. Jejich prostřednictvím lze ovšem dosáhnout výrazného zlepšení materiálových vlastností měkkých kovových substrátů (nerezová ocel) vytvořením tenké ochranné vrstvy odolné proti korozi [103]. Jednou z potenciálně úspěšných oblastí pro aplikaci prekeramických polymerů jsou tedy nízkorozměrné ochranné vrstvy [97].

7.4. PDC vrstvy

Běžně jsou pokročilé ochranné vrstvy vystavěny opakovanému mechanickému namáhání, a to i v oxidačních či jinak chemicky působících atmosférách a při výrazně zvýšených teplotách. Musí proto vykazovat vysokou tvrdost a dostatečnou míru houževnatosti umožňující vrstvě elastickou či plastickou deformaci bez výraznějšího poškození či dokonce kritického selhání. Toto je v kombinaci s vysokou chemickou odolností a stabilitou vnitřní struktury za zvýšených teplot požadavek, který splňuje jen málo skupin materiálů, přičemž jedním z materiálů, který splňuje všechny uvedené podmínky jsou právě pokročilé keramické vrstvy [33]. Pro PDC vrstvy, jakožto objekty, které mají omezený jeden ze tří rozměrů platí úplně stejné skutečnosti, které byly již uvedeny při popisu objemových PDC materiálů.

K výrobě vrstev na keramické bázi lze využít jak lakýrnícké metody, tak metody depozice z plynné fáze (CVD, PVD). Mezi nejpoužívanější lakýrnícké přístupy patří spin-coatin [114] a dip-coating [115]. Všechny tyto metody lze sjednotit pod označení „sol-gel metody“. Tyto metody jsou schopné depozice vrstev s tloušťkami v rozmezí od stovek nanometrů po desetiny milimetrů. Rozhodující je především viskozita prekurzorů, která je redukována s pomocí organických dopačnických solventů (toluen, aceton, hexan). Pro výrobu nejtenčích vrstev v řádu stovek nanometrů deponovaných na malé substráty se jako nejvhodnější jeví spin-coating [12]. Tloušťka vrstev je při spin-coatingu závislá na řadě parametrů, jako je smáčivost substrátu prekurzorem, viskozita prekurzoru a rychlost rotace [116, 117]. Tloušťka výsledných deponovaných vrstev lze v praxi při spin-coating redukovat zvýšením otáček nebo výrazným snížením viskozity prekurzoru.

7.4.1. Mechanické vlastnosti tenkovrstvých systémů

Moderní keramické tenké vrstvy se častěji než na bázi boru, vystavují spíše na křemíkové bázi. Jako vhodný typ prekurzoru se osvědčily polymery s hlavním řetězcem Si-O, tudíž pro hlavní třídu (X) platí (X)=O. Této skupině odpovídá označení polysiloxany.[118]

Do termínu polysiloxan lze zahrnout téměř jakékoliv polymerní struktury, ve kterých se v základním řetězci periodicky opakují Si-O skupiny (silikony, oxysilany, silikáty). Přítomnost funkčních organických skupin navázaných na křemíkový atom v silikonových a polysiloxanových pojivech ovlivňuje fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti. Polysiloxany mohou být anorganické či organické povahy, přičemž vlastnosti obou skupin se mohou výrazně lišit. Síla siloxanové vazby Si-O je tabelována na 108 kcal/mol a je výrazně vyšší než uhlíková C-C vazba s hodnotou síly vazby 83 kcal/mol. Větší síla Si-O vazeb poskytuje základ pro delší životnost a tepelnou odolnost, než vykazují organické polymerní systémy na bázi uhlíku.[118]

Typické anorganické polysiloxanové prekurzory jsou vyráběny procesem zvaným hydrolytická polykondenzace. Během takového procesu alkoxidy silanů podstupují hydrolýzu za vzniku silanolových skupin, které následně kondenzují do polymerní sítě. Případné meziprodukty ve formě silikonů nebo alkylsilikátů prochází obdobným procesem vytvrzování. Takto připravené anorganické siloxanové systémy zároveň téměř nepodléhají slunečnímu ani ultrafialovému záření. Vzhledem ke skutečnosti, že Si-O vazba je již oxidována přítomností kyslíkového atomu, tak většina oxidačních činidel polysiloxanové materiály nijak neovlivňuje. Tyto vlastnosti anorganických siloxanových systémů z nich činí výbornou volbu pro zlepšení vlastností organických vrstev.[118]

Jako prekurzory takovýchto vrstev jsou vybírány oxysilanové prekurzory a silikonové pryskyřice. Vybírány jsou z důvodu rychlosti jejich vytvrzování, vysoké míře crosslinkingu a kompatibilitě s organickými složkami. Důležitou vlastností prekurzorů oxysilanu a silikonových pryskyřic je jejich velmi nízká viskozita. Tato skutečnost dovolila vývoj vrstev s velmi vysokým obsahem pevných látek, které splňují všechny současné a pravděpodobné budoucí regulační požadavky na těkavý organický obsah. Bylo zjištěno, že organo-anorganické hybridní vrstvy obsahující 20-50 % organické složky vykazují velmi dobré adhezní a mechanické vlastnosti. Naopak systémy s nižší úrovní zastoupení organické složky vykazují vlastnosti velmi špatné (nízký modul pružnosti, tvrdost, odolnost vůči korozi, ...). Vyšší úrovně organické složky ovšem také snižují důležité vlastnosti polysiloxanu, jako je odolnost vůči ultrafialovému světlu a oxidaci.[118]

PDC vrstvy často obsahují amorfní fáze jako oxikarbidy křemíku (SiOC), ve kterých koexistují nanokrystalinity SiC spolu s volným uhlíkem a jejich celková struktura je formována během pyrolýzy. Kvůli této skutečnosti, která je navíc podpořena existencí vazeb mezi křemíkovým atomem a různými funkčními skupinami (H, CH₃, CH₃CH₂, CH=CH₂, ...), představují SiOC vysokým teplotám odolné vrstvy. Modifikací prekurzorů lze poměrně snadno a ve velkém rozsahu měnit jejich výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti. [119]

Samotné chemické složení finální keramické vrstvy lze ovlivňovat variací molekulové struktury organosiloxanového prekurzoru a podmínkami během vytvrzení a tepelného zpracování. Rozdílný obsah uhlíku ve struktuře ovlivňuje složení, strukturní charakteristiky, fázové změny a následně výkonnost SiOC vrstev. Volný uhlík může být, stejně jako každý další dopant, výhodný nebo škodlivý, v závislosti na konkrétní aplikaci. V inertní atmosféře může být volný uhlík výhodný pro tvorbu nanokrystalů SiC a dalších fází karbidu kovů pomocí karbotermální redukce. Jeho procentuálním zvýšením lze také zlepšit tepelnou stabilitu vrstvy. SiOC vrstvy s rostoucím obsahem volného uhlíku, vykazují skvělé vodivostní zlepšení. Ovšem nadměrné množství volného uhlíku následně vede k degradaci vrstvy. Výzkumy [119] přinášejí závěry, že s nárůstem obsahu volného uhlíku ve struktuře narůstá také míra objemového smrštění při tepelném zpracování a klesá keramická výtěžnost α^P . Obecně také klesá hustota v teplotním rozmezí mezi 1200 °C a 1400 °C.

Proces fázové separace probíhá ve vzorcích s vysokým obsahem volného uhlíku mnohem dříve než ve vzorcích s nízkým obsahem uhlíku, a to už při teplotě 1000 °C až 1200 °C. Tyto SiOC kompozity vykazují vysokou elektrickou vodivost a tepelnou stabilitu. V argonové atmosféře je pro PMPS–15PHMS (vinyl-terminated polyphenylmethylsiloxane /polyhydromethylsiloxane s poměrem 85/15) nejvyšší elektrická vodivost až 705,3 S·m⁻¹ při 403 °C. Taková vysoká elektrická vodivost úzce souvisí s vysokou frakcí volného uhlíku, který nabývá sp² hybridizací a zvýšeným strukturálním uspořádáním. SiOC s vysokým obsahem volného uhlíku mají slibný aplikační potenciál ve vysokoteplotních polovodičových součástkách. [119]

Mezi výrazné nevýhody procesu výroby PDC keramik patří objemové smrštění, které má za následek degradaci atomové struktury i výsledných vlastností. Konečný systém tak může v extrémních případech zaujímat pouze 50 % svého původního objemu, což vede k vysokým hodnotám tahového vnitřního pnutí, které mohou vést až k destrukci vrstvy [120, 121].

Keramické systémy plněné pasivními skelnými částicemi obecně vykazují nehomogenní a porézní charakter, který je způsoben částečnou segregací plniv na sklo a nitridy bohaté fáze. Vysoká hustota skelných plniv zároveň způsobuje výraznou sedimentaci ve spodních oblastech prekurzoru. To způsobuje rozdílné míry smršťování v různých místech systému. Kýžených výsledků se dosahuje při použití čistého oxidu zirkoničitého ZrO₂ spolu s malým zastoupením skleněných plniv o velikostech dílčích částic 0,3 až 10 μm. Čistý ZrO₂ má tendenci v systému rovnoměrně difundovat do všech míst a následně rovnoměrně snižuje míru smrštění. Tato plniva vykazují nepatrné hmotnostní změny a míru objemového smrštění během pyrolýz až do 1000 °C. Příčinou je podobnost koeficientů tepelné roztažnosti ZrO₂ a vybraných skel s koeficienty roztažnosti měkkých nerezových ocelí. Z toho (přirozeně) vyplývá i jejich podobné reagování na teplotní výkyvy. Použití aktivních plniv ZrSi₂

umožňuje vylepšení odolnosti vrstvy vůči oxidačním vlivům. S ohledem na uvedené průměry částic plniva se jedná o využití spíše pro tlusté vrstvy [120, 121].

Pro polymerní prekurzory PMPS (vinyl terminated polyphenylmethylsiloxane) a PVMS (polyvinylmethylsiloxane), které obecně vykazují vysoký obsah volného uhlíku, lze dále změny v keramické výtěžnosti spojit s procesem pyrolýzy. Mezi SiO_2 a grafitem může docházet ke karbotermální reakci, jejímž důsledkem je produkce $\text{SiC}(\beta)$ a plynného CO , což vede ke snížení výtěžnosti α^P . Podobné chování lze přisoudit obdobným prekurzorovým systémům. Zavedení většího množství volného uhlíku do systému vede ke zvýšení volatility vinylových a fenylových skupin, které za zvýšených teplot dále degradují na uhlíkové atomy. Obecně lze tvrdit, že i v tomto případě nadbytek uhlíku vede ke snížení výtěžnosti a degradaci finální keramiky [122].

Vzorky pyrolyzované v pracovní atmosféře obohacené vodní parou vykazují menší keramickou výtěžnost než vzorky zpracované v argonové atmosféře. Je to způsobeno tím, že vodní pára je schopna poměrně efektivně vyvazovat uhlík ze vznikajících SiOC struktur. Vznikají malé plynné molekuly, které jsou dále odnášeny pryč jako přebytečné. Existují ovšem i případy, kdy pyrolýza ve vodní páře vedla ke zvýšení keramické výtěžnosti. V takovýchto systémech dochází po vyvázání volného uhlíku k zaplnění vzniklého místa kyslíkem a vzniku Si-O vazeb. U vzorků se středním obsahem uhlíku (PDMS a PHMS) dochází v atmosféře s vodní parou při 1300°C k fázovému dělení SiOC matrice na SiO_2 , SiC a uhlík. Vodní pára zároveň slouží jako katalyzátor a urychluje nejen hydrolýzu některých prekurzorů (konkrétně PHPS), ale také podporuje tvorbu Si-O-Si vazby z matrice SiOC odvozené od prekurzoru PSO. Velké množství Si-OH skupin může následně kondenzovat za vzniku rozsáhlých vazeb Si-O-Si za vzniku oblastí bohatých na SiO_2 [122].

Vzorky PMPS zároveň vykazují významný nárůst SiO_2 fáze v atmosféře tvořené směsí argonu a vodní páry ve srovnání s pouze argonovou atmosférou. Oba vzorky vykazují významná množství amorfni SiOC sloučeniny coby meziprojektu. Z termodynamického hlediska lze fázový vývoj chápat na základě hnací síly pro krystalizaci. Různé obsahy fází za různých podmínek pyrolýzy (různé atmosféry) lze vypočítat na základě Gibbsovy metody minimalizace volné energie [122].

Pro zkoumání mechanických vlastností tenkých keramických vrstev se nejčastěji využívá nanoindentační zkouška, tak jak ji popsali Oliver a Pharr.

Tvrdost vrstev na základě prekurzorů PHPS a ABSE (ammonolysed bis(dichloromethylsilyl)ethane) po pyrolýzách nepřekračujících teplotu 800°C byla experimentálně stanovena na $H = 4,8 \pm 1,0$ GPa. Obdobně byla stanovena hodnota modulu pružnosti E v rozmezí od 49 GPa do 54 GPa. Vzhledem k anorganické povaze systému PHPS jeho transformace z polymeru na keramiku nastává již při 700°C a je dosahováno vyšší výtěžností keramiky doprovázené nižšími hodnotami smrštění. Tvrdost a Youngův modul tenkých vrstev bohatých na kyslík pyrolyzovaných ve vzduchové atmosféře je nižší ve srovnání s pyrolýzou v inertní atmosféře. Po pyrolýze za teplot do 1000°C v atmosféře dopované dusíkem dochází u keramických vrstev k výraznému nárůstu hodnot tvrdosti (až 13 GPa) a Youngova modulu pružnosti (až 155 GPa). To je způsobeno navázáním dusíkových atomů do atomární struktury vznikající keramiky [103, 123].

PRAKTICKÁ ČÁST

8. VZORKY

V praktické části bakalářské práce byly nově testovány a následně analyzovány dříve připravené vzorky. Cílem výzkumu byla analýza mechanických vlastností a odolnosti proti vrypovému namáhání za účelem komplexní analýzy chování testovaných vzorků.

8.1. Příprava substrátů

Jednotlivé substráty byly vytvořeny z plechu nerezové oceli výrobní značky E-Brite (metals, A., E-BRITE® Superferritic Stainless Steel. Allegheny Technologies Incorporated) prostřednictvím stříhání. Vzniklé čtvercové substráty byly poté zbaveny okrajových otřepů a hrubě obroušeny. Následovalo opracování povrchu jednotlivých substrátů, které spočívalo v broušení brusnými papíry s postupně se zjemňující zrnitostí (v angl. „grit size“) až po 400. Vybrané vzorky byly broušeny brusnými papíry o vyšší zrnitosti až do 1200, následované leštěním s pomocí brusných past s volnými částicemi brusiva. Cílem bylo dosáhnout dokonale hladkého povrchu pro další zpracování. Některé na vysoký lesk leštěné substráty s označením „sp“ byly ponechány nepovrstvené jako komparační kusy. Dva přístupy ve zpracování substrátů byly zvoleny za účelem porovnání vlivu úpravy povrchu substrátu na finální vlastnosti celého systému.

Připravené substráty byly před depozicí ručně očištěny hadříkem s acetonem a následně 30 minut čištěny v ultrazvukové acetonové lázni.

8.2. Příprava prekurzorů

Pro první sadu vzorků bylo plánováno využití PHPS (perhydro-polysilazane) prekurzoru. PHPS je prekeramický prekurzor pro SiN a SiO keramiku, který je zároveň tabelován coby polymerní látka vysoce přilnavá k oceli. Z důvodu přímého vazebního začlenění kyslíku PHPS polymery vytváří vrstvy, které jsou odolné proti další difuzi kyslíkových atomů, a tím zvyšují stabilitu vzorku na vzduchu. Vzhledem k vysoké reaktivnosti PHPS prekurzoru s hydroxylovými HO skupinami, způsobené velkým počtem Si–H vazeb, byl prekurzor skladován v rukavicovém boxu s pracovní argonovou atmosférou, kvůli zajištění inertnosti.

Vzorky tvořené čistým PHPS prekurzorem byly označeny písmenem „A“. Bylo vyrobeno několik vzorků monovrstev označených jako „A0“, dvouvrstev s označením „AA0“ i trojvrstev označených jako „AAA0“.

Ve druhé sadě vzorků byl PHPS prekurzor míchán s PSO prekurzorem za účelem vytvořit kombinovanou Si-O-N-C vrstvu. Na základě dřívějších experimentálních pokusů bylo stanoveno, že procentuální zastoupení PSO prekurzoru v celém systému by ve srovnání s PHPS nemělo překračovat hodnotu 15 % z důvodu možné aglomerace dílčích směsí. Na závěr byla vyrobena systematická sada vzorků PSO+PHPS se zvyšujícími se koncentracemi PSO, které nabývaly hodnot 2, 6, 10 a 15 hmotnostních procent.

Vzorky vyrobené na základě kombinace PSO+PHPS prekurzorů byly označeny písmenem „B“ a číslem, které vyjadřuje procentuální zastoupení PSO prekurzoru. Tedy B2 značí vzorek připravený na bázi PSO+PHPS s poměrem 2 % PSO prekurzoru ku 98 % PHPS prekurzoru.

Samotná depozice vrstev na bázi PHPS (vzorky „A“) i vrstev na bázi PHPS+PSO (vzorky „B“) byla provedena pomocí metody spin coating (Weinview Easy Coater 6) s využitím statického a dynamického přístupu. Homogenitu vznikající vrstvy bylo možné pozorovat již během fáze depozice díky skutečnosti, že tloušťka transparentních vrstev způsobuje interferenci procházejícího světla.

Nejvyšší homogenity dosahovaly vrstvy vytvořeny pomocí dynamického přístupu. V tomto případě byl vyrobený ocelový substrát v prvotní fázi procesu umístěn na spin coater, následně byl roztočen a po uplynutí dvou až tří vteřin byly na rotující substrát pipetou nakapány 3 kapky prekurzoru. Oproti tomu statický přístup, založený na prvotním nakápnutí prekurzoru na substrát a následně jeho roztočení, vedl k méně uspokojivým výsledkům, kdy byla díky pozorování interferenčních pruhů patrná nehomogenní tloušťka vrstvy. Část ocelového substrátu byla před depozicí zakryta páskou, aby bylo zabráněno povrstvení této části substrátu. Po ukončení procesu obnažený substrát následně sloužil jako reference při srovnávání schopnosti vrstvy odolávat oxidaci a pro měření tloušťky vrstvy vůči volnému substrátu.

Vzniklé vrstvy s homogenní tloušťkou byly vloženy do pece pro dosažení fáze crosslinkingu. V peci byly vzorky po dobu 24 hodin ve vzduchové atmosféře žihány teplotou 120 °C. Po této fázi byly mezi některými vzorky znatelné změny jejich zbarvení. Tloušťka vzniklých vrstev byla změřena pomocí profilometru a její hodnota byla stanovena na 600 ± 100 nm. Poté byly vzorky vystaveny pyrolýze při dvou pracovních atmosférách: vzduchové atmosféře nebo argonové atmosféře.

Samotný proces pyrolýzy byl proveden ve třech fázích: zahřívání rychlostí 1 °C až 2 °C za minutu, dosažení požadované teplotní úrovně 800 °C a následné držení této teploty po 2 hodiny, ochlazování rychlostí 1 °C až 2 °C za minutu až na pokojovou teplotu. I po pyrolýze vrstvy vykazovaly kvalitní charakter, homogenně pokrývající plochu substrátu. Vizualní kontrolou nebyly ve vrstvách pozorovány drobné praskliny, ovšem na základě předchozího výzkumu panovalo podezření na porézní charakter některých vrstev [124]. Případné nedokonalosti vrstev (póry nebo mikrotrhliny) byly u vybraných vzorků ošetřeny nanesením další vrstvy, jejíž úkolem bylo vzniklé mikroskopické defekty „vyplnit a zalepit“.

Volba atmosféry pyrolýzy neměla při makroskopickém pohledu vliv na kvalitu a homogenitu vrstev, přestože se v argonové atmosféře úrovní očekávalo potlačení tvorby povrchové vrstvy SiO₂. Nicméně pro pokračující výzkum by bylo hodnotné testovat i vzorky vyrobené s využitím jiných atmosfér. Následující tabulka 1 obsahuje seznam vyrobených a dále testovaných vzorků (označení „dl“ odkazuje na *double layer* neboli dvouvrstvu, obdobně „tl“ odkazuje na *triple layer* – trojvrstvu; označení „SupPol“ značí na vysoký lesk leštěný substrát).

Tabulka 1: Přehled vyrobených a dále testovaných vzorků

Název vzorku	Detail	Název vzorku	Detail
A0a	PHPS, pyrolýza 800 °C Ar	B0	PHPS, pyrolýza 800 °C Ar
A0b	PHPS, pyrolýza 800 °C Ar	B2	PSO/PHPS 2/98% pyrolýza 800 °C Ar
AA0	PHPS, dl, pyrolýza 800 °C Ar	B6	PSO/PHPS 6/94% pyrolýza 800 °C Ar
AAA0	PHPS, tl, pyrolýza 800 °C Ar	B10	PSO/PHPS 10/90% pyrolýza 800 °C A
sub-sp	SupPol substrát	B15	PSO/PHPS 15/85% pyrolýza 800 °C Ar
sub-Ox-sp	SupPol substrát po oxidaci	B0-sp (S01)	SupPol PHPS pyrolýza 800 °C Ar
A0-sub-Ox	A0 substrát po oxidaci	B2-sp (S02)	SupPol PSO/PHPS 2/98% pyrolýza 800 °C Ar

Vícevrstvé systémy mohly být připraveny depozicí následovanou crosslinkingem dílčích vrstev a jejich společnou pyrolýzou. Druhou možností byla postupná depozice a pyrolýza, tedy posloupnost depozice - crosslinking - pyrolýza každé jednotlivé vrstvy vícevrstvého systému zvlášť. Druhý postup ovšem vykazoval značně horší adhezi mezi dílčími deponovanými vrstvami. Toto pozorování je možné vysvětlit skutečností, že při pyrolýze první deponované vrstvy dochází k její transformaci v keramiku, a tím k vytvoření tenké povrchové vrstvy oxidu. Tato vzniklá vrstva nadále zabraňuje chemickému propojení další deponované vrstvy. Zároveň první deponovaná vrstva vykazuje větší objemové smrštění z důvodu několikanásobné pyrolýzy. Jako výhodnějším způsobem

depozice vícevrstevných systémů se ukázal být první z uvedených postupů. U postupné depozice vrstev, společném crosslinkingu a pyrolýze byla výsledkem homogenní vrstva několikanásobné tloušťky.

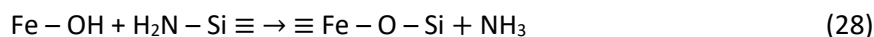
Předběžné výsledky poukazují na schopnost PSO+PHPS vrstev odolat fázi pyrolýzy při teplotě 800 °C v argonové atmosféře. K selhání homogenity došlo především u třívrstevných systémů a ve vrstvách s nejvyšší procentuální koncentrací PSO. Naopak monovrstvy a dvojvrstvy s koncentrací 2 % a 6 % zůstaly po ukončení pyrolýzy kompaktní a bez vizuálně pozorovaných prasklin.

9. HYPOTÉZY

Použití polysilazanu PHPS coby prekurzoru bylo zvoleno pro jeho dostupnost, zpracovatelnost a především známé schopnosti produkce kvalitních vrstev. Prekurzor současně neobsahuje žádné organické skupiny, což zaručuje hladký průběh crosslinkingu, vytvrzování a pyrolýzy ve vzduchové atmosféře.

Výzkumy [125] ukazují, že pyrolýza čistého deponovaného PHPS vede k hmotnostnímu přírůstku v důsledku oxidace volných křemíkových atomů a substituce dusíkových atomů kyslíkem ($A_{r, st} (O) = 15,999$ a $A_{r, st} (N) = 14,006$). Nejvýznamnější hmotnostní nárůst je odhadován v teplotní oblasti mezi 150 °C a 500 °C. Keramický výtěžek po pyrolýze při 1000 °C je uváděn na $\alpha^P = 111$ hm. %. Při úplné transformaci PHPS na SiO_2 byla hodnota keramického výtěžku teoreticky odhadnuta přibližně na $\alpha^P = 140$ hm. %. V uvedeném výzkumu tedy dochází po pyrolýze na vzduchu k neúplné přeměně PHPS na SiO_2 . Lineárně aproximovaný odhad dovoluje přiblížit možnou hodnotu keramického výtěžku po pyrolýze při 800 °C na $\alpha^P = 88,8$ hm. %, což stále pojednává o velmi kvalitní výtěžnosti.

Dobrá přilnavost PHPS prekurzoru k ocelovým substrátům je způsobena přirozeně se vyskytující tenkou vrstvou oxidu s absorbovanými atomy vody, která vzniká důsledkem působení vzduchu na ocel [126]. Polysilazany obecně reagují s hydroxylovými HO skupinami následující zjednodušenou reakcí:



Z uvedené rovnice lze vyvodit závěr, že se vytváří přímé silné chemické vazby ve tvaru kov-O-Si mezi ocelí a vrstvami odvozenými od polysilazanu. U sady vzorků tvořenou pouze prekurzorem PHPS, tedy u vzorků s označením „A0a/B0“, „A0b“, „AA0“ a „AAA0“, lze predikovat velmi dobrou adhezi vůči substrátu pozorovatelnou při metodě scratch test.

Výzkumy [125, 127-129] udávají, že tenké vrstvy odvozené od PHPS mají velmi dobrý ochranný účinek. Tento výsledek je přisuzován vysoké keramické výtěžnosti PHPS systému. Vysoká výtěžnost má za následek dobře přilnavé a pasivující bariérové vrstvy o vysoké hustotě. Kromě toho obsah volného Si v prekurzorovém systému PHPS při vysokých teplotách způsobuje tvorbu dalšího SiO_2 podle následující reakce:



Důsledkem může být objemová expanze, která má za následek zmenšení mikroskopických pórů či trhlin a vylepšení povrchových vlastností. Další predikcí je tedy skutečnost, že u vzorků „A0a/B0“, „A0b“, „AA0“, „AAA0“ lze očekávat poměrně homogenní povrch bez větších defektů.

Z výše uvedených skutečností lze u sady tvořené pouze prekurzorem PHPS predikovat konstantní tvrdost H systémů tvořených stejným počtem vrstev. Dále lze očekávat, že změna hodnoty tvrdosti H bude úměrná změně počtu deponovaných vrstev. Obdobné chování je predikováno pro hodnoty kritických zátěží. Obdobně lze očekávat konstantní hodnota modulu pružnosti E systémů, které jsou povahově totožné (tvořené stejným prekurzorem).

Při kombinaci prekurzorů PHPS a PSO může k fázi crosslinkingu dojít po fyzickém smíchání obou prekurzorů a jejich následném vystavení vysokým teplotám. Další metodu uvedl výzkum [128, 129], který zesíťení obou prekurzorů realizoval pomocí hydrosilylačních reakcí Si–H vazeb a vinylových skupin v PSO. PHPS tak může být chemicky ukotven ke strukturní síti PSO bez jakékoli fyzické segregace. U systémů tvořených kombinací prekurzorů PHPS+PSO lze predikovat dobré kohezní vlastnosti, právě díky vysoké míře vzájemného crosslinkingu. Tato míra koheze implikuje vyšší odolnost vůči povrchovému poškození, ke kterému je potřeba vyšší zátěže a měla by být pozorovatelná při metodě scratch test.

Výzkum [125] se dále zabýval plněním PHPS polymeru částicemi BN ve funkci pasivního plniva. Bylo dosaženo vynikající přilnavosti takto plněných vrstev k substrátu, jež je výsledkem tvorby přímých chemických vazeb mezi vrstvou a ocelí. Po tepelném zpracování na vzduchu při teplotách až 800 °C odhalila následná mikrostrukturní analýza kompozitní povlak částic BN v amorfní SiNO matici. Bylo dosaženo stejnoměrných, hustých povlaků bez trhlin o tloušťce asi 12 µm. BN plnivo zároveň do vznikajícího systému dodalo atomy dusíku, které zvyšují teplotní stabilitu, ovšem současně snižují křehkost a tvrdost materiálu.

Kromě dusíku byl do systému vnesen i bór. Boráty iniciují tvorbu skelných povrchů s nízkou viskozitou, pomáhají vytvářet hladký povrch a snižují tepelnou roztažnost. Tyto vlastnosti podporují spojení mezi vznikající vrstvou a substrátem. Boritany také zvyšují index lomu, mechanickou trvanlivost a odolnost vůči chemikáliím. Výsledkem byl kompromis mezi degradací a zlepšením vlastností jenž vedl k vytvoření kvalitní a homogenní vrstvy.

Obdobné chování lze očekávat při míchání prekurzoru PHPS s PSO. Funkce PHPS složky spočívá v dodání dusíkových atomů do vznikajícího systému. Důsledkem je zvýšení teplotní stability následované snížením křehkosti a tvrdosti. PSO složka slouží k dodání uhlíkových a kyslíkových atomů. Z PSO molekuly vyvázané volné uhlíkové atomy difundují do PHPS struktury, kde následně zaujímají energeticky stabilní polohy. Tento jev by měl implikovat zvýšení tvrdosti vznikajícího systému. Atomy kyslíku se zároveň váží do vznikající struktury, a zabraňují tak další difuzi kyslíkových atomů z okolí. Tím je zvyšována stabilita vzorku po vystavení vzduchu. Současně může kyslík vázaný ve struktuře systému reagovat s případnými aktivními plnivy.

U systémů s různými poměry aplikovaných prekurzorů lze predikovat již proměnné chování a vlastnosti vzniklých vrstev. U vzorku B2 se, vzhledem k téměř zanedbatelnému procentuálnímu množství PSO složky tvořící pouze 2 %, očekává takřka totožné výsledky jako u čistých PHPS systémů. Se zvyšujícím se procentem koncentrace PSO složky lze očekávat zvyšování hodnoty tvrdosti H a hodnoty modulu pružnosti E z důvodu vyšší koncentrace přítomného uhlíku. Vyšší koncentrace uhlíku v systému s velkou pravděpodobností povede k výraznému ztmavnutí vrstvy během procesu keramizace. Vzhledem ke skvělé adhezi PHPS složky k substrátu a kohezními vlastnostmi obou prekurzorů lze očekávat vyváženou kombinaci obou vlastností. Tato skutečnost by se měla projevit při metodě scratch test vysokou odolností vůči prvotnímu poškození, a tedy vyššími hodnotami kritických zátěží než vzorky čistého PHPS.

Vlastnosti nepovrstvených a vzduchového působení vystavených substrátů by měly přirozeně degradovat. Tedy hodnoty tvrdosti i hodnoty kritických zátěží by měly být v případě kovových substrátů nižší než u povrstvených systémů.

10. LABORATORNÍ VYBAVENÍ

K měření byly použity přístroje ve správě Společné laboratoře optiky UP a FZÚ AV ČR a bylo na nich pracováno pod odborným dozorem Mgr. Jana Tomáščíka, Ph.D.

10.1. NANOTEST

Nanoindentační testy i vrypové zkoušky metodou scratch test byly provedeny pomocí nanoindentoru NanoTest™ NTX (MicroMaterials). Indentační měření byla provedena kalibrovaným Berkovičovým indentorem, kdy byly provedeny čtyři typy experimentů po deseti indentacích u každého při maximálním zatížení $L_{\max}$ 0,25 mN, 0,5 mN, 0,75 mN a 1,00 mN pro minimalizaci případných parazitních vlivů substrátu. Doba zatěžování i odlehčování byla nastavena na 20 sekund, přičemž doba držení při maximálním zatížení, po kterou byla studována fáze creepu, byla nastavena na 10 sekund. Vzhledem k velmi malé maximální hloubce $h_{\max}$ bylo nutné provést předvýběr získaných indentačních křivek. Následně byly vyhodnoceny pouze křivky standardního tvaru. Hodnoty tvrdosti a redukovaného modulu byly vypočteny dle analýz navržených Oliverem a Pharrm [43, 45] z nejméně pěti, ale spíše více měření.

Vrypové (scratch) testy byly provedeny s pomocí sferokonického Rockwellovým indentoru o tabelovaném poloměru 10 μm . Postup vrypové zkoušky zahrnoval první topografický přejezd, jehož výsledkem je topografický profil povrchu vzorku. Následoval samotný testovací vryp. Při něm bylo prvních 50 μm opět topograficky skenováno a poté byla aplikovaná zátěž lineárně zvyšována rychlostí 13 mN/s na dráze dlouhé 400 μm . Celková délka vrypu čítá 450 μm a maximální aplikovaná zátěž odpovídala 500 mN. Následoval poslední topografický přejezd, z jehož dat se získává informace o elastické rekonvalescenci testovaného vzorku. Celkem bylo provedeno trojí opakování, jehož výsledkem je sada tří vrypů na jednom vzorku. Jednotlivé vrypy jsou od sebe vzdáleny 50 μm . Vyhodnocení vrypových zkoušek bylo provedeno s pomocí kombinace záznamu hloubky zatížení indentoru, optické analýzy reziduálních vrypů a studia záznamů akustických emisí.

10.2. LEXT

Optická analýza vzorků byla provedena laserovým rastrovacím konfokálním mikroskopem LEXT OLS 5000. Laserová skenovací konfokální mikroskopie je bezkontaktní optická zobrazovací metoda se submikronovým laterálním rozlišením. V podstatě neexistují žádné speciální požadavky na měřené vzorky. Vzorek je na pohodlně přístupném polohovacím stolku, takže umožňuje manipulaci podle potřeby polohování, kdykoli je potřeba [4, 130].

Princip laserové skenovací konfokální mikroskopie spočívá v postupném skenování povrchu vzorku v X-Y rovinách pomocí laserového paprsku, který je skrze čočku objektivu zaostřen do téměř jednobodové oblasti. Odražené laserové světlo je poté fokusováno na detektor, který vysílá obraz na monitor. Hlavní složkou konfokality je konfokální clonka s malým otvorem umístěná v poloze takové, že jí prochází pouze světlo přicházející z bodu zaostření. Ostatní zbylé nezaostřené světlo je pohlceno clonkou okolo otvoru a tím je vyloučeno z výsledného detekovaného obrazu. Kromě skenování v X-Y rovině se čočka objektivu řízeně posouvá ve svislém směru Z, čímž je možné získat data o výškovém profilu vzorku. Výsledkem měření je trojrozměrná topografická mapa analyzovaného povrchu získána počítačovým pracováním. I přes výpočetní náročnost zpracování finální vizuální podoby zkoumaného povrchu je celý proces časově nenáročný [4, 130].

Laserový rastrovací konfokální mikroskop LEXT OLS 5000 je přístroj od společnosti Olympus. Mikroskop je vybaven optickým systémem vyvinutým a optimalizovaným pro fialový laser s vlnovou délkou 405 nm. Olympus deklaruje rozlišení horizontálně 120 nm a 40 nm vertikálně. Zvětšení lze nastavit v rozsahu od 120x do 2400x. Díky integrovanému zdroji bílého světla lze analyzovaný vzorek zobrazit ve světlém, tmavém a diferenciatním

poli. Ovládací software umožňuje sloučit data z optického a laserového skenování do plného trojrozměrného obrazu se skutečnými barvami. Ovládací software umožňuje současně pozorování v bílém světle i zobrazování pomocí laseru (záleží na výpočetním výkonu pracovního PC).[4, 130]

Se stejným softwarem je možná řada různých typů analýz, jako je měření vzdálenosti mezi dvěma určenými body, měření plochy a povrchu, různé typy drsnosti a další geometrické parametry. Tato skutečnost z konfokální skenovací mikroskopie dělá skvělý nástroj pro zkoumání reziduálních vrypů vzniklých při metodě scratch test. Při této analýze jsou zkoumány body selhání vrstvy při postupně se zvyšující aplikované zátěži. Tyto body selhání jsou souhrnně označeny jako L_c a přezdívá se jim „body kritických zátěží“. Body označené jako L_{c1} značí oblasti prvotních poruch vrstvy, obvykle prostřednictvím kohezních prasklin, které lze opticky pozorovat a body L_{c2} značí oblast fatálního selhání vrstvy – její delaminaci či „proškrábnutí“ až na substrát. Vzdálenosti bodů kritických zátěží jsou následně měřeny v příslušném grafickém programu a jejich velikosti jsou pomocí připraveného Excelového souboru převedeny na reálné velikostní měřítko. Takto vyhodnocené body dávají, spolu s analýzou záznamu akustických emisí a záznamu dosažené hloubky, kvantitativní informace o adhezně-kohezních vlastnostech testované vrstvy. Obecně lze dle požadavků zavést ještě spoustu dalších L_c oblastí. Ve srovnání s konvenční optickou mikroskopií LSCM nabízí mnoho výhod, mezi které patří zejména vyšší rozlišení a schopnost komplexního 3D zobrazování, které poskytuje vylepšené identifikace způsobů selhání testované vrstvy [4, 130].

11. VYHODNOCENÍ

V následující kapitole jsou uvedeny a analyzovány naměřené výsledky získané pomocí nanoindentační zkoušky i metodou scratch test.

11.1. Nanoindentační zkoušky

Výsledky nanoindentačních zkoušek byly vyhodnoceny v programu NanoTest Platform 3 a dále zpracovány v programu Excel. Průměrné hodnoty tvrdosti $\bar{H}$ byly spočteny dle vztahu:

$$\bar{H} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_i \quad (30)$$

a následně rozšířeny o nejistotu u_z spočtenou na základě vztahu:

$$z = x + y \rightarrow u_z = \sqrt{(u_x)^2 + (u_y)^2}, \quad (31)$$

kde u_x a u_y představují dílčí nejistoty měřených/spočtených veličin x a y .

Obrázek 6 znázorňuje výsledné hodnoty tvrdosti H_i indentovaných vzorků první sady tzn. vzorků, které byly připraveny ze samotného PHPS prekurzoru. Jako referenční vzorek byl použit nepovrstvený, na velmi malou drsnost (vysoký lesk) leštěný substrát nerezové oceli s označením „sub-sp“, jehož tvrdost byla indentací určena na hodnotu $\bar{H}_{\text{sub-sp}} = 5,13 \pm 1,38$ GPa.

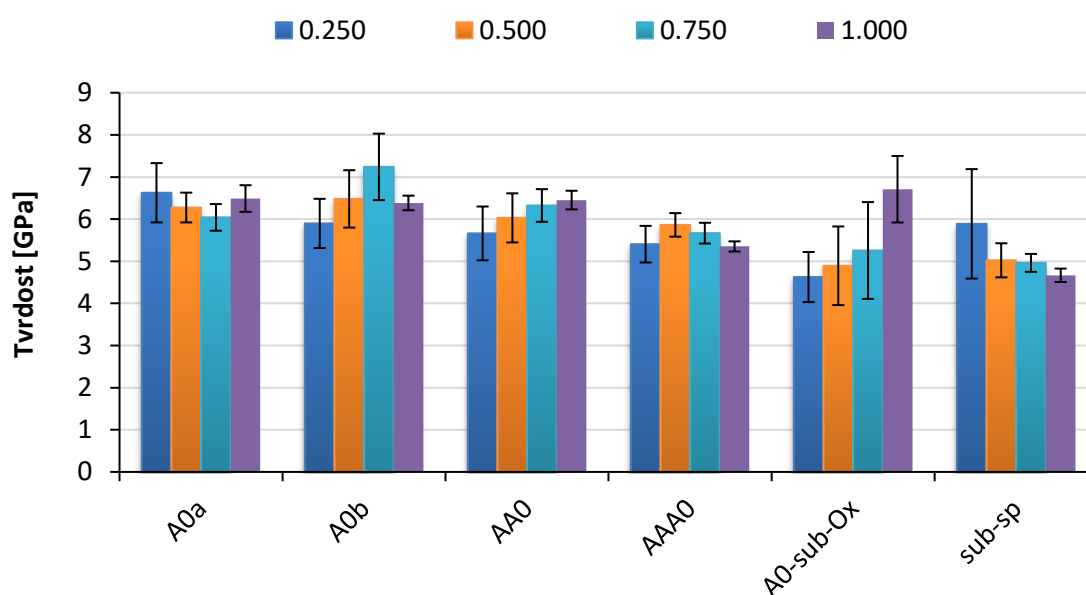
Výsledná průměrná tvrdost monovrstvy označené „A0a“ odpovídá hodnotě $\bar{H}_{A0a} = 6,36 \pm 0,91$ GPa. Lze pozorovat zvýšení hodnoty tvrdosti H o téměř 24 % oproti referenčnímu substrátu. Tato skutečnost dokazuje, že deponování vrstvy „A0a“ vedlo k jasnému zvýšení tvrdosti celkového systému. Obdobné zvýšení tvrdosti lze pozorovat i u vzorku s označením „A0b“ s tvrdostí $\bar{H}_{A0b} = 6,50 \pm 1,21$ GPa, jehož hodnota oproti referenčnímu substrátu vzrostla o 26,7 %. Přestože se z pohledu charakteru jedná o totožné vzorky, je u nich patrné mírně odlišné chování. Tyto fluktuace v hodnotách získaných tvrdostí lze vysvětlit skutečností vyšší drsnosti

připravených substrátů, jejichž povrchové struktury mohly měření ovlivňovat. Dalším faktorem ovlivňujícím výsledky mohlo být vybrání a následné vyhodnocení nevhodných indentačních křivek, jež vedlo k zavedení systematické chyby.

Deponovaná dvouvrstva s označením „AAO“ vykazuje průměrnou tvrdost o hodnotě $\bar{H}_{AAO} = 6,12 \pm 0,97$ GPa. I dvouvrstvý systém vykazuje zvýšení hodnoty tvrdosti o 19,3 %. Tento vzrůst je ovšem viditelně menší než u singulárních vrstev. Zdaleka nejmenší zvýšení tvrdosti oproti referenčnímu substrátu vykazuje deponovaná trojvrstva s označením „AAA0“ s průměrnou hodnotou tvrdosti $\bar{H}_{AAA0} = 5,57 \pm 0,59$ GPa. Nárůst její hodnoty odpovídá pouze 8,6 %. Nižší nárůst hodnot tvrdosti u vícevrstvých systémů lze přisoudit nedokonalému propojení postupně deponovaných vrstev a nižší míře vzájemného crosslinkingu. Obojí má zřejmě za následek mírnou degradaci vlastností horní vrstvy, která je ovšem během zkoušky testována. Není vyloučen ani vliv nevhodně upraveného substrátu, který se do kolísání výsledků mohl též ve velké míře projevit a ovlivnit získané výsledky.

Dále byl testován obnažený substrát s označením „A0-sub-Ox“, který byl vystaven působení vzduchu a byla u něj pozorována značná míra oxidace. Jeho zjištěná tvrdost odpovídá průměrné hodnotě $\bar{H}_{A0-sub-Ox} = 5,37 \pm 1,78$ GPa, což je hodnota o 4,6 % vyšší než u referenčního vzorku „sub-sp“. Předpokládané vysvětlení se opírá o možnost vytvoření tenké vrstvičky příslušného oxidu, a tím pádem snížení hodnoty maximální dosažené hloubky h_{max} vtisku v objemu samotné vrstvy. Zvláštním úkazem je rapidní nárůst tvrdosti při testování s maximální zátěží $L_{max} = 1,00$ mN. Tato hodnota značně přesahuje intervaly výsledků vzorků testovaných při nižších zátěžích. Ovšem vzhledem ke skutečnosti, že nabývá i vyšší hodnoty, než neoxidovaný substrát je velmi pravděpodobné, že měření bylo ovlivněno defektním povrchem substrátu. Potvrzení této domněnky by vyžadovalo další sadu měření.

Na základě trendu získaných dat tvrdosti lze vyřknout predikci, že tvrdost výsledného systému je nepřímo úměrná počtu deponovaných vrstev založených na PHPs bázi. Lze provést hrubý odhad na základě zjištění procentuálního zhoršení vícevrstvých systémů, že každá další přidaná vrstva vede k přibližně 11% poklesu tvrdosti oproti jednovrstvým systémům. Tuto hypotézu by bylo nutné ovšem dále ověřit.

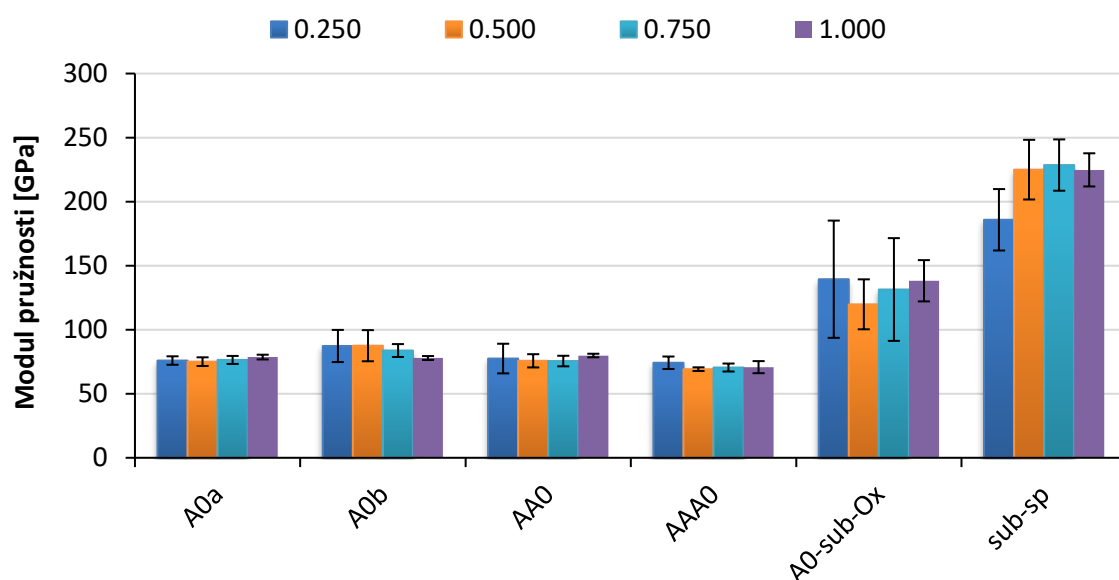


Obrázek 6: Graf naměřených hodnot tvrdostí H vzorků první sady

Na obrázku 7 jsou znázorněny spočtené moduly pružnosti vzorků první sady. Lze pozorovat, že všechny systémy vrstev vykazují podobnou hodnotu modulu pružnosti. To dokazuje, že vzorky jsou shodného charakteru a že během přípravy nedošlo k jejich kontaminaci nežádoucími látkami. Vzorek „A0a“ nabývá hodnoty $E_{ef} = 76,50 \pm 5,96$ GPa, vzorek „A0b“ hodnotě $E_{ef} = 84,11 \pm 18,24$ GPa. Dvouvrstvý systém s označením „AA0“ dosahuje hodnoty modulu pružnosti $E_{ef} = 77,13 \pm 13,40$ GPa a trojvrstvý systém „AAA0“ hodnoty $E_{ef} = 71,15 \pm 7,61$ GPa. Průměrný modul pružnosti PHPS vrstev odpovídá hodnotě $\bar{E}_{ef} = 77,22 \pm 24,6$ GPa a jedná se o 64% pokles oproti na velkou hladkost leštěnému substrátu „sub-sp“ s hodnotou modulu pružnosti $E_{ef} = 216,04 \pm 41,07$ GPa. Tato hodnota je vyšší než tabelovaná hodnota modulu pružnosti pro ocel, která standartně odpovídá 190-210 GPa [131]. Odchyłka hodnot ale stále spadá do 10% intervalu a lze tedy potvrdit její správnost.

Modul pružnosti substrátu po oxidaci u vzorku s označením „A0-sub-Ox“ odpovídá hodnotě $E_{ef} = 132,21 \pm 65,91$ GPa. Jedná se o 39% snížení hodnoty oproti neoxidovanému substrátu „sub-sp“. Toto pozorování je možné vysvětlit skutečností, že vrstvička oxidu pokrývající substrát nabývá menší hodnoty modulu pružnosti než neoxidovaná ocel.

Lze pozorovat, že síla chemické vazby je v PHPS vrstvách obecně o 64 % slabší oproti kovové chemické vazbě, která je situována v ocelových substrátech.



Obrázek 7: Graf naměřených hodnot modulu pružnosti vzorků první sady

Obrázek 8 znázorňuje výsledné hodnoty tvrdosti H indentovaných vzorků druhé sady tzn. vzorků, které byly připraveny mícháním PHPS a PSO prekurzorů. Opět byl jako referenční vzorek použit obnažený a na vysoký lesk leštěný substrát nerezové oceli s označením „sub-sp“, jehož tvrdost byla indentací určena na hodnotu $\bar{H}_{sub-sp} = 5,13 \pm 1,38$ GPa.

Vzorek s označením „B0“ tvořený pouze čistým PHPS prekurzorem po testování vykazoval tvrdost o hodnotě $\bar{H}_{B0} = 6,36 \pm 0,91$ GPa. Lze pozorovat nárůst hodnoty tvrdosti vůči substrátu, a to o téměř 24 %. Vzorek „B0“ je ve své podstatě totožný se vzorky „A0a“ a „A0b“, což potvrzuje obdobná hodnota tvrdosti všech tří vzorků.

Hodnota tvrdosti vzorku s označením „B2“, jež je tvořený 98 % PHPS a 2 % PSO je $\bar{H}_{B2} = 4,70 \pm 0,80$ GPa. Tvrdost vesměs odpovídá intervalu, ve kterém se nachází tvrdost samotného substrátu, ovšem oproti vzorku „B0“ vykazuje rapidní pokles. Tento pokles činí celých 26 % a jedná se o velké překvapení. Obdobný pokles vykazuje i

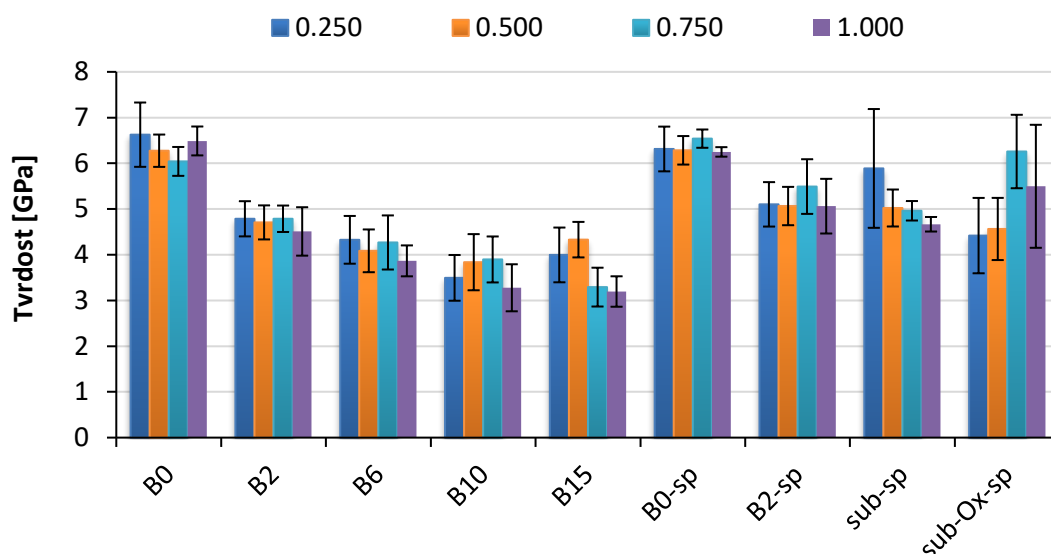
vzorek „B6“ obsahující 94 % PHPS kombinovaných 6 % PSO s tvrdostí $\bar{H}_{B6} = 4,14 \pm 0,98$ GPa. Průnik intervalů obou výsledků poukazuje na skutečnost, že malý procentuální rozdíl v koncentracích PSO nemá na výslednou hodnotu tvrdosti systému velký vliv. Ovšem již 10% koncentrace PSO u vzorku s označením „B10“ způsobila pokles tvrdosti až na hodnotu $\bar{H}_{B10} = 3,63 \pm 1,07$ GPa. Tvrdost odpovídá pouze 71% tvrdosti původního substrátu. Další zajímavé pozorování se týká fluktuace měřených výsledků. Oproti vzorkům „B2“ a „B6“, jejichž hodnoty tvrdosti se od průměru lišily jen málo, u vzorku B10 hodnoty fluktuují znatelně více.

Vzorek značený „B15“ s 85 % PHPS a 15 % PSO vykazuje oproti vzorku „B10“ 2 % zvýšení hodnoty tvrdosti. S tvrdostí $\bar{H}_{B15} = 3,70 \pm 0,89$ GPa dosahuje 72 % tvrdosti referenčního substrátu. Oproti vzorkům s nižší koncentrací PSO, jejichž tvrdost vykazovala klesající trend, lze nyní pozorovat opětovný nárůst. Velký rozptyl naměřených hodnot může být opět přisouzen nedokonalé připravenému substrátu či nehomogenitě testovaného vzorku.

Indentací vzorku s označením „B0-sp“ bylo dosaženo hodnoty tvrdosti $\bar{H}_{B0-sp} = 6,35 \pm 0,622$ GPa. Vzorek „B0-sp“ je složením totožný se vzorky „B0“, „A0a“ a „A0b“, tudíž není překvapením, když naměřená hodnota odpovídá tvrdostem vyjmenovaných vzorků. Velmi hladký substrát v tomto případě výslednou hodnotu $\bar{H}$ jakkoliv neovlivnil, což postulují fakt, že výsledné tvrdosti vzorků „B0“, „A0a“, „A0b“ a „B0-sp“ lze považovat za správné a „referenční“ pro vrstvy tvořené čistým PHPS prekurzorem.

V případě vzorku s označením „B2-sp“ s naměřenou tvrdostí $\bar{H}_{B2-sp} = 5,18 \pm 0,99$ GPa je již možné uvažovat vliv dlouho leštěného substrátu. Oproti vzorku „B2“ dosahuje zvýšení o 10 %. Interval obou výsledků sice tvoří nemalý průnik, ovšem hodnoty tvrdosti jsou u vzorku „B2-sp“ jednotně zvýšeny, a tudíž lze vyloučit, že k takovému posunu došlo náhodou.

Vzduchovému působení vystavený substrát s označením „sub-Ox-sp“ oproti referenčnímu substrátu nevykazoval výraznější degradaci. Jeho tvrdost $\bar{H}_{sub-Ox-sp} = 5,18 \pm 1,90$ GPa lze začlenit do intervalu tvrdosti reference a průměrně vykazuje pouze 1% zvýšení. Zvýšení hodnoty tvrdosti oproti referenčnímu vzorku lze, stejně jako v případě „A0-sub-Ox“ přisoudit vytvoření tenké vrstvy oxidu, která nepatrně zvyšuje hodnotu tvrdosti. Je možné pozorovat velké fluktuace v naměřených hodnotách. Ty lze přisoudit defektům způsobených oxidačním procesem, jež měly za následek degradaci homogenity povrchu substrátu. Během testování poté byla indentorem zasažena nehomogenní místa s rozdílnými vlastnostmi.



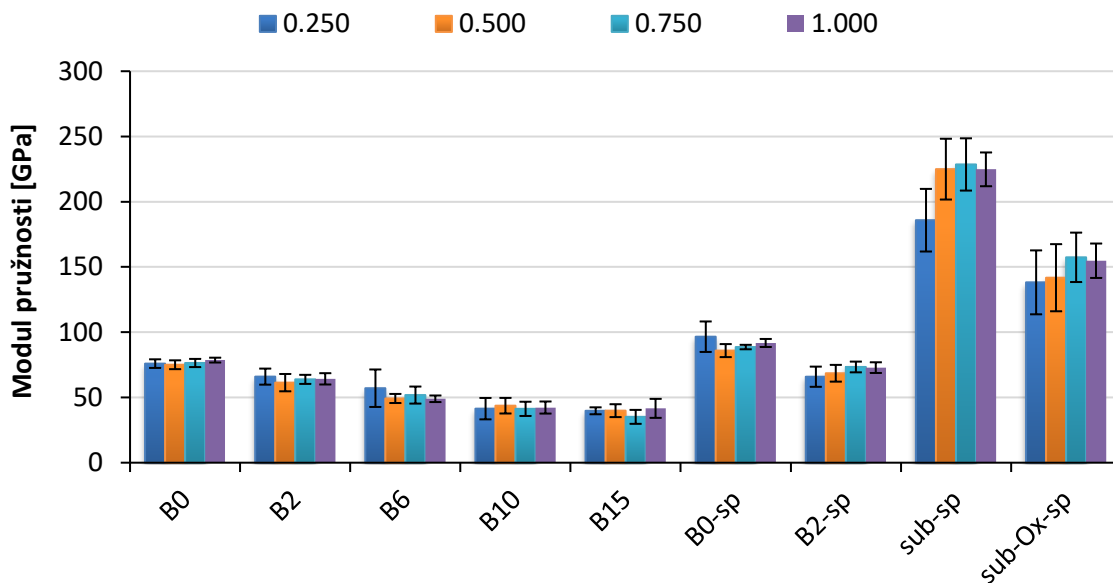
Obrázek 8: Graf naměřených hodnot tvrdostí H vzorků druhé sady

Obrázek 9 udává výsledné moduly pružnosti měřených vzorků druhé sady. Obdobně jako u naměřených tvrdostí vyobrazených na obrázku 8 je patrný jasný trend v poklesu hodnot modulu pružnosti u vzorků se zvyšujícím se procentuálním zastoupením uhlíkových atomů. Vzorek tvořený čistým PHPS prekurzorem s označením „B0“ dosahuje hodnoty modulu pružnosti $E_{ef} = 76,50 \pm 5,96$ GPa. Hodnota odpovídá hodnotě vzorku „A0a“ z první sady a lze tedy potvrdit jejich povahovou totožnost. Hodnota modulu pružnosti vzorku „B2“ odpovídá $E_{ef} = 63,86 \pm 10,61$ GPa a jedná se o 16,5% pokles oproti čistému PHPS. Obdobný pokles vykazuje i vzorek „B6“ s hodnotou modulu pružnosti $E_{ef} = 51,78 \pm 16,36$ GPa, což je 32% pokles oproti vrstvám založených na čistém PHPS.

Stejně jako v případě tvrdosti představují zajímavou dvojici vzorky „B10“ a „B15“. Hodnota modulu pružnosti vzorku „B10“ $E_{ef} = 42,16 \pm 12,42$ GPa s 45% poklesem oproti vzorku „B0“ dále sleduje dosud nastolený trend. Ovšem pokles hodnoty modulu pružnosti u vzorku „B15“ $E_{ef} = 39,10 \pm 10,64$ GPa vykazuje oproti vzorku „B0“ pouze 49% pokles. Je tedy opět pozorovatelné, že 15% zastoupení uhlíkových atomů představuje bod, ve kterém se naměřené chování začíná skokově měnit.

V případě vzorku „B0-sp“ lze pozorovat nemalý vliv do vysokého lesku leštěného substrátu, který způsobil oproti vzorku „B0“ 18,5% nárůst až na hodnotu $E_{ef} = 90,71 \pm 13,18$ GPa. Kdežto v případě vzorku „B2-sp“ se oproti vzorku „B2“ jedná o pouze 10% nárůst hodnoty modulu pružnosti, která odpovídá $E_{ef} = 70,15 \pm 15,01$ GPa.

Jako v případě vzorků první sady lze pozorovat, že hodnota modulu pružnosti na vysoký lesk leštěného substrátu odpovídá hodnotě $E_{ef} = 216,04 \pm 41,07$ GPa a substrát po oxidaci nabývá modulu pružnosti o hodnotě $E_{ef} = 148,03 \pm 42,35$ GPa. Podobně lze vyvodit závěr, že atomy v systémech založených na bázi PHPS+PSO jsou vázány slabšími chemickými vazbami než atomy v kovové vazbě v ocelovém substrátu.



Obrázek 9: Graf naměřených hodnot modulu pružnosti vzorků druhé sady

11.2. Scratch testy

Metodou scratch test byla testována reprezentativní sada vybraných vzorků. Na obrázcích 10 až 18 lze pozorovat záznamy reziduálních vrypů u testovaných vzorků z laserového skenovacího konfokálního mikroskopu, grafy závislosti aplikované zátěže a změny aktuální hloubky a též záznamy akustických emisí. Grafické záznamy reziduálních vrypů byly hodnoceny programem CorelDRAW x6 a výsledné hodnoty spolu s nejistotami byly spočteny předem připraveným programem v Excelu.

11.2.1. Vzorek „A0a/B0“

Obrázek 10 obsahuje výsledky týkající se vzorku s označením „A0a/B0“. Prvotní topografický přejezd v záznamu hloubky vykazuje skutečnost hladkého povrchu bez větších strukturních defektů. To lze potvrdit i optickou analýzou grafického záznamu.

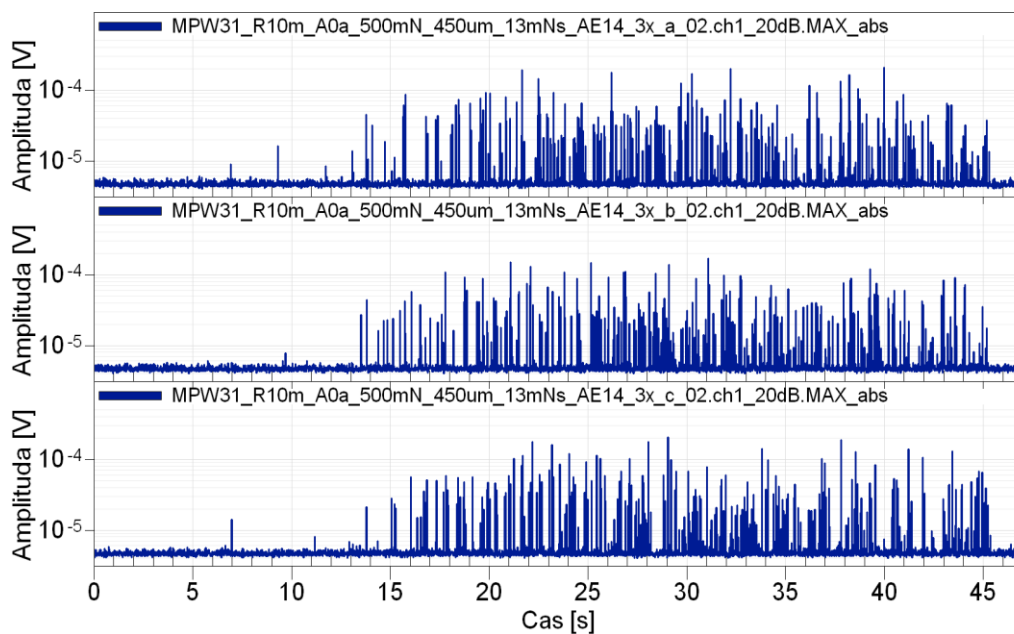
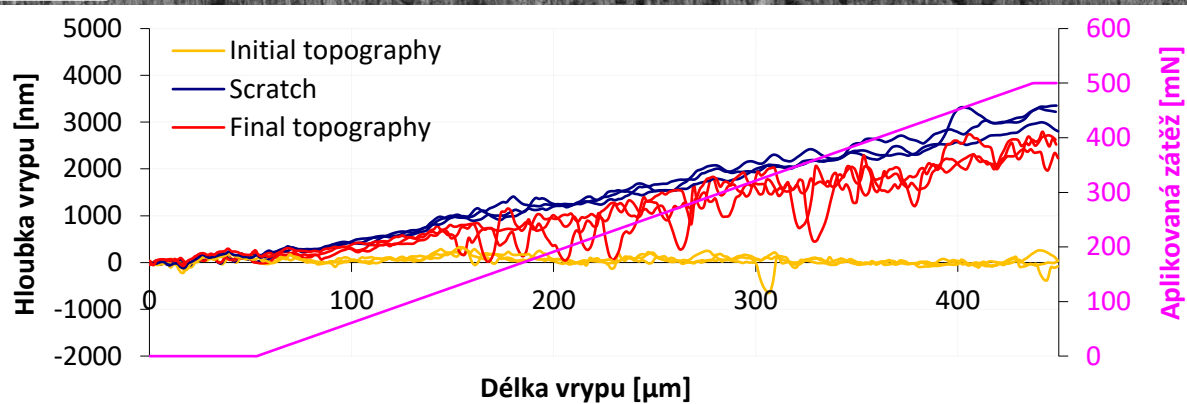
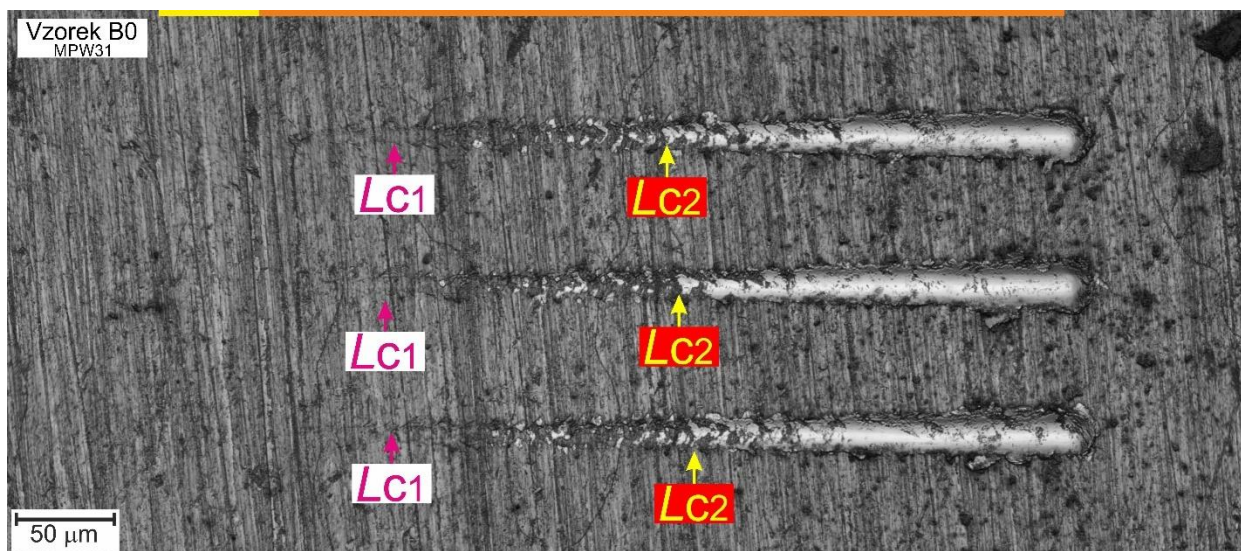
Ze samotného grafického záznamu reziduálních vrypů není zcela jasné, kde se oblast prvotního selhání L_{c1} nachází. Záznam akustické emise ovšem zobrazuje jednotné malé píky v čase $t = 10$ s. Tyto píky jsou viditelné u prvního i druhého vrypu a jsou v souladu se záznamem změny hloubky. Ten v oblasti zmiňovaných píků zobrazuje ostré fluktuace. Obdobný pík je u třetího vrypu detekovaný až o sekundu později tzn. v čase $t = 11$ s. Z obou záznamů lze dojít k závěru, že k prvotnímu selhání L_{c1} došlo již v oblasti okolo 85 μm od začátku vrypu. Všechny události lze odhalit při prozkoumání grafického záznamu, kdy ve vzdálenosti 85 μm ve vrstvě okolo vrypu vznikají první systematické praskliny. Hodnota kritické zátěže L_{c1} odpovídá $L_{c1} = 84,81 \pm 2,45$ mN.

U všech vrypů je možné pozorovat i menší píky, které byly detekovány již v čase $t = 7$ s. Ovšem záznamy hloubky ani grafické záznamy vrypů neukazují žádné viditelné události, ke kterým by v tomto čase došlo. Takové píky je možné vysvětlit možnými událostmi uvnitř struktury vrstvy. Jedním z možných scénářů je překročení meze kluzu a skluzu meziatomových rovin, což by mělo za následek náhlou a osamocenou akustickou emisi. Toto tvrzení by odpovídalo standardnímu průběhu tahové zkoušky, kdy po překročení meze kluzu následuje výrazná časová prodleva před další detekcí. Jiný scénář by mohl popisovat náhlý pohyb dislokací, jejichž pohyb byl zastaven blíže nespecifikovanou překážkou.

K dalšímu velkému charakternímu skoku dochází při vzdálenosti 150 μm od počátku vrypu neboli při hodnotě zátěže okolo 150 mN. V této oblasti začíná docházet k velkému praskání vrstvy a částečnému odhalování substrátu. Záznam změny hloubky vykazuje skokové změny hloubky vrypu, které tuto skutečnost potvrzují. Zde

již lze hovořit o kompletním selhání ochranných vlastností vrstvy, které se projevují její soudržností. Ke kompletnímu selhání vrstvy dohází v bodě L_{c2} , jemuž přísluší hodnota kritické zátěže $L_{c2} = 271,88 \pm 7,24$ mN.

Záznam hloubky vrypu ukazuje hladký průběh bez větších výkyvů, což poukazuje na dobrou homogenitu testované A0a/B0 vrstvy. Finální topografie zobrazuje skokové výkyvy v záznamech hloubky, což může vypovídat o skutečnosti přítomnosti nanočástic ve vrypu, vzniklých odlomením od vrstvy a jejich detekcí.



Obrázek 10: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku A0a/B0

11.2.2. Vzorek „AA0“

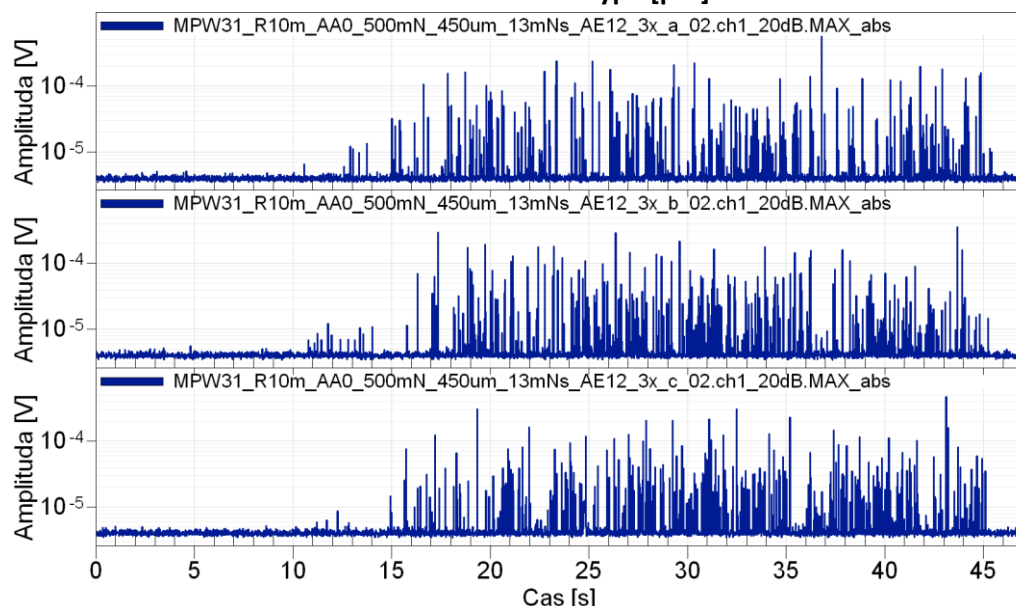
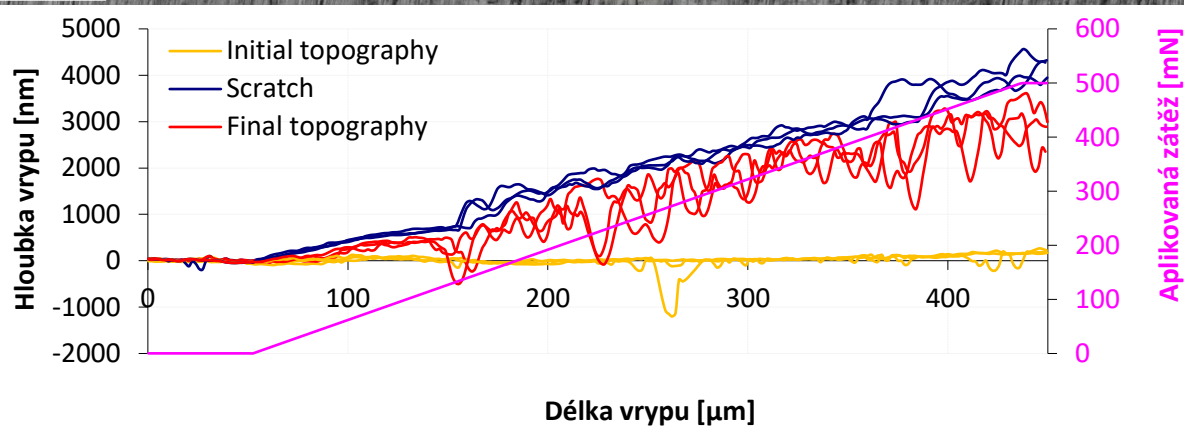
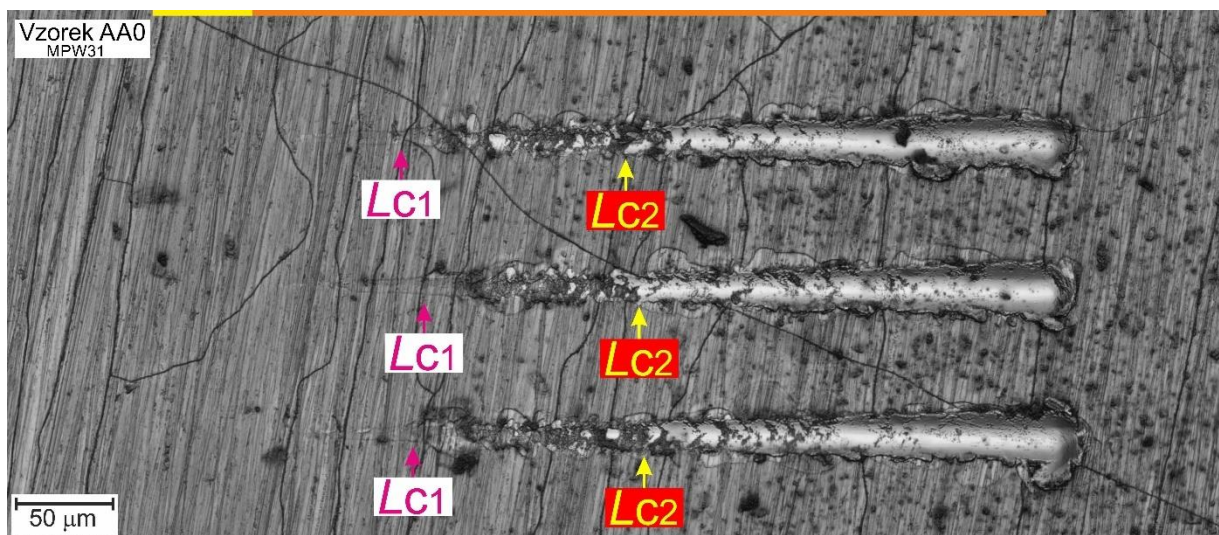
Na obrázku 11 jsou vyobrazeny výsledné záznamy pro dvouvrstvu s označením „AA0“. Pomocí první topografie bylo zjištěno, že povrch nabývá hladkého charakteru. Pouze v případě druhého vrypu topografie detekovala povrchový defekt, jež svým profilem vystupoval nad okolní vrstvou. Zároveň lze tvrdit, že tento defekt byl při topografii odstraněn, neboť při samotném vrypu nebyla žádná překážka zaznamenána.

Body počínajícího selhání vrstvy lze odhalit na základě záznamů akustických emisí, v nichž jsou téměř jednotně vyobrazeny píky v oblasti $t = 11$ s. Záznam změny hloubky žádné události nezobrazuje, tudíž lze předpokládat že buďto dochází k praskání a degradaci spodní deponované vrstvy nebo praskání vnitřní struktury svrchní vrstvy. Prvním bodům kritických zátěží připadá hodnota $L_{c1} = 105,31 \pm 6,15$ mN a vzdálenost 110 μm od počátku vrypu. Oproti monovrstvě A0a/B0 lze pozorovat 24% zlepšení, které poukazuje na zlepšení celkových ochranných vlastností vrstvy. Tento nárůst je patrný i z obrázku 17. Body kritických zátěží L_{c1} jsou viditelné i v grafickém záznamu, kde se projevují vznikem malých prasklin v horních částech vrypů.

Téměř okamžitě dochází k událostem, které jsou prezentovány velkým nárůstem hloubky vrypů i detekcí vysoce intenzivních signálů akustické emise. Tyto události lze vysvětlit selháním a možnou delaminací svrchní vrstvy systému. Při analýze grafického záznamu prvního vrypu je patrný obnažený substrát. To napovídá delaminaci i spodní vrstvy. Při těchto událostech jsou z grafického záznamu patrné vznikající velké praskliny po stranách vrypu.

K naprostému selhání vrstvy dochází při zátěžích $L_{c2} = 251,77 \pm 5,11$ mN, což odpovídá 7% poklesu oproti monovrstvě A0a/B0. Oproti vrstvě A0a/B0 lze i po bodu L_{c2} pozorovat tvorbu velkých prasklin po stranách vrypu, což poukazuje na znatelně horší kohezi celé dvouvrstvy AA0. To může být způsobeno nedostatečnou provázaností obou vrstev mající za následek výrazně horší adhezi horní vrstvy vůči vrstvě spodní. Nedostatečná adheze svrchní vrstvy způsobuje její oddělování a vznik prasklin pozorovatelných v grafickém záznamu.

Lze předpokládat, že tloušťka dvouvrstvého systému AA0 pravděpodobně překračuje určitou kritickou tloušťku užitého materiálu, při jejíž překročení se v systému kumulují velká napětí. Tato napětí mají za následek samovolné praskání, které protíná celou vrstvu a je velmi dobře viditelné na grafickém záznamu.



Obrázek 11: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku AA0

11.2.3. Vzorek „AAA0“

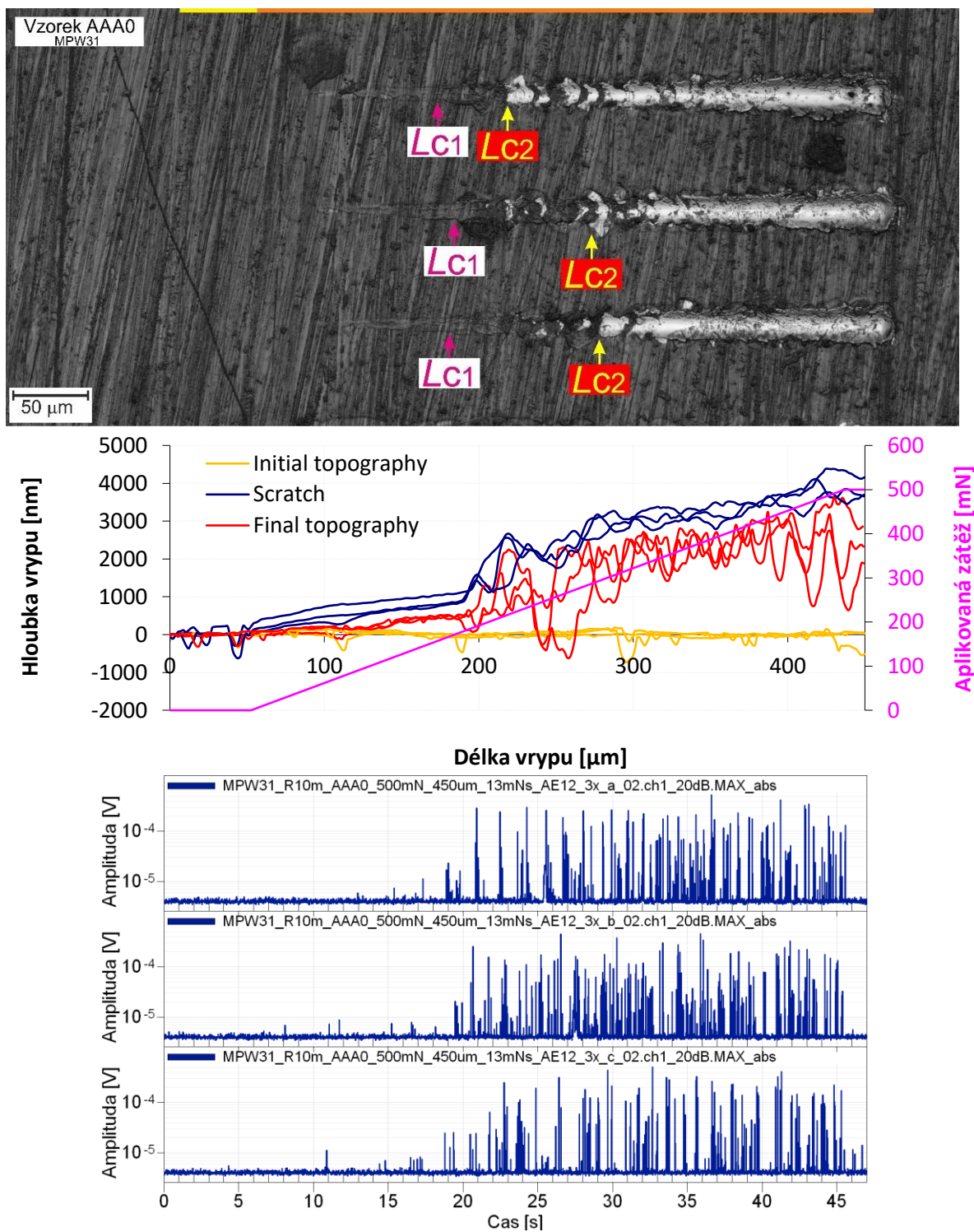
Na obrázku 12 lze vidět výsledky testování trojvrstvého systému označeném „AAA0“. Záznam úvodního topografického přejezdu vypovídá o drsnějším charakteru svrchní vrstvy. Z grafického záznamu je patrný postřeh, že svrchní vrstva je pokryta blíže nespecifikovanými částicemi, které vyčnívají nad okolní povrch. Tyto povrchové vady mohly vzniknout následkem odpařování volatilních složek ze spodních vrstev při fázi společné pyrolýzy. Tímto způsobem mohlo dojít k tvorbě bublin ve svrchní vrstvě, které byly při procesu chladnutí vytvrzeny a na povrchu zůstaly. Již na základě tohoto pozorování lze předpokládat sníženou kohezi celého systému a sníženou míru adheze svrchní vrstvy.

Již na prvních 50 μm od počátku vrypu lze sledovat výrazné kolísání, které výše popsané domněnky potvrzuje. Zároveň lze na záznamu akustických emisí pozorovat výrazné píky při čase $t = 11 \text{ s}$. Tento čas odpovídá vzdálenosti 110 μm od počátku vrypu, kde lze z grafického záznamu odhalit nevýraznou ale dominující čáru počínající ve velkém póru a dále protínající téměř celý vzorek. Tato linie může představovat souvislou řadu navzájem propojených dislokací, která se nakonec jeví jako skluzová čára. Její překročení při samotném vrypu mohlo způsobit následně detekovaný akustický signál.

K bodu prvotních poškození odpovídá zátěž $L_{c1} = 160,61 \pm 5,86 \text{ mN}$. Od tohoto bodu lze pozorovat systematický vznik prasklin po obou stranách vrypu. Trojvrstva AAA0 tedy vykazuje 52% zlepšení oproti dvouvrstvě AA0. Lze tedy předpokládat zvýšení míry strukturní podpory spodními vrstvami systému, jež svrchní vrstvu podírají. Tím zabraňují vtlačení materiálu z povrchu vlivem pohybujícího se indentoru do nižších poloh systému.

U prvního vrypu je téměř okamžitě po překročení L_{c1} pozorované selhání celého systému, a tudíž bodu L_{c2} . Při bližší analýze této události lze odhalit, že k selhání systému došlo na hranici již dříve poškozené oblasti. Tato oblast je patrná díky nevýrazně tmavšímu zbarvení a prasklin okolo jejího okraje. Obecně se nemusí jednat o defekt svrchní vrstvy a je možné, že se jedná o poškození níže položené vrstvy. Indentor mohl během vrypu výrazněji zasáhnout právě tuto poškozenou oblast, což vedlo k její degradaci projevující se do okolních vrstev. Vzhledem k tomu, že v tomto bodě nastala celková delaminace systému, lze se domnívat, že poškozená byla vrstva ležící na substrátu. Body L_{c2} u zbylých dvou vrypů nastaly při podobných zátěžích. Předcházela jim tvorba výrazných a hlubokých prasklin, které lze přisoudit počínající degradaci spodních vrstev. Průměrná hodnota kritického selhání odpovídá $L_{c2} = 261,04 \pm 35,01 \text{ mN}$. Opět se jedná o 4% nárůst vůči dvouvrstvě AA0.

Po překročení bodů kritických zátěží L_{c2} i nadále docházelo k růstu výrazných prasklin po obou okrajích vrypů, což má za následek větší okrajové otřepení oproti dosud zmíněným vzorkům.



Obrázek 12: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku AAA0

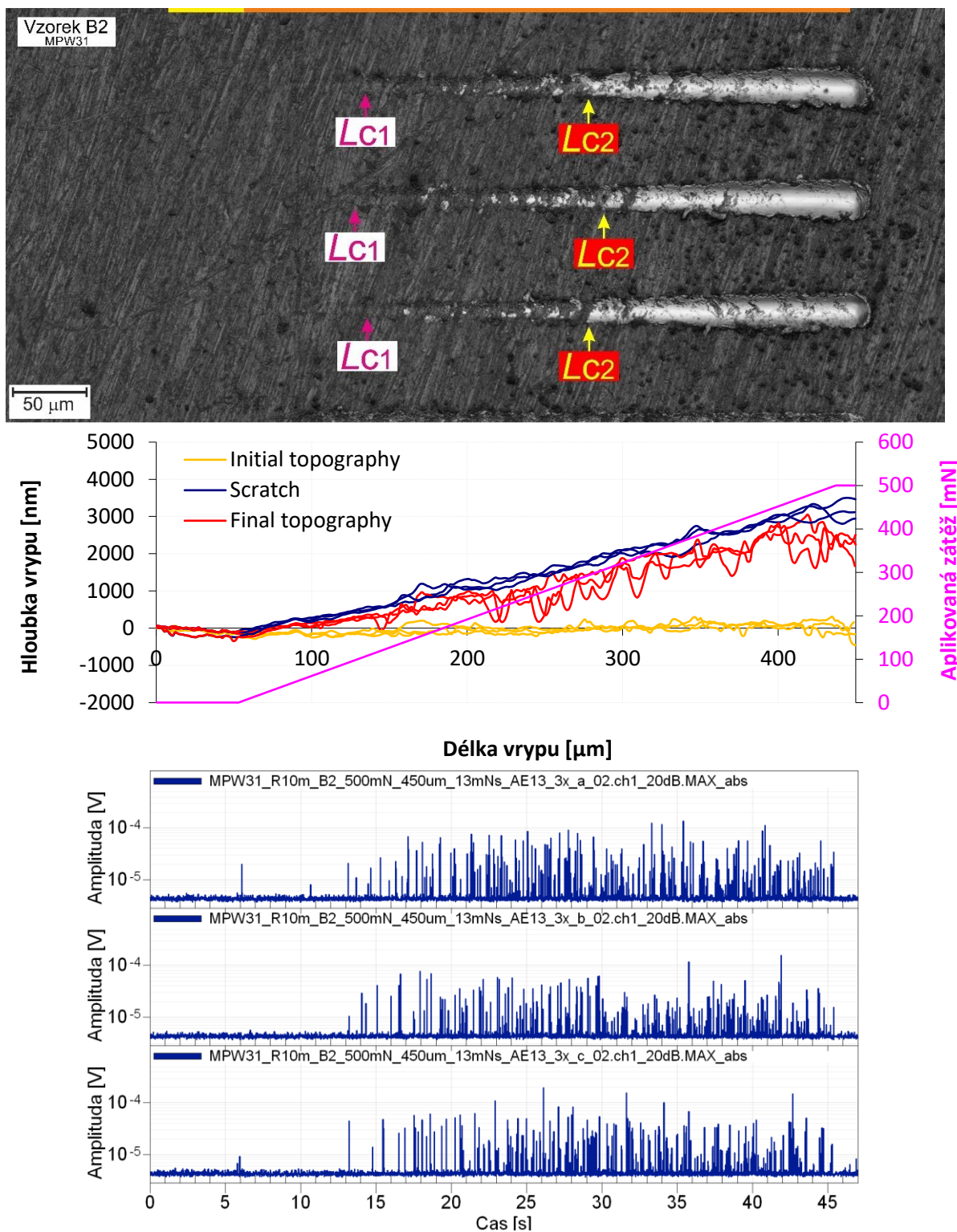
11.2.4. Vzorek „B2“

Úvodní topografický přejezd vzorku s označením „B2“, viditelný na obrázku 13, odhaluje výrazně drsnější povrch než vzorky tvořené čistým PHPS prekurzorem. Může se ovšem jednat pouze o vliv nedostatečně hladkého substrátu. Již prvním pohledem lze povrch vyobrazený grafickým záznamem rozdělit na dvě oblasti, přičemž každá z nich nabývá trochu jiného charakteru. Pravá polovina grafického záznamu vykazuje velké množství blíže nespecifikovaných částic. Pravděpodobně se ovšem jedná o částice vzniklé rozdrolením vrstvy při samotném vrypu a celkový povrchový charakter vzorku bude obdobný vyobrazené levé části. Tuto skutečnost lze vyvodit na základě analýzy grafických záznamů reziduálních vrypů dalších vzorků (obrázky 14 až 18). Vzhledem k malému množství obsaženého uhlíku se jedná o téměř transparentní vrstvu. Lze skrze ni pozorovat defekty vzniklé na povrchu substrátu během fáze broušení.

Záznamy akustických emisí u prvního a třetího vrypu vyobrazují píky při čase $t = 6$ s. V případě prvního vrypu pík zřejmě vznikl přejezdem indentoru přes dříve vzniklý reziduální defekt. Ten je pozorovatelný ve formě tenké nevýrazné linie v rané fázi vrypu. U třetího vrypu je pravděpodobně detekován přejezd indentoru přes obdobný defekt. Že se nejedná o případné vnitřní pochody vzorku lze dedukovat ze skutečnosti, že oba píky nabývají různé velikosti a při druhém vrypu k obdobné události nedošlo. Tudíž pravděpodobně nelze uvažovat případná systematická selhání vrstvy v této oblasti.

Oblast prvních kritických zátěží přísluší hodnotě $L_{c1} = 101,71 \pm 4,70$ mN. Při této zátěži vznikají systematické trhliny po obou stranách vrypu. I přesto hranice vrypu zůstává homogenní a nedochází k většímu šíření prasklin dále do vrstvy. Toto poukazuje na dobré kohezní a adhezní vlastnosti vrstvy.

Při vzdálenosti okolo 180 μm dochází k prvotnímu občasnému odhalení substrátu, což potvrzují jak grafické záznamy, tak skokové změny v záznamech hloubky. Hodnota druhých kritických zátěží odpovídá $L_{c2} = 300,02 \pm 6,10$ mN. Oproti vzorku B0 je zaznamenáno zlepšení o 10 %. Zároveň lze pozorovat naprostou delaminaci vrstvy a pozůstatek pouze čistého substrátu. Zajímavým úkazem je náhlá tvorba velkých trhlin při konci vrypů. Naskytá se tvrzení, že po delaminaci vrstvy indentor před sebou „tlačí“ rozdrolené pozůstatky vrstvy. Ty při pohybu mohou okraje vrypu výrazně poškozovat. Tyto pozůstatky vrstvy lze pozorovat všude v okolí vrypů.



Obrázek 13: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku B2

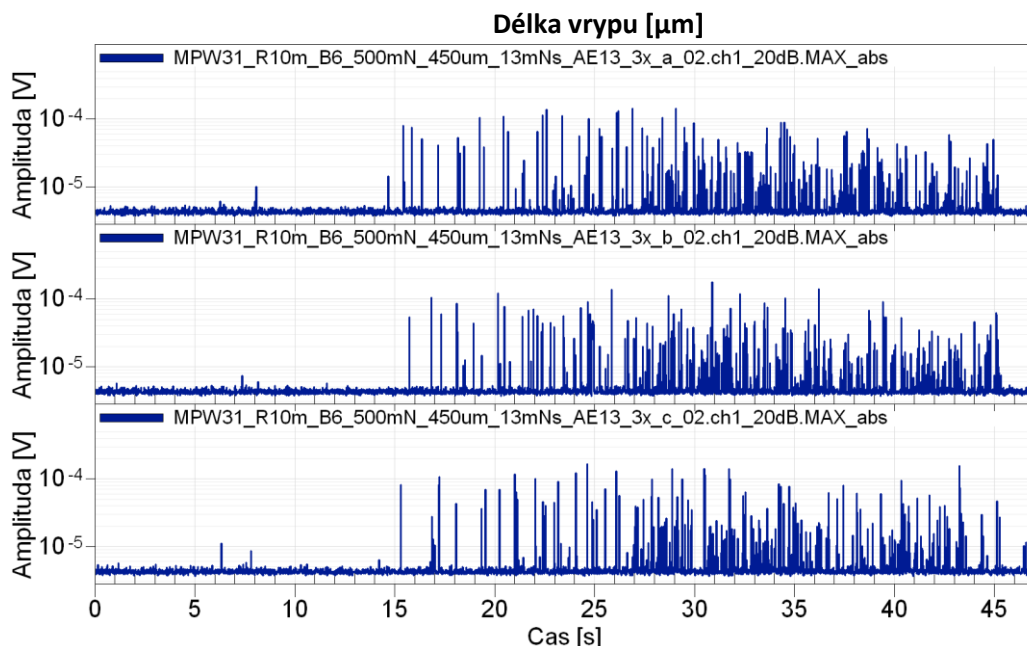
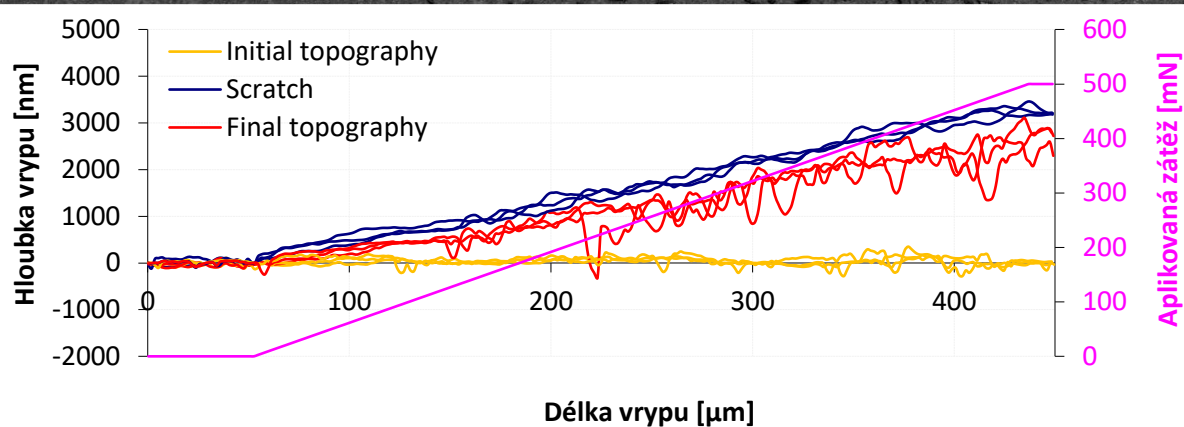
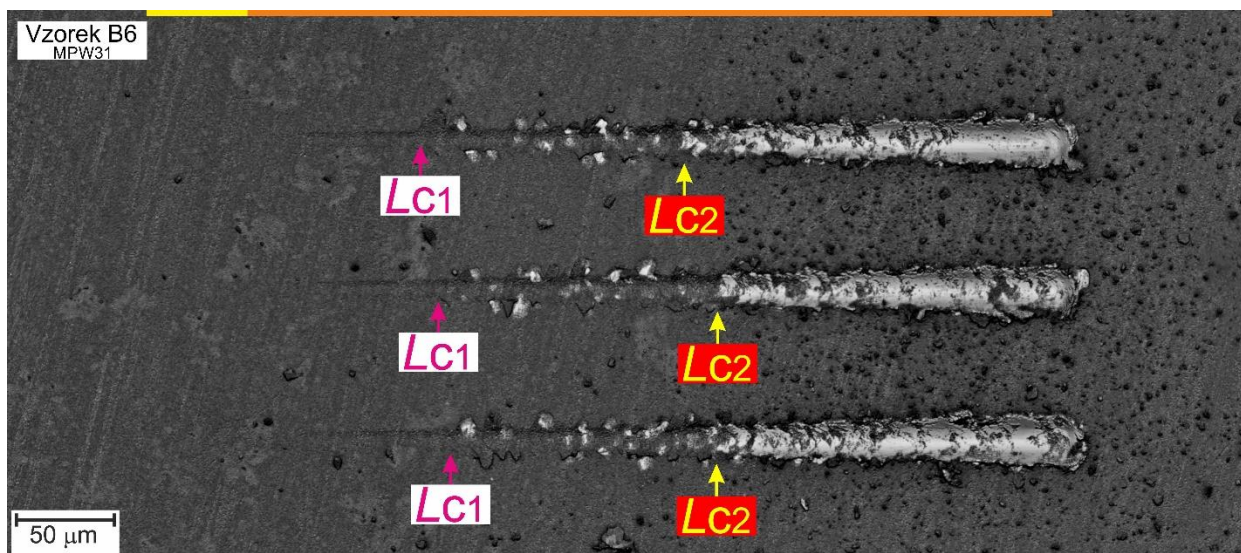
11.2.5. Vzorek „B6“

Analýzou grafického záznamu vzorku s označením „B6“ v obrázku 14 lze dedukovat kvalitní homogenní povrch bez větších viditelných defektů. Původní přejezdová topografie odhaluje hladší povrch než v případě vzorku B2. Tato skutečnost může být způsobena kvalitnější povrchovou úpravou substrátu nebo větší tloušťku samotné vrstvy. V záznamu hloubky lze dále pozorovat oblast ve vzdálenosti 360 μm od počátku vrypu, která vykazuje znatelně drsnější charakter. Toto pozorování lze vysvětlit případnou na substrát uchycenou a na tuto oblast koncentrovanou nehomogenitou. Po překročení vzdálenosti 410 μm od počátku vrypu byl detekován opět hladký charakter. Oproti vzorku B2 lze pozorovat znatelnější ztmavnutí vzorku způsobené vyšší koncentrací pyrolyzovaného uhlíku.

V záznamu akustických emisí lze v časovém intervalu od $t = 6$ s do $t = 9$ s pozorovat systematické tvoření píků. Analýza grafického záznamu nedokazuje přítomnost povrchových událostí, které by bylo možné považovat za zdroje akustického signálu. Taktéž prozkoumání záznamu hloubky neodhalilo žádné skokové změny, jež by mohly být zdrojem. Lze tedy přemítat o možných vnitřních pochodech testovaného vzorku. Jelikož se jedná o systematickou detekci píků při stejném časovém intervalu, lze vyloučit, že se jedná o náhodné jevy vzniklé případnou nehomogenitou v dané oblasti.

Hodnota kritické zátěže prvotního selhání vrstvy odpovídá $L_{c1} = 121,11 \pm 7,99$ mN. U všech tří vrypů se oblast vyznačuje tvorbou velmi malých trhlin po stranách vrypů a následným vznikem velkloplošných prasklin. Následně je možné pozorovat postupné šíření těchto prasklin ve směru vrypu, které vede k odtržení částí vrstev a obnažení substrátu. K těmto událostem dochází oproti vzorku B2 o 20 μm dříve. I přesto je možno na základě záznamu hloubky vrstvě přisoudit dobré kohezní vlastnosti, neboť hloubka vrypu stoupá lineárně bez větších skokových událostí.

K celkovému selhání vrstvy dochází při kritických zátěžích o hodnotě $L_{c2} = 296,29 \pm 9,96$ mN. Jedná se o 1,25% zhoršení oproti vzorku B2. I po překročení hodnoty L_{c2} lze na substrátu stále pozorovat zbytky vrstvy, což poukazuje na skutečnost dobrých adhezních vlastností. Je tedy možné tvrdit, že došlo ke zlepšení adhezních vlastností oproti vzorku B2, neboť v jeho případě po překročení kritické zátěže L_{c2} grafický záznam i záznam hloubky vykazují pouze čistý substrát bez zbytků deponované vrstvy. Okolo reziduálních vrypů je možné pozorovat rozdrobené částice vrstvy.



Obrázek 14: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku B6

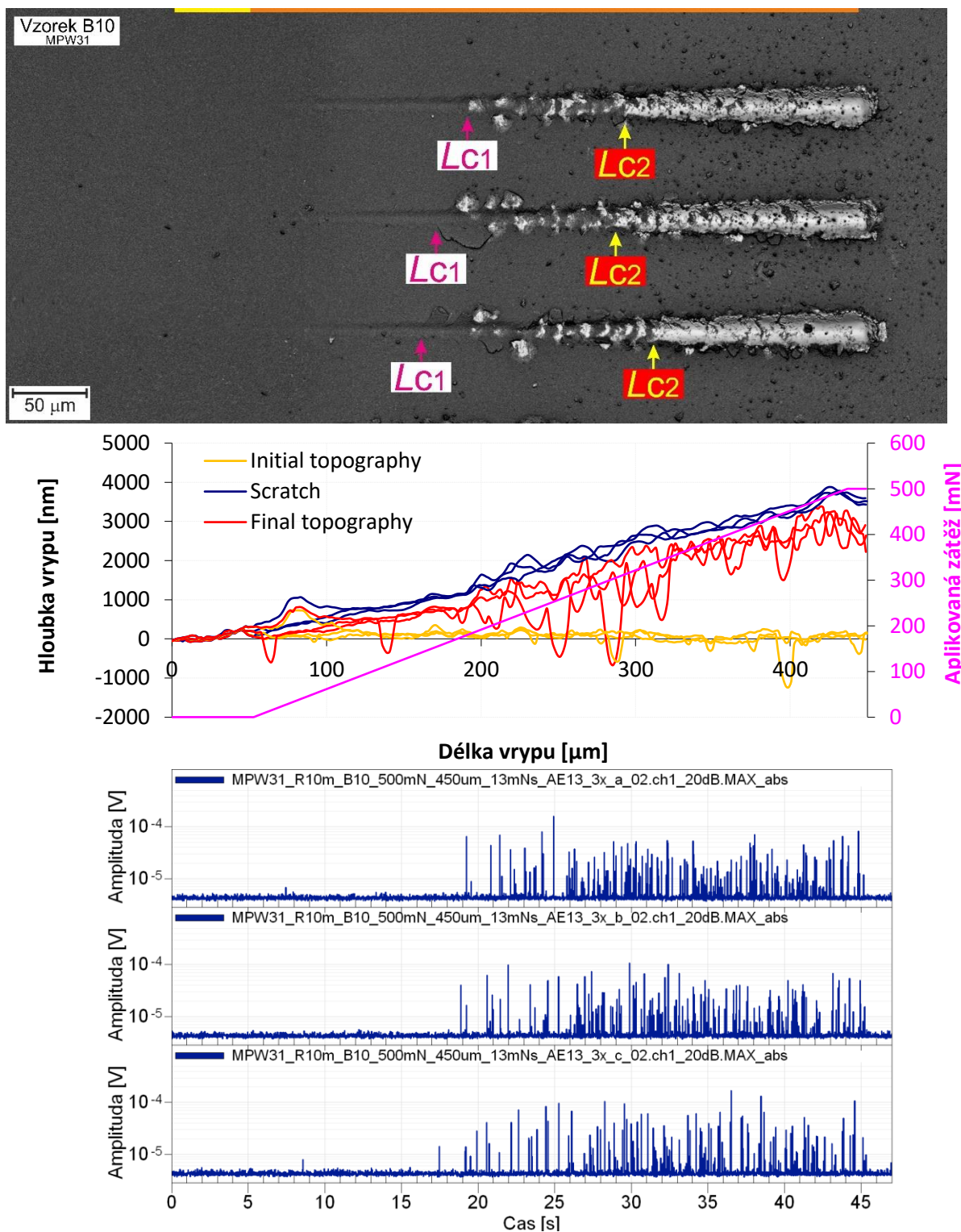
11.2.6. Vzorek „B10“

Grafický záznam vzorku označeném „B10“ v obrázku 15 odhaluje velmi kvalitní a homogenní povrch. Homogenní a hladký povrch lze potvrdit analýzou úvodních topografických přejezdů v záznamu hloubky. Ty vykazují čistý a téměř ničím nerušený přejezd. Vyšší koncentrace uhlíku způsobila skutečnost, že vzorek B10 je netransparentní.

Záznam akustických emisí u prvního a třetího přejezdu odhaluje malé píky v čase $t = 8$ s. V případě prvního vrypu je na základě porovnání grafického záznamu a záznamu hloubky možné vyvodit závěr možné přítomnosti blíže nespecifikovaných vnitřních pochodů. Záznam hloubky v případě třetího vrypu vykazuje velký skok, který je možným zdrojem detekovaného akustického signálu. Ovšem žádná viditelná událost v grafickém záznamu není pozorována. To je v přímém rozporu se záznamem hloubky a akustické emise, které jasně dokládají přítomnost nemalé události. Naskýtá se vysvětlení, že v oblasti třetího vrypu ve vzdálenosti 80 μm od počátku vrypu, je pod povrchem přítomná dutina. Ta mohla vzniknout jako bublina po evaporaci volatilních látek při procesu pyrolýzy. Její horní vrstva může nabývat takové pružnosti, že při přejezdu indentorem mohla svým prohnutím způsobit nárůst detekované hloubky. Po odstranění indentoru by následoval pružný návrat do původního stavu a tento proces by opticky nebylo možné pozorovat. Tato teorie přesně odpovídá zaznamenané události.

K prvotnímu selhání vrstvy dochází při hodnotě kritické zátěže $L_{c1} = 163,41 \pm 16,52$ mN. Je pozorovatelné 35% zlepšení oproti vzorku B6. Během prvního vrypu dochází při této zátěži k téměř okamžitému částečnému odhalení substrátu. Odhalení substrátu v této vzdálenosti vykazují i zbylé dva vrypy. V jejich případě ovšem předcházela tvorba velkoplošných prasklin, které vykazují od vrypu rozbíhající se tvar. Praskliny podléhají systematickému vznikaní po zbytek vrypu, avšak jsou koncentrovány pouze na hrany vrypů. Jelikož nedochází k jejich šíření dále od hran vrypů, lze pojednávat o dobré míře koheze vzorku B10.

Ke kompletnímu selhání vrstvy dochází při zátěži $L_{c2} = 325,61 \pm 13,81$ mN. Jedná se 10% zlepšení oproti vzorku B6 a 20% zlepšení oproti vzorku B0. I po překročení zátěže této hodnoty grafický záznam vrypu dokazuje přítomnost zbytků vrstvy stále pevně držících na substrátu, což dokazuje dobrou adhezi. Obdobně jako u předchozích vzorků jsou okolo vrypu jasně patrné částice vzniklé rozdrolením vrstvy.



Obrázek 15: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku B10

11.2.7. Vzorek „B15“

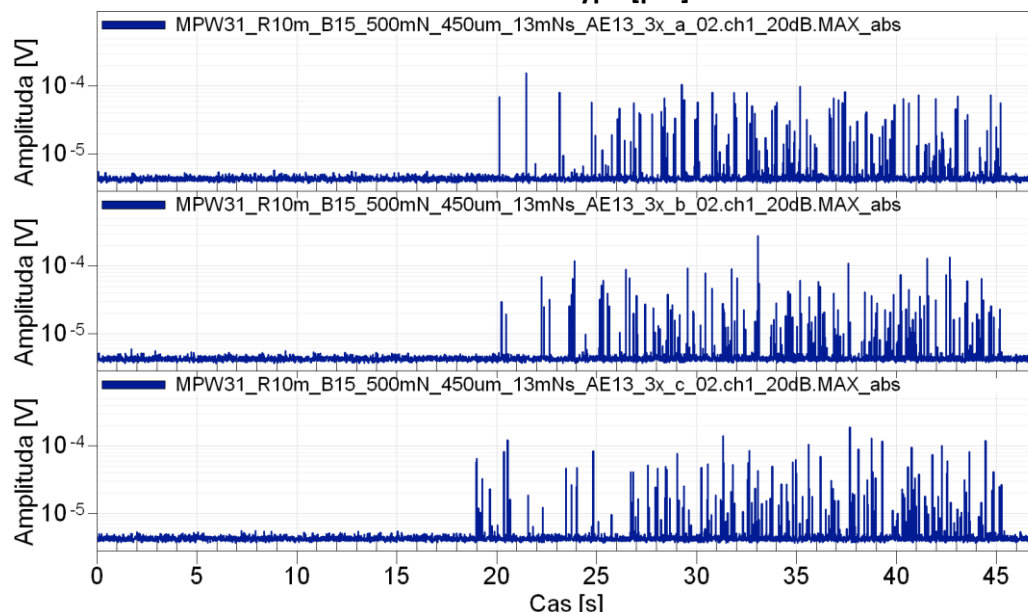
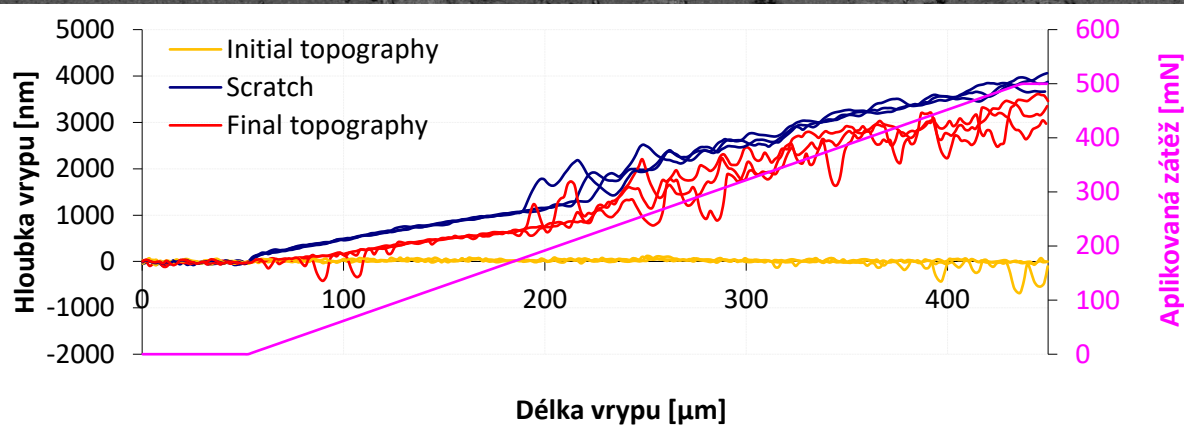
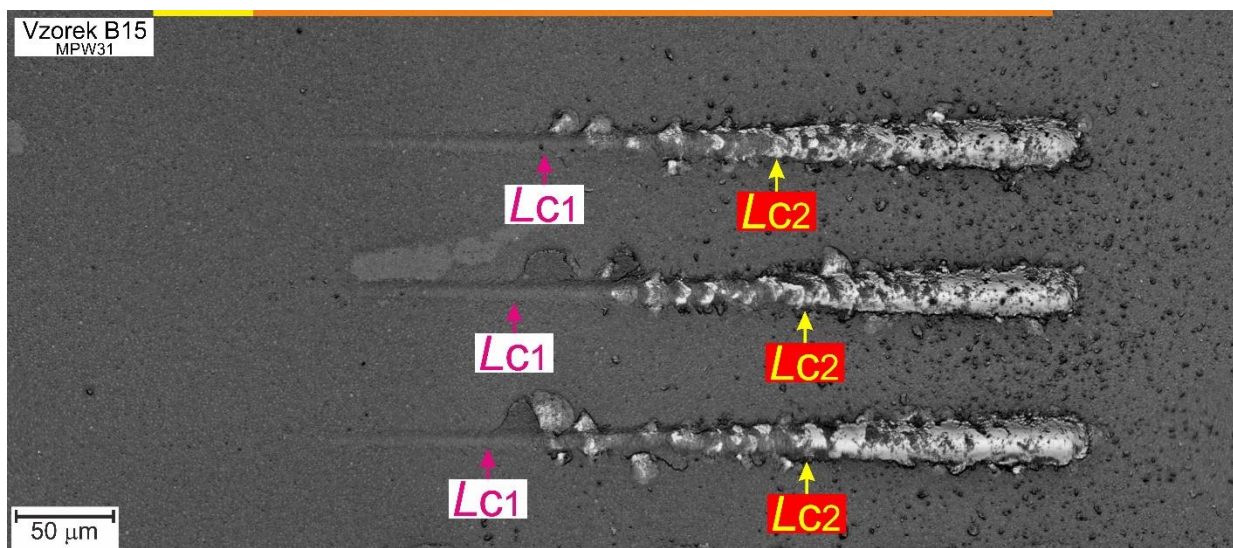
Jak grafický záznam, tak úvodní topografické přejezdy vzorku s označením „B15“ v obrázku 16 dokazují vysokou kvalitu a hladkost povrchu. Povrch po optické analýze dosahuje vysoké homogenity, která je narušena pouze značně světlejší oblastí ve střední části vzorku. Vzorek ovšem obecně vykazuje plně neprůhledný charakter.

Záznamy akustické emise až do oblastí prvotních selhání vrstvy nedetekují žádné akustické signály, což poukazuje na velmi dobré kohezní vlastnosti. V grafickém záznamu je patrný vznikající vryp, který ovšem není doprovázený tvorbou jakýchkoliv prasklin. I toto poukazuje na velmi kvalitní kohezi.

K prvotnímu selhání vrstvy dochází při zátěži $L_{c1} = 170,62 \pm 15,00$ mN. Je charakterizováno periodickým vznikem velkoplošných prasklin v horních oblastech vrypu. I po vzniku prasklin ale nedochází k odhalování substrátu jako u vzorku B10. To implikuje velmi dobrou kohezi vůči substrátu. Hodnoty kritické zátěže L_{c1} vykazují oproti vzorku B10 4,5% nárůst a 101% nárůst vůči vzorku B0.

I po prvotních kritických bodech, které jsou patrné i ze záznamu změny hloubky, kde se projevují skokovým zvýšením hodnoty detekované hloubky, má trend detekované hloubky vrypu lineární charakter. To opět poukazuje na velmi dobré kohezní vlastnosti.

Kritické selhání vrstvy odpovídá hodnotě $L_{c2} = 353,06 \pm 8,97$ mN. Jedná se o 8% zlepšení oproti vzoru B10 a 30% zlepšení oproti vzorku B0. Jako u předešlých uhlíkem dopovaných vzorků jsou patrné ostrůvky zbylé vrstvy stále držící na substrátu a částice rozdrčené vrstvy v okolí vrypů.



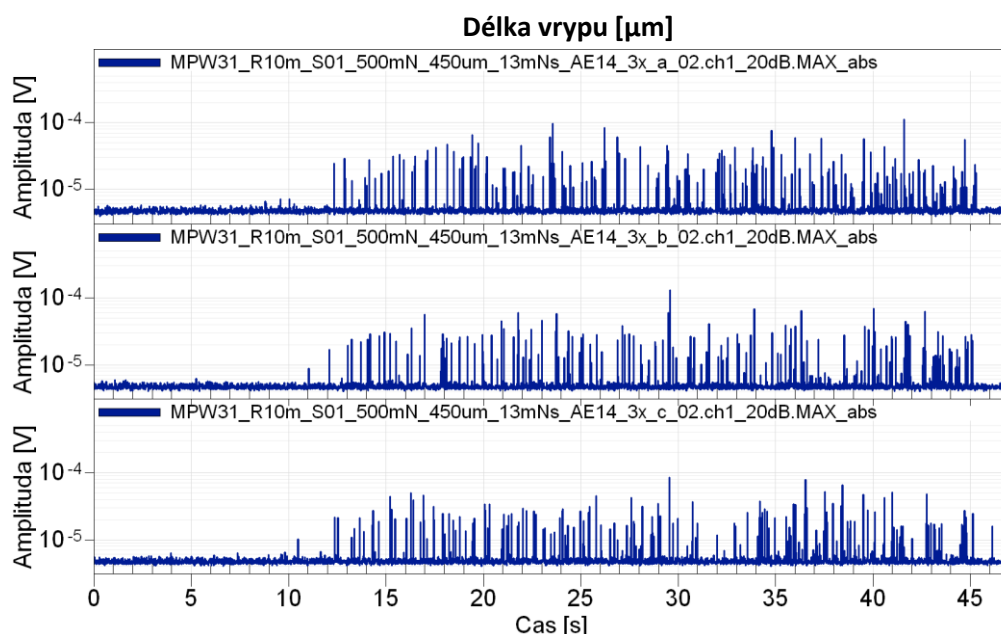
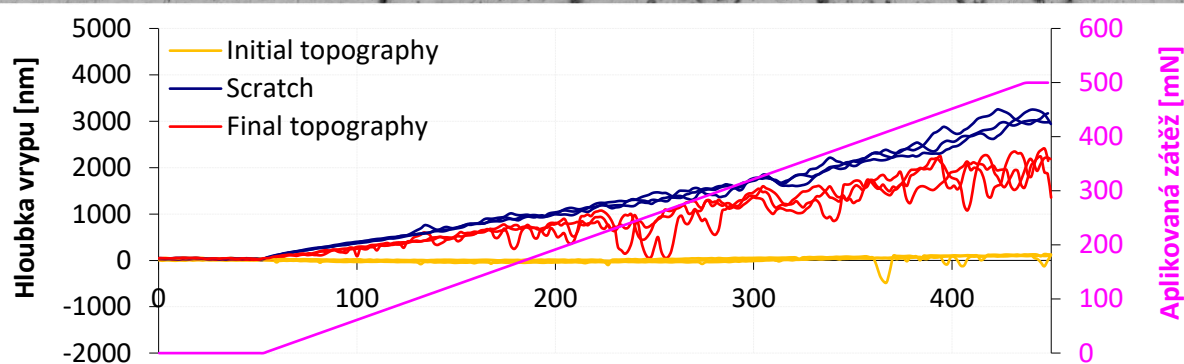
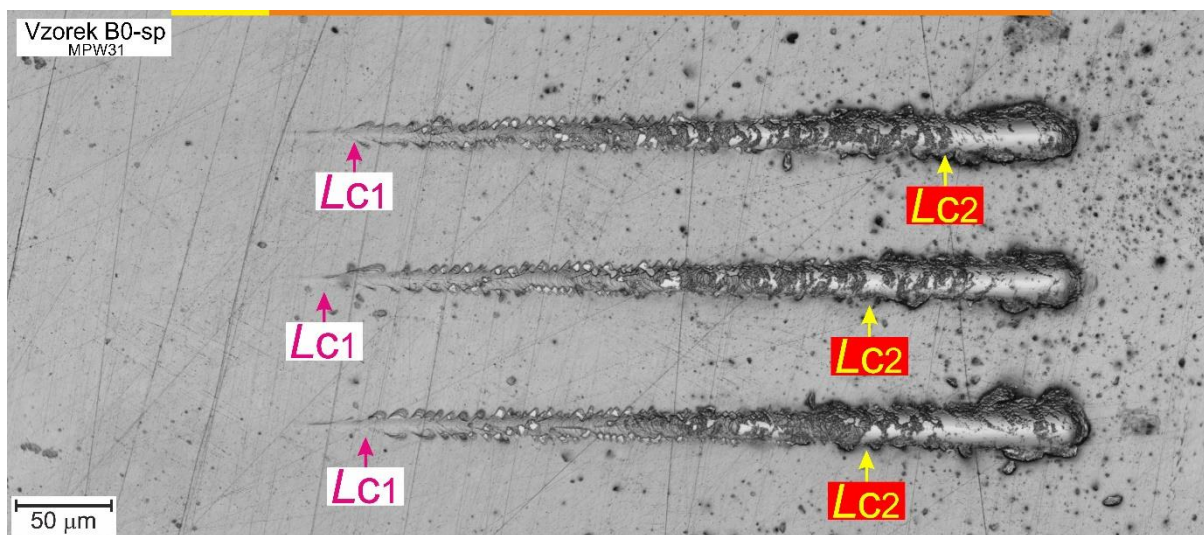
Obrázek 16: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku B15

11.2.8. Vzorek „B0-sp“

Obrázek 17 obsahuje výsledky testovaného vzorku s označením „B0-sp“. Prvotní topografie odhalují opravdu velmi hladký povrch. Prvotní topografie třetího vrypu při vzdálenosti 360 μm od počátku vrypu detekovala blíže nespecifikovanou nečistotu, která byla zároveň při topografii indentorem odstraněna. Grafický záznam vzorku B0-sp zároveň dokazuje přítomnosti téměř svislých linií, které protínají celý vzorek. Je možné tvrdit, že se jedná o reziduální rýhy v substrátu vzniklé při fázích broušení a leštění. Toto tvrzení lze podpořit faktem, že pokud by se jednalo o porušení testované vrstvy, byl by detekován záznam hloubky či akustické emise při přejezdu indentoru přes takovou poruchu. V případě záznamu hloubky se takovýto kontakt indentoru a poruchy projevil poklesem či nárůstem aktuální detekované hloubky. V případě akustické emise lze predikovat takovýto kontakt jako zdroj akustického signálu. Obojí lze vyvrátit analýzou pořízených záznamů a lze tedy tvrdit, že pozorovatelné reziduální rýhy přísluší substrátu a deponovaná vrstva nabývá transparentního charakteru.

Body prvotních selhání vrstvy lze díky transparenci vznikajícímu kontrastu odhalit velmi snadno. Projevují se počínající tvorbou prasklin ve směru vrypu. Hodnota zátěže těchto bodů odpovídá $L_{c1} = 52,47 \pm 11,61 \text{ mN}$. Oproti vzorku B0 se jedná o 38% zhoršení. Zajímavé je pozorování pravidelného uspořádání tvořících se prasklin, které po překročení hodnoty $L = 150 \text{ mN}$ aplikované zátěže vykazují téměř pravoúhlý charakter. To napovídá pravidelně provázané struktuře. Substrát je v této oblasti obnažený na pár místech, což poukazuje na dobrou adhezi vrstvy k substrátu. Záznam hloubky zároveň vykazuje lineární trend, ze kterého plyne velmi dobré kohezní vlastnosti.

Body celkového selhání testované vrstvy B0-sp odpovídají hodnotě $L_{c2} = 415,50 \pm 24,17 \text{ mN}$ a oproti vzorku B0 se jedná o 53% zlepšení. Projevují se kompletní delaminací vrstvy, i když dále lze pozorovat ještě částečné zbytky vrstvy, které na substrátu i nadále drží. Toto potvrzuje domněnku o dobré adhezi vrstvy k substrátu. Ke konci vrypů jsou pozorovatelné velké odštěpy vrstev po jejich okrajích. Tyto odštěpy jsou pravděpodobně způsobeny nahromaděním materiálu vrstvy před indentorem, mající za následek rozsáhlé praskání vrstvy. Okolo vrypů lze pozorovat roztroušené částice delaminované vrstvy.



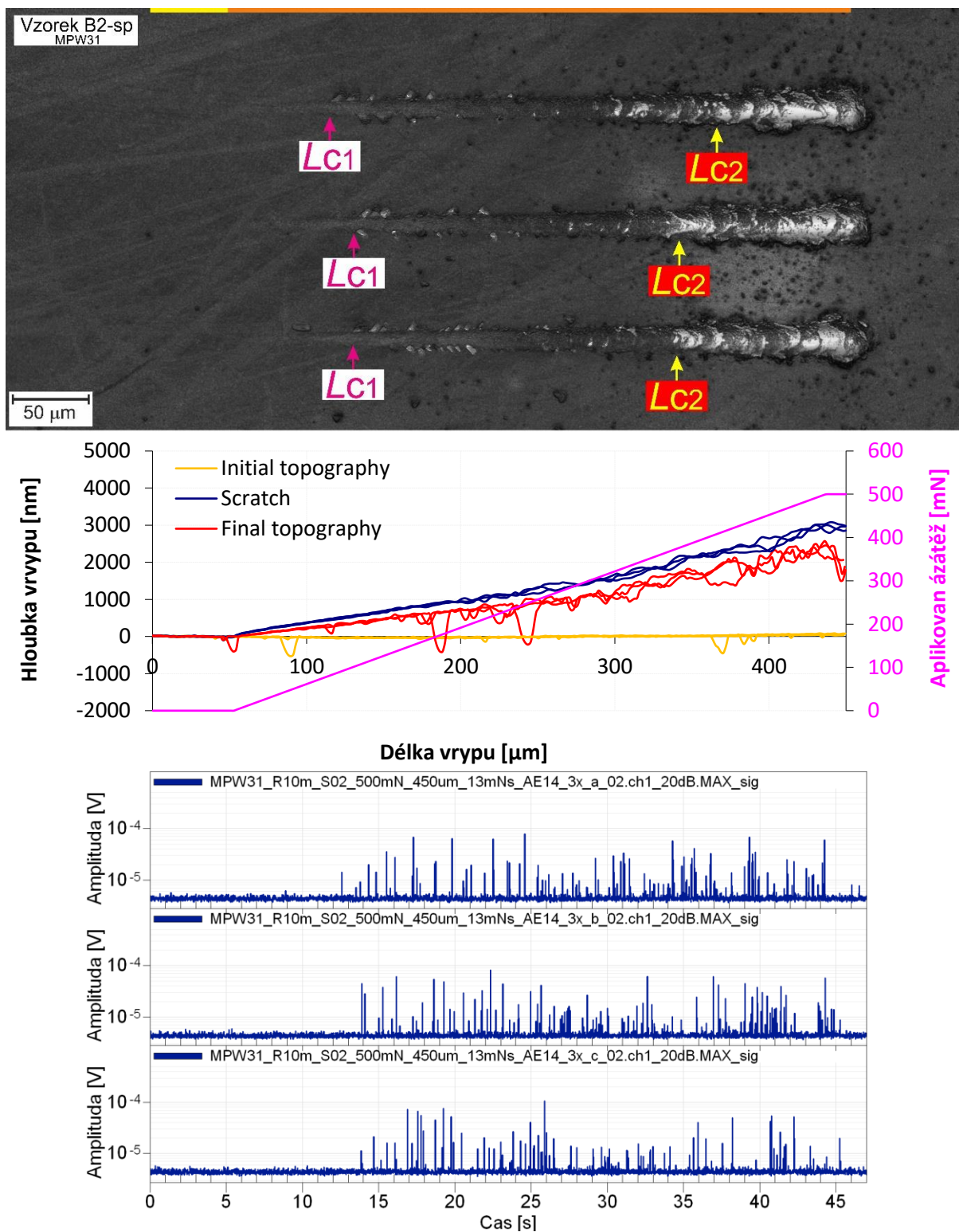
Obrázek 17: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku B0-sp

11.2.9. Vzorek „B2-sp“

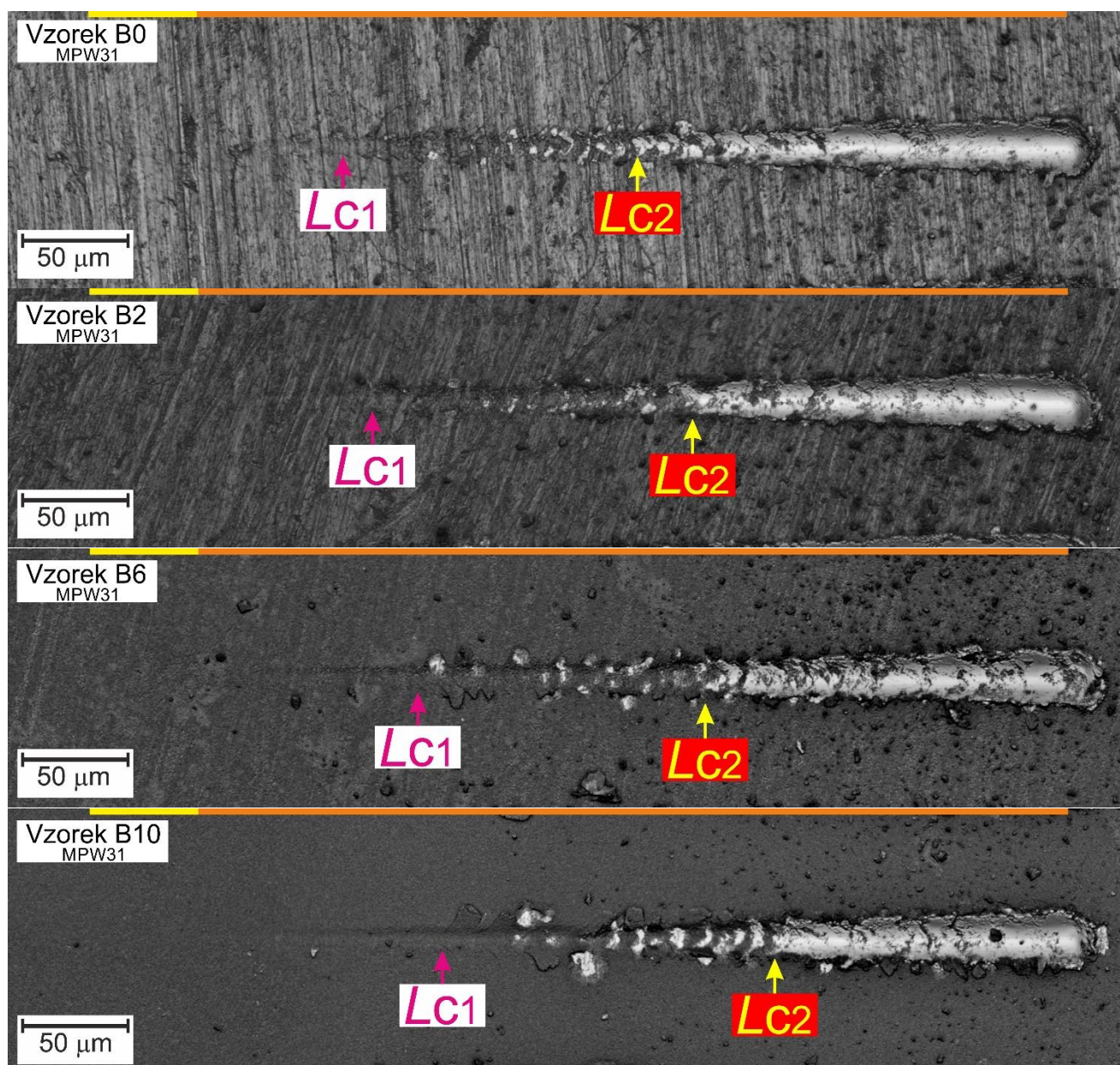
Vzorek s označením „B2-sp“ vykazuje stejně vysoce kvalitní a hladký povrch jako vzorek B0-sp, což je patrné z topografických přejezdů v záznamu hloubky na obrázku 18. Homogenní vzhled povrchu vzorku narušují jen světlejší pruhy protínající celý vzorek. Není přesně jasné, jak tyto pruhy mohly vzniknout a co představují. Může se jednat o oblasti s nižší úrovní promíchání obou prekurzorů či částečné prosvítání substrátu. Stejně jako u vzorku B0-sp lze jasně pozorovat počínající fáze vrypů, jež nedoprovází žádné vnitřní události.

Prvotní selhání vrstvy odpovídá hodnotě kritické zátěže $L_{c1} = 98,25 \pm 9,34$ mN, což představuje 3% zhoršení vlastností vzorku B2 a 88% zlepšení oproti vzorku B0-sp. Opět je možné pozorovat periodickou tvorbu prasklin nabývajících téměř pravoúhlých tvarů. Oproti vzorku B0-sp takovéto praskliny vznikají pouze na vzdálenostním intervalu 130 μ m až 230 μ m od počátku vrypu. Následuje oblast, ve které je tvorba prasklin i jejich velikost výrazně menší. To může být způsobeno vyšší kohezí vrstvy, která je patrná až při aplikaci vyššího zatížení. Je možné, že svrchní atomové hladiny zkoumané vrstvy B2-sp působením vzduchu částečně degradovaly, což má za následek snížení jejich adhezně-kohezních vlastností vůči objemu systému. Tyto svrchní vrstvy poté mohly být indentorem při nižších hodnotách aplikované zátěže L kriticky poničeny, což by se projevilo tvorbou prasklin. Jejich proražení a následné zavedení indentoru do oblasti nedegenerovaného objemu systému by dále mohlo vést k ústupu tvorby takovýchto prasklin.

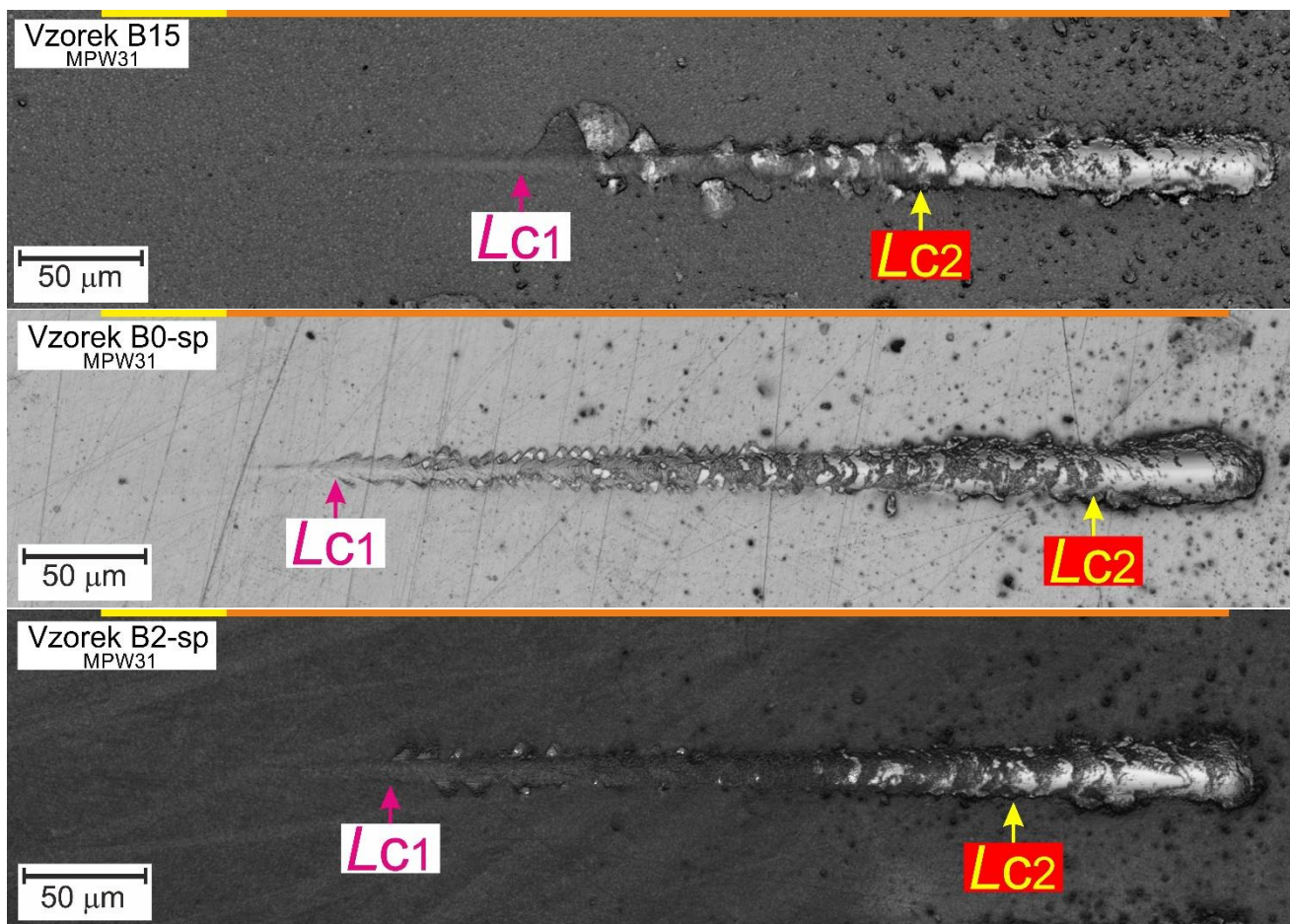
Následuje oblast kompletního selhání vrstvy, nastávající při hodnotě zátěže $L_{c2} = 386,59 \pm 15,26$ mN. Tato hodnota představuje 29% zlepšení oproti vzorku „B2“. Lineární charakter záznamu hloubky poukazuje na velmi dobrou kohezi celého systému.



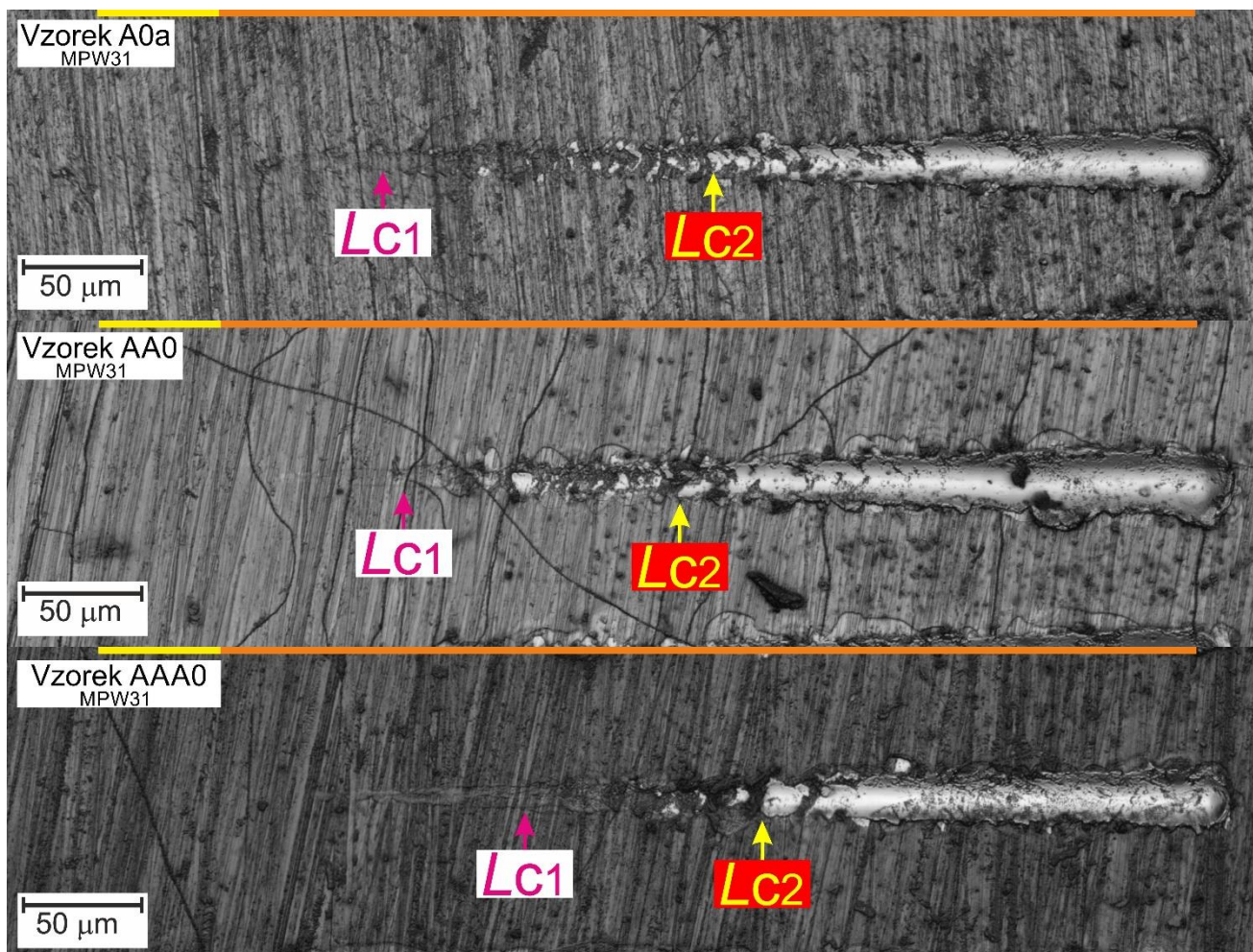
Obrázek 18: Grafické záznamy vrypů, záznam detekované hloubky a záznamy akustických emisí vzorku B2-sp



Obrázek 19: Grafické záznamy dílčích vrypů vzorků „B0“, „B2“, „B6“ a „B10“

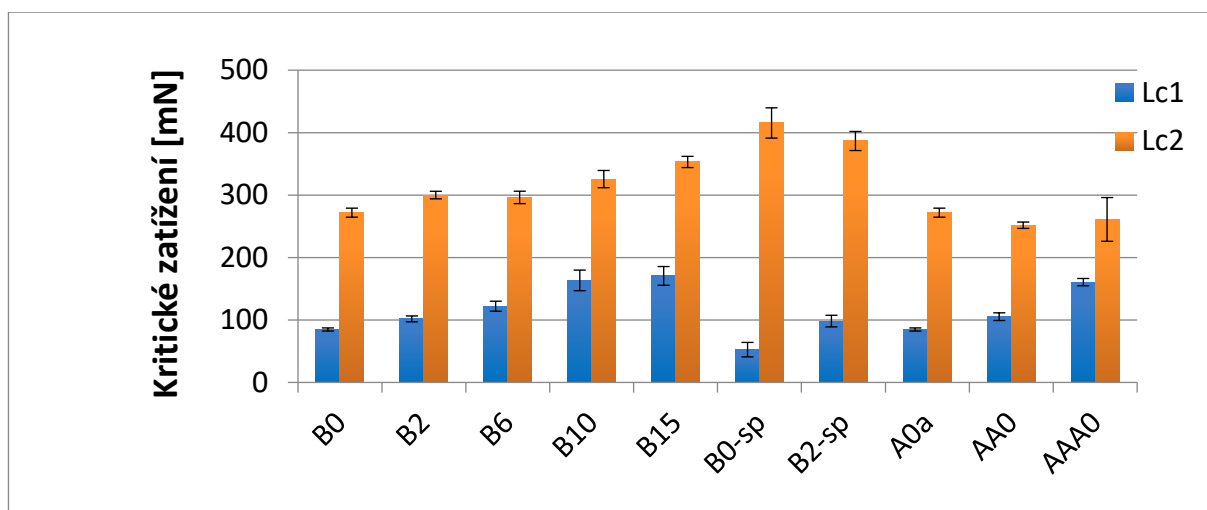


Obrázek 20: Grafické záznamy dílčích vrypů vzorků „B15“, „B0-sp“ a „B2-sp“



Obrázek 21: Grafické záznamy dílčích vrypů vzorků „A0a“, „AA0“ a „AAA0“

Obrázek 22 udává grafický přehled o zaznamenaných hodnotách kritických zátěží L_{c1} a L_{c2} testovaných vzorků.



Obrázek 22: Grafický přehled zaznamenaných hodnot kritických zátěží L_{c1} a L_{c2} testovaných vzorků

12. VYHODNOCENÍ HYPOTÉZ

Z výsledků nanoindentačních zkoušek lze v případě první sady na obrázku 6 pozorovat, že všechny deponované vrstvy způsobily zvýšení tvrdosti H systému oproti substrátu. Nejvyššího zvýšení hodnoty tvrdosti H bylo dosaženo deponováním pouze jedné ochranné vrstvy v případě vzorků s označením „A0a“ a „A0b“. Jejich průměrná tvrdost odpovídá hodnotě $\bar{H} = 6,43 \pm 1,06$ GPa. Vícevrstvé systémy vykazovaly znatelně menší nárůst než jednovrstvé systémy. Tyto výsledky potvrzují výše zmiňovanou přilnavost PHPS prekurzoru k ocelovým substrátům, která vzniká díky Fe-O-Si vazbě. Dále lze u vzorků s označením „A0a“, „A0b“, „AA0“ a „AAA0“ z první sady pozorovat téměř konstantní hodnotu modulu pružnosti E . Tento výsledek potvrzuje výše položenou hypotézu, dle které je výsledný modul pružnosti vzorků ze stejného materiálu neměnný. U vzorků z druhé sady s označením „B2“, „B6“, „B10“ a „B15“ lze sledovat pokles hodnot modulu pružnosti, který kopíruje trend naměřených hodnot tvrdosti. Obdobně jako v případě tvrdosti H je klesající trend překvapující a v rozporu s očekávaným chováním. Reprezentativní vzorek označený „A0a/B0“ použitý při metodě scratch test zároveň vykazuje homogenní povrch bez větších pozorovatelných defektů. I tato skutečnost potvrzuje predikci kvalitního povrchu způsobeného případnou objemovou expanzí v důsledku tvorby SiO_2 .

Hodnota kritické zátěže L_{C1} je pro vzorek označený „A0a/B0“ přibližně třetinová oproti kritické zátěži L_{C2} . Na atomové úrovni lze dedukovat nižší provázanost povrchových atomů s atomy uvnitř vrstvy, a tím sníženou odolnost vůči prvotnímu povrchovému poškození. V makroskopickém měřítku bude projevem dřívější tvorba viditelných prasklin. Provedené pozorování potvrzuje vysokou adhezi PHPS prekurzoru k oceli, neboť spodní atomové vrstvy prekurzoru jsou k substrátu vázány silněji než svrchní atomové vrstvy. Tyto úvahy jsou možné pouze v atomárním měřítku, neboť makroskopicky byl testován celý objem vrstvy. Dřívější tvorba prasklin mohla být způsobena přenosem a odrazem působícího napětí od substrátu, důsledkem čehož mohla být tvorba povrchových prasklin.

Dvouvrstvý systém s označením „AA0“ svou hodnotou tvrdosti $\bar{H} = 6,12 \pm 0,97$ GPa téměř odpovídá hodnotě tvrdosti jednovrstvých systémů. Příčinou je pravděpodobně vysoká míra koheze mezi dílčími vrstvami a jejich dostatečným provázáním.

Obdobně lze pozorovat poměr mezi hodnotami kritických zátěží L_{C1} a L_{C2} , kdy hodnota L_{C1} je vůči hodnotě L_{C2} téměř poloviční. Opět lze tuto skutečnost přisoudit vysoké míře adheze spodní vrstvy k substrátu, a také prvotnímu testování od substrátu dále umístěných a slaběji vázaných atomových vrstev. Nelze ovšem zcela objektivně hodnotit vliv druhé deponované vrstvy na zvýšení hodnoty kritické zátěže L_{C1} vůči vzorku „A0a“, neboť s nárůstem hodnoty L_{C1} došlo k poklesu hodnoty L_{C2} . Možné vysvětlení se naskýtá v teorii, kdy dobře provázaný dvouvrstvý systém, při porušení svrchní vrstvy vytvořil velké napětí, které způsobilo snazší delaminaci spodní vrstvy v oblasti vrypu. Tato hypotéza by vyžadovala systematické dlouhodobější testování.

Testovaný trojvrstvý systém s označením „AAA0“ vykazuje vůči referenčnímu substrátu „sub-sp“ nejmenší nárůst v oblasti tvrdosti. S hodnotou tvrdosti $\bar{H} = 5,57 \pm 0,59$ GPa se jedná o 8,5% navýšení tvrdosti substrátu, které lze pozorovat v oblasti nízkých hodnot aplikované zátěže L . Lze předpokládat, že díky vysoké míře koheze spodní vrstvy poskytují nosnou podporu svrchním vrstvám, což má za následek vyšší odolnost vůči poškození jejich struktury. Ovšem jako u dvouvrstvého systému následně dochází k jejich snadné delaminaci v oblasti vrypu, zřejmě způsobené kumulací napětí různého charakteru. Díky soudržnosti poté poškozené svrchní vrstvy napomáhají delaminaci spodních vrstev.

Pozorované výsledky jsou shodné s predikovanými v oblasti adhezně-kohezních vlastností první sady vzorků. Zároveň je částečně možné potvrdit výsledky článku [103, 123], kdy po sloučení PHPS a ABSE v rámci pyrolýzy v 800 °C vzorek dosahoval tvrdosti o hodnotě $H = 4,8 \pm 1,0$ GPa. V porovnání s předloženými hypotézami bylo zjištěno rozdílné chování v oblasti tvrdosti vícevrstvých vzorků. Je zřejmé, že tvrdost s rostoucím počtem deponovaných vrstev nezvyšuje svoji hodnotu, a naopak téměř lineárně klesá.

Záznam výsledků nanoindentačních zkoušek druhé sady vzorků v obrázku 7 dokazuje výraznou závislost tvrdosti vzorku na koncentraci uhlíku v jeho struktuře. Oproti predikcím dochází při zvyšování koncentrace uhlíku ve struktuře k rapidnímu poklesu hodnoty tvrdosti. Toto zjištění je poněkud neočekávané, neboť dřívější výzkumy [103, 118, 119, 123] poukazují na opak. Rapidní snížení lze pozorovat u vzorků s označením „B2“, „B6“ a „B10“. Vzorek „B15“ již vykazuje malý nárůst v hodnotě tvrdosti. Lze tedy předpokládat, že u vzorků s koncentrací uhlíku nepřekračující 15 hm.% lze očekávat majoritní převahu dusíkových atomů z PHPS prekurzoru, které způsobují snižování tvrdosti. Minoritně zastoupený uhlík zaujímá energeticky stabilní polohy uvnitř struktury, kde je vázaný všemi čtyřmi vazbami. Z důvodu nízké hodnoty atomového poloměru i takto vázaný uhlíkový atom zaujímá malou část struktury (nižší koeficient zaplnění), což vede ke snížení tvrdosti vzorku H . Naopak s dále narůstající koncentrací uhlíku ve struktuře vzorku lze očekávat postupné velkoplošné zaplňování struktury a zvyšování hodnoty koeficientu zaplnění. To by vedlo k očekávanému nárůstu tvrdosti H . Tato hypotéza by vyžadovala další měření se vzorky, u nichž bude uhlík zaujímat více než 15 hm.%.

Dalším možným vysvětlením je případná aglomerace PSO či obecně nedostatečná míra crosslinkingu obou prekurzorů. Uvedené situace by vedly k nerovnoměrnému substituování dusíkových atomů uhlíkem a nehomogenní strukturní výstavbě. Takto „nahodile“ vznikající struktura by vykazovala snížení hodnoty tvrdosti, neboť by docházelo k rozbití existující pevné strukturní mříže. K potvrzení či vyvrácení těchto hypotéz by bylo nutno provést strukturní analýzy na testovaných vzorcích.

Případně je možné předpokládat, že ke snížení hodnoty tvrdosti při rostoucím procentuálním zastoupení uhlíku dochází vlivem vyšší míry objemového smrštění a nižší keramické výtěžnosti α^P . Tuto hypotézu potvrzuje výzkum [119].

Postupné zvyšování koncentrace uhlíku ve vzorku vedlo ke zvýšení kvality a homogenity povrchu vzorku. U vzorků „B10“ a „B15“ lze díky prvotním topografickým přejezdům přisoudit velmi hladký a netransparentní povrch. Platí tedy předpoklad tmavnutí vzorku se zvyšující se koncentrací uhlíku. Zároveň s rostoucí koncentrací uhlíku téměř lineárně rostou hodnoty kritických zátěží, což je dobře pozorovatelné na obrázku 17.

Z obrázku 17 lze též analyzovat poměry mezi dílčími hodnotami kritických zátěží L_{c1} a L_{c2} . U vzorku „B0“ je detekováno totožné chování jako u vzorku „A0a“ a velmi podobné vzorku „A0b“. Opět je pozorovatelný třetinový poměr L_{c1} ku L_{c2} , který poukazuje na vysokou míru adheze PHPS k ocelovému substrátu. Obdobné chování lze, díky malé koncentraci uhlíkových atomů, pozorovat u vzorku „B2“, ve kterém dominuje PHPS charakter.

S dále se zvyšující koncentrací lze pozorovat i změnu poměru mezi kritickými zátěží. U vzorků s označením „B6“, „B10“ a „B15“ lze odhadnout, že kritická zátěž L_{c1} je přibližně poloviční oproti L_{c2} . To poukazuje na velmi dobré kohezní vlastnosti deponovaných systémů. Je tedy potvrzeno, že míchání PHPS+PSO využívá kombinace výhod obou prekurzorů a dochází k tvorbě homogenní vrstvy s dobrými adhezně-kohezními vlastnostmi.

Z výsledků vzorků označených „B0-sp“ a „B2-sp“ je patrné, že velkou roli ve finálních vlastnostech hraje i příprava substrátu. Vzorek „B0-sp“ sice vykazuje oproti vzorku „B0“ 38% zhoršení v oblasti prvních kritických zátěží L_{c1} , ale naproti tomu vykazuje 53% zlepšení v oblasti L_{c2} . Toto opět potvrzuje náchylnost svrchních vrstev čistých PHPS vzorků vůči aplikovanému namáhání a vysokou adhezi spodních vrstev vůči substrátu. U vzorku „B2-sp“ je pozorovatelné takřka totožné chování.

13. ZÁVĚR

Práce si brala za cíl teoretický rozbor problematiky moderních vrstev coby ochranných systémů a následně praktický rozbor mechanických vlastností a materiálových zkoušek za účelem komplexní analýzy tenkých keramických vrstev připravených z polymerních prekurzorů.

V teoretické části práce jsou uvedeny některé z moderních depozičních metod od nejjednodušších jako jsou dip-coating a spin-coating, až po ty nejsložitější jako magnetron-sputtering či MBE. V této části jsou nastíněny principy, na kterých zmíněné metody stojí a následně diskutovány jejich výhody a nevýhody. Další část pojednává o základních mechanických vlastnostech jako jsou modul pružnosti a mechanická tvrdost. Tvrdost je zde na základě provedeného výzkumu definována jako „*tlak při dosažení oblasti blízké plně vyvinuté plastické zóně*“ a je zdůrazněno, že se jedná pouze o parametr zavedený v průmyslu. Na jeho základě lze materiály dělit do potřebných skupin dle materiálové odezvy. Naproti tomu je diskutováno, že modul pružnosti je materiálová vlastnost s přímou konexí na strukturu základních buněk daného materiálu a chemické vazby mezi nimi. Je zde dále definován rozdíl mezi tvrdostí a modulem pružnosti a jejich hranice, za kterou lze považovat mez elasticity materiálu. Po definování těchto pojmů následuje výčet historických metod, sloužící k testování materiálové tvrdosti, které lze obecně nazývat jako *indentační metody*.

Další část je věnována uvedení do problematiky metody *scratch test*. Jedná se o materiálovou zkoušku adhezně-kohezních vlastností studovaného vzorku za pomoci postupného vtlačení hrotu o definované geometrii do objemu vzorku. Výsledkem jsou záznamy závislosti dosažené hloubky na aplikované zátěži. Vzniklé vrypy jsou následně opticky analyzovány a jsou určeny tzv. *body kritických zátěží*. Jedná se systematicky určené body, při nichž během testu došlo ve vzorku k výrazným událostem, a jež vedou k porozumění chování vzorku během jeho namáhání. Je zde nastíněna i teorie akustických emisí, která během optického vyhodnocení napomáhá ke správnému určení bodů kritických zátěží.

Největší zastoupení v teoretické části práce je věnováno rozboru *nanoindentační zkoušky*. Jedná se o modernizovanou a miniaturizovanou verzi klasických indentačních zkoušek. Ovšem díky velmi citlivým a přesným moderním detektorům je možné snímat aplikovanou zátěž a dosaženou hloubku velmi přesně s rozlišením na jednotky nanometrů. To umožňuje testování tenkých a velmi tenkých vrstev a získání přesných dat. Nastíněna je i problematika používaného Berkovičova indentoru a jeho aproximace při plně elastické, elasto-plastické a plně plastické zóně. Je zde rozveden teoretický popis všech tří fází indentačního cyklu tzn. zatěžování, maximální zátěž a odlehčování spolu s jejich zjednodušeným matematickým popisem. Jsou zde diskutovány možné problémy a jejich případné korekce.

Další část práce pojednává o keramice jakožto o materiálu s vlastnostmi, které mají velký potenciál právě v průmyslovém odvětví, ačkoliv je v průmyslu prozatím využíván jen málo. Je zde zároveň uvedena její definice jako „*pevnolátkové systémy formovány po aplikaci vysoké teploty (někdy i tlaku), tvořené alespoň dvěma prvky, přičemž jeden z nich není ani kov ani polokov a zbylé prvky nejsou nijak omezeny*“ a diskutovány hranice její platnosti. Tento celek slouží pouze jako uvedení do problematiky moderních keramických systémů, které jsou souhrnně označovány jako *Polymer Derived Ceramics* (PDC). Jedná se o keramické systémy připraveny z kapalných prekurzorů různé povahy, které vykazují vysokou odolnost vůči oxidaci a časově závislé deformaci. Depozice je kvůli povaze prekurzorů snadná a lze využít všechny doposud diskutované depoziční metody. Následuje popis PDC procesu, kdy se z prekurzorů tvaruje keramika. První a velmi významným krokem v celém procesu představuje fáze *crosslinkingu*, při které se z použitých monomerů stávají polymery a dosahuje se stavů termosetu označovaných *green body*. Následuje fáze vytvrzování a postupné krystalizace doposud amorfního materiálu. Po skončení této fáze materiál nabývá keramické povahy a celý proces je ukončen. Dále jsou zde uvedeny možnosti ovlivnění celého PDC procesu, jakožto vliv rozdílných atmosfér na fázi vytvrzování či případné dopování dalšími částicemi a jsou zde konzultovány dosažené mechanické vlastnosti.

Následuje praktická část práce, v níž je jako první uvedena výroba použitých substrátů, dále příprava prekurzorů na bázi PHPS a kombinace PHPS+PSO a následně popis jejich depozice pomocí metody spin-coating. Následuje předložení a rozvedení hypotéz ohledně chování a mechanických vlastností připravených a testovaných vzorků, které se opírají o dřívější výzkumy. Dále jsou uvedeny naměřené výsledky všech vzorků, které jsou průběžně komentovány a hodnoceny. Bylo zjištěno, že v případě PHPS vrstev jejich tvrdost klesá s množstvím deponovaných vrstev, kdy každá další vrstva vede k 11% snížení hodnoty tvrdosti. V případě kombinace PHPS+PSO je pozorovatelný pokles hodnoty tvrdosti s rostoucím procentuálním zastoupením uhlíkových atomů, kdy vzorek s nejvyšším procentuálním zastoupením uhlíku tzn. 15 % uhlíku dosahuje 72 % tvrdosti referenčního substrátu. V případě první sady změřené moduly pružnosti E vzorků „A0a“, „A0b“, „AA0“ a „AAA0“ nabývají přibližně konstantní hodnoty a implikují jednotnou povahu deponovaných vrstev a skutečnost, že nedochází ke změně hodnot modulu pružnosti s rostoucím počtem deponovaných vrstev. V případě druhé sady hodnoty modulu pružnosti kopírují trend změřených hodnot tvrdostí. Dále jsou konzultovány výsledky scratch testů, z nichž je patrná vyšší míra adhezně-kohezních vlastností u do vysokého lesku leštěných substrátů a se zvyšující se hodnotou koncentrace uhlíku. Na závěr jsou naměřená data srovnána s položenými hypotézami a diskutována jejich odlišnost.

Pro úplné pochopení a vypracování přesnější analýzy mechanických vlastností a chování PDC vrstev by bylo nezbytné provést další testy na vzorcích připravených za rozdílných podmínek a následné provedení přesnějších strukturních testů.

14. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Procházka, V. and M. Vůjtek. *Základy nanotechnologií 1*. 2021/2022 [cited 2022; Available from: <https://kef.upol.cz/moodle/course/view.php?id=41>].
2. Dorey, R.A. and R.W. Whatmore, *Electroceramic Thick Film Fabrication for MEMS*. Journal of Electroceramics, 2004. **12**(1): p. 19-32.
3. White, N., *Thick Films*, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 1-1.
4. Mgr. Radim Čtvrtlík, P.d.M.J.T., Ph.D.; RNDr. Petr Schovánek *Úvod do moderních technologií 1*. 2021 [cited 2022; Available from: <https://fyzika.upol.cz/en/stag/course.info/SLO/ZNM1/2022>].
5. Faustini, M., et al., *Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(17): p. 7637-7645.
6. Landau, L. and B. Levich, *Dragging of a Liquid by a Moving Plate*, in *Dynamics of Curved Fronts*, P. Pelcé, Editor. 1988, Academic Press: San Diego. p. 141-153.
7. Roland, S., *Prud, homme, RE; Bazuin, CG Morphology, Thickness, and Composition Evolution in Supramolecular Block Copolymer Films over a Wide Range of Dip-Coating Rates*. ACS Macro Lett, 2012. **1**: p. 973-976.
8. Brinker, C., et al., *Fundamentals of sol-gel dip coating*. Thin solid films, 1991. **201**(1): p. 97-108.
9. Krins, N., et al., *Thick and crack-free nanocrystalline mesoporous TiO₂ films obtained by capillary coating from aqueous solutions*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(23): p. 6218-6220.
10. Ceratti, D.R., et al., *A New Dip Coating Method to Obtain Large-Surface Coatings with a Minimum of Solution*. Advanced Materials, 2015. **27**(34): p. 4958-4962.
11. Liu, C., et al., *All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13*. Journal of the American Chemical Society, 2018. **140**(11): p. 3825-3828.
12. Barroso, G., et al., *Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(5): p. 1936-1963.
13. Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 1999: Elsevier Science. 506.
14. Park, J.H. and T.S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*. Vol. 2. 2001: ASM International. 481.
15. Scherer, T.A., et al., *Experimental and theoretical thermal analysis of CVD diamond window units for the ITER upper launcher*. 2008 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2008: p. 1-2.
16. Mattox, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2010: Elsevier Science.
17. Mattox, D.M., *Physical vapor deposition (PVD) processes*. Metal Finishing, 2002. **100**: p. 394-408.
18. Mgr. Petr Novák, P.D., *Přístrojová fyzika*, M. Zeman, Editor. 2021: Olomouc.
19. Mattox, D.M., *Arc Vapor Deposition*. 2010. p. 287-300.
20. Juhasz, J.A. and S.M. Best, *6 - Surface modification of biomaterials by calcium phosphate deposition*, in *Surface Modification of Biomaterials*, R. Williams, Editor. 2011, Woodhead Publishing. p. 143-169.
21. Ting, T.Z.H., et al., *Oil Palm Kernel Shell – A Potential Sustainable Construction Material*, in *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, S. Hashmi and I.A. Choudhury, Editors. 2020, Elsevier: Oxford. p. 137-143.
22. C. Hartsuijker, J.W.W., *Engineering Mechanics*. 1 ed. Vol. 2. 2007: Springer, Dordrecht. 871.
23. *Elasticity of Materials*. [online] 2022 [cited 2022 18. 2. 2022]; Available from: <https://material-properties.org/elasticity-of-materials/>.
24. Smith, P., *Chapter 3 - Metallic Materials for Piping Components*, in *The Fundamentals of Piping Design*, P. Smith, Editor. 2007, Gulf Publishing Company. p. 115-136.
25. Encyclopaedia, T.E.o. *Young's modulus*. Encyclopedia Britannica [online] 2019, July 3 Jul 03, 2019 [cited 2022 17. 2. 2022]; Available from: <https://www.britannica.com/science/Youngs-modulus>.
26. Zhao, Y., et al., *A large pressure pulse decay method to simultaneously measure permeability and compressibility of tight rocks*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022. **98**: p. 104395.

27. Speight, J.G., 2 - *The properties of water*, in *Natural Water Remediation*, J.G. Speight, Editor. 2020, Butterworth-Heinemann. p. 53-89.
28. Gooch, J.W., *Compressibility*, in *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J.W. Gooch, Editor. 2011, Springer New York: New York, NY. p. 162-162.
29. Stachowiak, G.W., A.W. Batchelor, and G.B. Stachowiak, 4 - *Measurement of Friction and Wear*, in *Tribology Series*, G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, and G.B. Stachowiak, Editors. 2004, Elsevier. p. 79-102.
30. "Administrator". *Tvrlost*. [online] 2011 Středa, 29 Březen 2017 09:00 [cited 2022 18. 2.]; Available from: <http://www.merenitvrlosti.cz/pdf/tvrlost.pdf>.
31. Tabor, D., *The Hardness of Metals*. 2000: OUP Oxford.
32. *Material Properties*. [online] 2022 [cited 2022 18. 2. 2022]; Available from: <https://material-properties.org/what-is-hardness-definition/>.
33. Jan, T., *Charakterizace tenkých vrstev*, in *Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého v Olomouci a Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky*. 2018, Univerzita Palackého v Olomouci Olomouc. p. 155.
34. Čech, J., et al., *Examination of Berkovich indenter tip bluntness*. *Materials & Design*, 2016. **109**: p. 347-353.
35. Theophrastus, *Theophrastus On Stones: Introduction, Greek Text, English Translation, And Commentary*. October 15th 2011, The Ohio State University: Columbus, Ohio. 248.
36. Encyclopaedia, T.E.o. *Mohs hardness*. 2017, April 19 Apr 19, 2017 [cited 2022 19. 2. 2022]; Available from: <https://www.britannica.com/science/Mohs-hardness>.
37. Bureš, J. *Mohsova stupnice tvrdosti*. 2002 [cited 2022 2022-02-19]; Available from: <https://www.converter.cz/tabulky/tvrlost-mohs.htm>.
38. Houser, P. *Mineral*. [Online] 2022 [cited 2022 2022-02-19]; Available from: <https://www.scienceworld.cz/sw.nsf/page/mineral/>.
39. Karel, K., *Měření tvrdosti materiálů se zaměřením na měření tvrdosti kovových materiálů dynamickou metodou pomocí mobilního tvrdoměru DHT-100*, in *Katedra aplikované fyziky a techniky*. 2013, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích: České Budějovice. p. 48.
40. Bureš, J. *Zkouška tvrdosti dle Brinella* 2002 [cited 2022 2022-02-27]; Available from: <http://converter.cz/jednotky/tvrlost-brinell.htm>.
41. Berg, G. and P. Grau, *Meyer's hardness law and its relation to other measures of ball hardness tests*. *Crystal Research and Technology*, 1997. **32**(1): p. 149-154.
42. Broitman, E., *Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview*. *Tribology Letters*, 2016. **65**(1): p. 23.
43. Oliver, W.C. and G.M. Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensi*. 1992.
44. Kudělka, R., *Vliv korekčních faktorů na vyhodnocení nanoindentační zkoušky* in *Katedra experimentální fyziky*. 2018, Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc. p. 54.
45. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. *Journal of Materials Research*, 2004. **19**(1): p. 3.
46. Hill, R., B. Storåkers, and A.B. Zdunek, *A theoretical study of the Brinell hardness test*. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 1989. **423**(1865): p. 301-330.
47. Ludwik, P., *Die Kegelprobe - Ein neues Verfahren zur Härtebestimmung von Materialien*. 1 ed. 1908: Springer, Berlin, Heidelberg. 35.
48. Low, S.R., *Rockwell Hardness Measurement of Metallic Materials*. 2001, National Institute of Standards and Technology: U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE WASHINGTON: 2000. 116
49. Bureš, J. *Zkouška tvrdosti dle Rockwella* 2002 [cited 2022 2022-03-01]; Available from: <http://converter.cz/jednotky/tvrlost-rockwell.htm>.
50. Encyclopaedia, T.E.o. *Vickers hardness*. [online] 2018, December 6 Dec 06, 2018 [cited 2022 4 March 2022]; Available from: <https://www.britannica.com/science/Vickers-hardness>.

51. Smith, R.M. and G. Sandland. *An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness.* * * a prize of £20 was awarded to each author by the Sir Robert Hadfield prize committee.
52. Schneider, J.-M., M. Biggerelle, and A. Iost, *Statistical analysis of the Vickers hardness*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **262**(1): p. 256-263.
53. Shore, A.F.S.P., *Apparatus for measuring the hardness of materials*, U.S.P. OFFICE, Editor. 1925: US. p. 4.
54. Kinloch, A.J., *The science of adhesion*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(9): p. 2141-2166.
55. Marshall, S.J., et al., *A review of adhesion science*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e11-e16.
56. von Fraunhofer, J.A., *Adhesion and Cohesion*. International Journal of Dentistry, 2012. **2012**: p. 951324.
57. Wei, H., et al., *Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings*. Composites Part B: Engineering, 2020. **193**: p. 108035.
58. Perry, A.J., *The adhesion of chemically vapour-deposited hard coatings to steel—the scratch test*. Thin Solid Films, 1981. **78**(1): p. 77-94.
59. Perry, A.J., *Scratch adhesion testing of hard coatings*. Thin Solid Films, 1983. **107**(2): p. 167-180.
60. Jan, T., *Simulace a modelování v nanoindentaci a scratch testu tenkých vrstev*. Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc. p. 28.
61. Sekler, J., P.A. Steinmann, and H.E. Hintermann, *The scratch test: Different critical load determination techniques*. Surface and Coatings Technology, 1988. **36**(1): p. 519-529.
62. Li, J. and W. Beres, *Scratch Test for Coating/Substrate Systems – A Literature Review*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2007. **46**(2): p. 155-173.
63. Akono, A.-T. and F.-J. Ulm, *Scratch test model for the determination of fracture toughness*. Engineering Fracture Mechanics, 2011. **78**(2): p. 334-342.
64. Steinmann, P.A., Y. Tardy, and H.E. Hintermann, *Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load*. Thin Solid Films, 1987. **154**(1): p. 333-349.
65. Scruby, C.B., *An introduction to acoustic emission*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1987. **20**(8): p. 946-953.
66. Beattie, A.G. *Acoustic emission, principles and instrumentation*. 1983 [cited 2022; Available from: <https://www.osti.gov/biblio/6309755>].
67. Roberts, T.M. and M. Talebzadeh, *Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation*. Journal of Constructional Steel Research, 2003. **59**(6): p. 695-712.
68. Bull, S.J., *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface and Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 25-32.
69. Valli, J., *A review of adhesion test methods for thin hard coatings*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1986. **4**: p. 3007-3014.
70. von Stebut, J., et al., *Major damage mechanisms during scratch and wear testing of hard coatings on hard substrates*. Thin Solid Films, 1989. **181**(1): p. 555-564.
71. Olga Bláhová, Jana Skálová, and Š. Houdková, *Zkoumání materiálů nanoindentační metodou*. 2002, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, katedra materiálu a strojírenské metalurgie, Západočeská univerzita v Plzni, Ústav mezioborových studií: Brno. p. 4.
72. Walley, S.M., *Historical origins of indentation hardness testing*. Materials Science and Technology, 2012. **28**(9-10): p. 1028-1044.
73. Kosek, L., *Lomová houževnatost kovových materiálů a její zkoušení*, in *Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství*. 2011, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ: Brno. p. 40.
74. Schindler, I. and P. Kawulok. *Deformační chování materiálů (studijní opory) učební text* [Online-učební text] 2013 2022 [cited 2022-03-11]; Available from: https://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/deformacni-chovani-materialu/Schindler_Kawulok_Deformacni_chovani_materialu.pdf.
75. Fischer-Cripps, A.C., *Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(14): p. 4153-4165.
76. Schuh, C.A., *Nanoindentation studies of materials*. Materials Today, 2006. **9**(5): p. 32-40.

77. Larsson, P.L., et al., *Analysis of Berkovich indentation*. International Journal of Solids and Structures, 1996. **33**(2): p. 221-248.
78. Hooke, C.J. and K.Y. Li, *An experimental study of the relationship between surface roughness and stress in EHL contacts*, in *Tribology Series*, D. Dowson, et al., Editors. 2000, Elsevier. p. 735-746.
79. Mc Elhaney, K.W., J.J. Vlassak, and W.D. Nix, *Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(5): p. 1300-1306.
80. VanLandingham, M.R., T.F. Juliano, and M.J. Hagon, *Measuring tip shape for instrumented indentation using atomic force microscopy*. Measurement Science and Technology, 2005. **16**(11): p. 2173-2185.
81. Thurn, J. and R.F. Cook, *Simplified Area Function for Sharp Indenter Tips in Depth-sensing Indentation*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(5): p. 1143-1146.
82. Fischer-Cripps, A.C., *The sharpness of a Berkovich indenter*. Journal of Materials Research, 2010. **25**(5): p. 927-934.
83. Chudoba, T. and N. Jennett, *Higher accuracy analysis of instrumented indentation data obtained with pointed indenters*. Journal of Physics D, 2008. **41**: p. 215407.
84. Park, J.-S., et al., *Prediction of bluntness for pyramidal indenters from nanoindentation curves*. Surface and Coatings Technology, 2012. **211**: p. 148-151.
85. Michalske, T.A. and J.E. Houston, *Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts*. Acta Materialia, 1998. **46**: p. 391-396.
86. Kiely, J.D. and J.E. Houston, *Nanomechanical properties of Au (111), (001), and (110) surfaces*. Physical Review B, 1998. **57**(19): p. 12588-12594.
87. Gouldstone, A., et al., *Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films*. Acta Materialia, 2000. **48**(9): p. 2277-2295.
88. Čtvrtlík, R., J. Tomašík, and V. Ranc, *Nanoindentation-Induced Phase Transformation in Silicon Thin Films*. Key Engineering Materials, 2014. **586**: p. 112-115.
89. Alipour Skandani, A., R. Ctvrtlik, and M. Al-Haik, *A Novel In-Situ Nanoindentation Characterization of Phase Transforming Materials*. MRS Proceedings, 2015. **1754**: p. 19-24.
90. Pharr, G.M. and A. Bolshakov, *Understanding nanoindentation unloading curves*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(10): p. 2660-2671.
91. Grau, P.G., et al., *Recording hardness testing. Problems of measurement at small indentation depths*. Physica Status Solidi (a), 1994. **146**: p. 537-548.
92. Marteau, J., et al., *Zero-Point Correction Method for Nanoindentation Tests to Accurately Quantify Hardness and Indentation Size Effect*. Strain, 2012. **48**(6): p. 491-497.
93. Chudoba, T., N. Schwarzer, and F. Richter, *Determination of elastic properties of thin films by indentation measurements with a spherical indenter*. Surface & Coatings Technology, 2000. **127**: p. 9-17.
94. Ullner, C., *Requirement of a robust method for the precise determination of the contact point in the depth sensing hardness test*. Measurement, 2000. **27**(1): p. 43-51.
95. Barsoum, M., *Fundamentals of Ceramics*. 2019: CRC Press.
96. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. 2 ed. 1976: Wiley. 1056.
97. Colombo, P., et al., *Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(7): p. 1805-1837.
98. Kopeliovich, D., *5 - Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques*, in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I.M. Low, Editor. 2014, Woodhead Publishing. p. 79-108.
99. Mera, G. and R. Riedel, *Organosilicon-Based Polymers as Precursors for Ceramics*. Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications, 2009: p. 51-89.
100. Riedel, R., et al., *Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006. **114**: p. 425-444.
101. Colombo, P., *Polymer Derived Ceramics: From Nano-structure to Applications*. 2010: DEStech Publications. 476.

102. Fanguero, R., *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*. 2011: Elsevier Science.
103. Günthner, M., et al., *Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(9): p. 1883-1892.
104. Janakiraman, N. and F. Aldinger, *Fabrication and characterization of fully dense Si–C–N ceramics from a poly (ureamethylvinyl) silazane precursor*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(1): p. 163-173.
105. Shah, S.R. and R. Raj, *Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process*. Acta Materialia, 2002. **50**: p. 4093-4103.
106. Nishimura, T., et al., *Mechanical and thermal properties of S% C N material from polyvinylsilazane*. Journal of Materials Science, 1998. **33**: p. 5237-5241.
107. Renlund, G.M., S. Prochazka, and R.H. Doremus, *Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties*. Journal of Materials Research, 1991. **6**(12): p. 2723-2734.
108. Ziegler, G., et al., *Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers*. Materials Chemistry and Physics, 1999. **61**(1): p. 55-63.
109. Galusek, D., F.L. Riley, and R. Riedel, *Nanoindentation of a Polyme' Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**: p. 1164-1166.
110. Moysan, C., et al., *Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass*. Journal of The European Ceramic Society, 2007. **27**: p. 397-403.
111. Sorarù, G.D., E. Dallapiccola, and G. D'Andrea, *Mechanical Characterization of Sol–Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(8): p. 2074-2080.
112. Moraes, K.V. and L.V. Interrante, *Processing, Fracture Toughness, and Vickers Hardness of Allylhydridopolycarbosilane-Derived Silicon Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(2): p. 342-346.
113. Walter, S., et al., *Microstructural and mechanical characterization of sol gel-derived Si-O-C glasses*. Journal of The European Ceramic Society, 2002. **22**: p. 2389-2400.
114. Pivin, J.C., et al., *Ion Beam Induced Conversion of Si-Based Polymers and Gels Layers into Ceramics Coatings*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003. **26**(1): p. 251-255.
115. Fukushima, M., et al., *Preparation of a Transition Metal Containing Polymethylsilsesquioxane Hybrids and Silicon Oxycarbide Ceramics*. Journal of The Ceramic Society of Japan - J CERAMIC SOC JPN, 2005. **113**: p. 210-215.
116. Meyerhofer, D., *Characteristics of resist films produced by spinning*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(7): p. 3993-3997.
117. Mouhamad, Y., et al., *Dynamics of polymer film formation during spin coating*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(12): p. 123513.
118. Mowrer, N.R., *Polysiloxanes*. Ameron International Performance Coatings and Finishes, 2003: p. 1-11.
119. Wang, L., K. Lu, and R. Ma, *Effects of different polymer precursors on the characteristics of SiOC bulk ceramics*. Applied Physics A, 2019. **125**(6): p. 395.
120. Günthner, M., et al., *High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(15): p. 3003-3010.
121. Wang, K., et al., *High performance environmental barrier coatings, Part II: Active filler loaded SiOC system for superalloys*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(15): p. 3011-3020.
122. Bawane, K., D. Erb, and K. Lu, *Carbon content and pyrolysis atmosphere effects on phase development in SiOC systems*. Journal of the European Ceramic Society, 2019. **39**(9): p. 2846-2854.
123. Torrey, J.D. and R.K. Bordia, *Mechanical properties of polymer-derived ceramic composite coatings on steel*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(1): p. 253-257.
124. Yang, N. and K. Lu, *Porous and ultrahigh surface area SiOC ceramics based on perhydropolysilazane and polysiloxane*. Microporous and Mesoporous Materials, 2020. **306**: p. 110477.
125. Günthner, M., et al., *Particle-Filled PHPS Silazane-Based Coatings on Steel*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009. **6**(3): p. 373-380.
126. Trostmann, K., *Korrosion (Corrosion)*. 2001, Wiley–VCH, Weinheim, Germany.

127. Bauer, F., et al., *Preparation of moisture curable polysilazane coatings: Part I. Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy*. Progress in organic coatings, 2005. **53**(3): p. 183-190.
128. Günthner, M., et al., *Advanced coatings on the basis of Si (C) N precursors for protection of steel against oxidation*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(10): p. 2061-2068.
129. Günthner, M., Y. Albrecht, and G. Motz, *Polymeric and Ceram1C-Like Coatings on the Basis of Sin(C) Precursors for Protection of Metals Against Corrosion and Oxidation*. Advanced Ceramic Coatings and Interfaces: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2006: p. 277-284.
130. Tomastik, J., et al., *Laser scanning confocal microscopy in materials engineering*. Vol. 8697. 2012. 869710.
131. guide, C.s. *What is the Young's Modulus of Steel?* 2022 [cited 2022 01.05.2022]; Available from: <https://civilsguide.com/what-is-the-youngs-modulus-of-steel/>.