

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Společná laboratoř optiky



Charakterizace tenkých vrstev

Characterization of thin films

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Mgr. Jan Tomáščík

Školitel: Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.

Olomouc 2018

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Jan Tomáščík
Název práce:	Charakterizace tenkých vrstev
Typ práce	dizertační
Pracoviště	Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého v Olomouci a Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky
Školitel:	Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.
Rok obhajoby práce:	2018
Počet stran:	155 vč. příloh
Jazyk:	český

Abstrakt:

Primárním cílem dizertační práce je provést ucelenou a komplexní analýzu mechanických a tribologických vlastností amorfních vrstev $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ ($y \geq 0$). O nich se díky kombinaci výborné fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti uvažuje jako o vhodném řešení pro celou řadu vysokoteplotních aplikací či jako o materiálu pro elektroniku. V rámci výzkumu je hodnocen vliv konkrétního složení na teplotní stabilitu mechanických vlastností vrstev připravených magnetronovým naprašováním. Vrstvy byly žíhány na vzduchu a ve vakuu při teplotách od 700 do 1100 °C, přičemž změna složení, struktury či mechanických vlastností byla pozorována technikami, jako jsou Ramanova spektroskopie, IR spektroskopie, elektronová mikrosonda, laserová konfokální mikroskopie či indentační techniky. Poslední zmíněné metody tvoří páteř této práce, přičemž je lze rozdělit na dvě hlavní: V první řadě je to instrumentovaná vtisková zkouška (depth sensing indentation), pomocí které lze zjistit lokální mechanické vlastnosti povrchu vzorku. V druhém případě je to vrypová zkouška (scratch test), která umožňuje hodnotit tribologické vlastnosti vrstvy. Důkladný teoretický rozbor vrypové zkoušky, jejího vývoje v komplexní metodu hodnocení vrstev a diskuze jejích variant je druhým cílem této dizertační práce. Tradiční vyhodnocení vrypové zkoušky pomocí záznamu hloubky vrypu a mikroskopického záznamu reziduálního vrypu je rozšířeno o metodu detekce tzv. akustických emisí. Vrypové zkoušky na studovaných vzorcích $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ vrstev byly vyhodnoceny pomocí kombinace všech tří zmíněných metod, čímž byla zajištěna maximalizace informací o dynamice procesů selhání v systému vrstva-substrát. Na vybraných vzorcích byly zkoumány příčné řezy metodou fokusovaného iontového svazku pro odhalení dynamiky selhání v systému vrstva-substrát.

Z výsledků se jeví že zavedení dusíku do struktury SiC výrazně zvyšuje lomovou houževnatost i tribologickou odolnost. Po žíhání u SiCN vrstev s 36 a více at.% N odolnost ještě vzrostla, oproti křehnoucí SiC.

Klíčová slova:

Vrypová zkouška, nanoindentace, tenká vrstva, SiC, SiCN, akustická emise

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Jan Tomáščík
Works title: Characterization of thin films a-SiC_xN_y
Type of thesis: dissertation
Department: Joint Laboratory of Optics of Palacky University
in Olomouc and the Institute of the Czech
Academy of Sciences
Supervisor: Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.
Year of presentation: 2018
Number of pages: 155 incl. attachments
Language: czech

Abstract:

The primary goal of the Ph.D. thesis is to conduct a comprehensive analysis of mechanical and tribological properties of amorphous a-SiC_xN_y coatings. They are considered as a suitable solution for high temperature applications or use in electronics due to combination of excellent chemical, physical and mechanical properties. The effect of composition on the thermal stability of mechanical properties of the coatings is evaluated. Coatings were annealed at temperatures from 700 to 1100 °C in air and vacuum environment, while changes of composition, structure and mechanical properties were probed using advanced techniques, such as Raman and IR spectroscopy, confocal laser microscopy, electron microscopy, electron microprobe or indentation techniques. The latter are the backbone of this thesis and can be divided into two main methods: Firstly the nanoindentation test (depth sensing indentation) is used to determine local mechanical properties of the sample surface. Secondly a scratch test technique is employed for evaluation of the tribological properties of coatings. A thorough theoretical analysis of the scratch test method, its historical development into the complex method of coatings' evaluation and description of its variant is the second goal of this thesis. The traditional evaluation of the scratch test using the depth-change record and microscopic analysis of residual scratch is enhanced by the method of simultaneous detection of acoustic emissions with the system of our own design. The scratch tests of the a-SiC_xN_y coatings were evaluated using a combination of all three methods to ensure maximization of the information, revealing the true dynamics of the failure events in the coating-substrate systems. Cross-sections by the focused ion beam method were investigated to detect the failure dynamics in the residual scratches of selected samples.

The results show that the introduction of nitrogen into the SiC structure significantly increases fracture toughness and tribological resistance. Annealing of SiCN coatings with 36 and more at.% of N even increased toughness, compared to more brittle SiC.

Keywords:

Scratch test, Nanoindentation, Thin film, SiC, SiCN, Acoustic emission

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Miroslava Hrabovského, DrSc., za použití literatury uvedené v závěru práce.

V Olomouci, dne 6. 6. 2018

.....

Mgr. Jan Tomáščík

Tímto bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Miroslavovi Hrabovskému, DrSc. za veškerou pomoc a rady, které mi během mého studia poskytl. Mé poděkování také především patří mému odbornému konzultantovi Mgr. Radimovi Čtvrtlíkovi, Ph.D., za uvedení do problematiky tenkých vrstev a měření jejich lokálních mechanických vlastností, odborné rady, diskuze a pře, které posunuly k realizaci nejen tuto práci, ale i můj odborný růst.

Můj velký dík pak patří mým rodičům, sestře a blízkým přátelům za prostředí umožňující dokončení mého doktorského studia. Taktéž svým přátelům a členům spolku UP Crowd děkuji za podporu a motivaci k dosažení mých vědeckých snů, potvrzujících že vědecké pole je stále místem pro „fyzikální romantiky“.

Tato práce vznikla za podpory Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání - Evropského regionálního rozvojového fondu – projektu Nanotechnologie pro budoucnost číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754 a projektu číslo LO1305 Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a Interního grantu Univerzity Palackého IGA_PrF_2018_009.

Obsah

1. ÚVOD	9
1.1. Cíle dizertační práce	11
2. POTENCIÁL SiC_xN_y VRSTEV	13
3. (NANO)INDENTACE	15
3.1. Princip nanoindentační zkoušky	16
3.2. Tvarová funkce hrotu	21
4. SCRATCH TEST	24
4.1. Princip scratch testu	25
4.2. Varianty a vyhodnocení scratch testu	26
4.2.1. Scratch test s progresivním zatěžováním a vyhodnocovací metody	26
4.2.2. Vyhodnocovací metody scratch testu	26
4.2.3. Vícepřejezdová zkouška opotřebení	28
4.2.4. Využití akustických emisí při vyhodnocení scratch testu	31
4.3. Fyzikální rozbor kontaktu hrotu s povrchem	36
4.3.1. Vliv velikosti koeficientu tření	41
4.3.2. Rešerše zjištění z testování vrstvených systémů	43
4.4. Typické vzory selhání vrstev různých vlastností	44
4.5. Adheze a její měření	52
4.6. Vliv poměru H/E na odolnost vrstvy a substrátu	53
4.7. Intrinšické parametry ovlivňující scratch test	55
5. VZORKY A EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY	58
5.1. Depozice vrstev	58
5.2. Žihání vrstev a názvosloví vzorků	59
5.3. Popis měřicí sestavy a experimentů	59
6. VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH MĚŘENÍ	63
6.1. Složení vrstev	63
6.2. Struktura vrstev	64
6.3. Mechanické vlastnosti	66
6.4. Tribologické vlastnosti	70
6.4.1. Původní vzorky před žiháním	71
6.4.2. Vzorky žihané 700°C ve vzduchu	80
6.4.3. Vzorky žihané 900°C ve vzduchu	89
6.4.4. Vzorky žihané 900°C ve vakuu	100
6.4.5. Vzorky žihané 1100°C ve vzduchu	110

6.4.6.	Porovnání tepelného působení na vzorky konstantního složení	125
6.5.	Příčné řezy vrstev FIB - vnitřní struktura prasklin.....	127
7.	ZÁVĚR	132
8.	REFERENCE.....	134
9.	PŘÍLOHY	147
9.1.	Typické vzory selhání vrstev	147
9.2.	Porovnání tepelného působení na vzorky konstantního složení	148
9.3.	Experimentální přístup k DAF naší laboratoře	155

Seznam symbolů

a	poloměr kontaktního kruhu
A_d	skutečný povrch indentačního hrotu - pláště
A_p	průmět nebo průřez hrotu
b	délka kontaktní plochy
d	délka úhlopříčky indentačního vtisku
E	modul pružnosti materiálu vzorku
E_c	modul pružnosti vrstvy
E_i	modul pružnosti materiálu indentoru
E_r	redukovaný modul pružnosti
E^*	efektivní modul
h	okamžitá hloubka vtisku
h_c	kontaktní plastická hloubka
h_{max}	maximální dosažená indentační hloubka
h_s	sink-in hloubka při maximální zátěži
h_r	konečná hloubka reziduálního vtisku
H	indentační tvrdost
H_c	indentační tvrdost vrstvy
H/E_r	indikátor odolnosti materiálu proti plastické deformaci
HV	Vickersova tvrdost
$K_{I,imb}$	otevřený mód lomové houževnatosti
$K_{I,int}$	stříhový mód lomové houževnatosti
$K_{C,int}$	lomová houževnatost rozhraní – odpor proti růstu praskliny
L_C	kritická zátěž z progresivního scratch testu
L_{C1}	prvotní kritická zátěž z progresivního scratch testu
L_{C2}	finální kritická zátěž z progresivního scratch testu
L_{CAE}	kritická zátěž určená ze záznamu akustických emisí
L_{Cdepth}	kritická zátěž určená ze záznamu hloubky vrypu
L_{Cvis}	kritická zátěž určená z mikroskopického záznamu
m	konstanta při analýze indentační křivky
p	tlak
P	normálová zátěž při indentaci nebo scratch testu
P_{max}	maximální normálová zátěž při indentaci nebo scratch testu
R	poloměr špičky hrotu
W_e	vratná elastická práce při indentačním cyklu
W_p	nevratná plastická práce při indentačním cyklu
W_t	celková práce spotřebovaná v průběhu indentačního cyklu
x	materiálová konstanta
x	libovolná vzdálenost od středu kontaktní plochy
α	úhel mezi osou pyramidy hrotu a jejími stěnami
α_{EK}	úhel stěn ekvivalentního (efektivního) konického hrotu
α_t	úhel mezi stěnami hrotu
β	geometrický korekční faktor hrotu
Γ_{int}	velikost adhezní (lomové) energie na rozhraní
δ_{kompr}	kompresní napětí ve vrstvě
ε	geometrický korekční faktor hrotu
λ	konstanta při analýze indentační křivky
μ	koeficient tření
ν	Poissonovo číslo materiálu vzorku
ν_i	Poissonovo číslo materiálu indentoru
σ_{123}	hlavní napětí
σ_k	mez kluzu
σ_{xyz}	napětí promítnuté v kartézských souřadnicích
τ_{xyz}	tečné napětí v kartézských souřadnicích

1. ÚVOD

Vývoj civilizace je úzce spjat se zpracováním a využitím materiálů. Zatímco v prehistorických dobách naši předci využívali pouze sesbírané či povrchově dosažitelné materiály (dřevo, kámen, kosti, zemina apod.), výrazný evoluční skok nastal až s využitím kovů. Schopnost jejich těžby a zpracování byla v následujících obdobích hlavním motorem rozvoje národů, což se ostatně promítá v pojmenování jednotlivých historických období lidské civilizace. V posledním století pak dochází k využití prakticky plného potenciálu, který skýtají tradiční objemové materiály na bázi kovu a keramik. Vývoj technologií však neustal, naopak s rozvojem komunikací a průmyslu ještě akceleruje. To jde ruku v ruce s až extrémními požadavky na materiály, které musí dosahovat zdánlivě protichůdných kombinací vlastností, jako jsou např. pevnost, tvrdost a tribologická odolnost při zachování dostatečné houževnatosti, pružnosti, malé hustotě a nízké ceně. Jedním z řešení této výzvy je využití povrchové modifikace materiálů pomocí tenkých vrstev.

S využitím technik chemické depozice (CVD – Chemical vapor deposition) [1-5] a fyzikální depozice (PVD – Physical vapor deposition) [6-10], které lze provozovat v termodynamicky nestabilních podmínkách, je možné připravit materiály s jedinečnými strukturami a složením daleko od termodynamické rovnováhy, které jsou nedosažitelné standardní objemovou technologií. Vrstvy s přesně definovanými chemickými či fyzikálními vlastnostmi jsou proto s úspěchem využívány snad ve všech odvětvích průmyslu, moderních technologiích i výzkumu. V medicínském prostředí se např. využívá organicko-anorganických vrstev s antibakteriálním účinkem [11, 12] či tribologicky odolných a biokompatibilních DLC vrstev pro kloubní náhrady [13]. V oblasti optických komponent lze aplikací vrstev měnit podmínky přenosu a odrazu světla a současně optické povrchy chránit před poškrábáním. Setkáme se s nimi na dioptrických i ochranných brýlích, puškohledech, dalekohledech nebo celé řadě astronomických teleskopů [14, 15]. V elektronice se bez magnetických vrstev neobejdou pevné disky [16]. V případě výše zmíněných použití vrstev jsou nejdůležitější jejich funkční parametry (antibakteriální, optické, elektronické), avšak neméně podstatná je jejich odolnost a stabilita mechanických vlastností, které určují dlouhodobou funkčnost a spolehlivost povrstvené součásti. Tím se dostáváme k poslední skupině vrstev, pro které je odolnost hlavní funkční vlastností – a sice k ochranným tribologickým vrstvám.

Ochranné vrstvy využívají objektivního faktu, že prakticky každý materiál či produkt z něj vyrobený interaguje s okolím prostřednictvím svého povrchu. Pro vytvoření odolné součástky tak není třeba hledat ideální základní materiál, stačí jej povrchově modifikovat tribologickou vrstvou, která žádaných vlastností dosáhne. Jejich aplikací dochází vedle zvýšení odolnosti k poklesu povrchového tření, které je jedním z řídicích mechanismů opotřebení. Dle dostupných různých zdrojů [17, 18] dosahují finanční ztráty spojené právě s problematikou tření v případě rozvinutých ekonomik řádově jednotek procent HDP. Až třetině takto vydaným zdrojům lze předejít vhodnou aplikací vrstev [18, 19]. V případě ochranných vrstev pro strojní součásti je velmi důležitá jejich stabilita za zvýšených teplot, které vznikají jednak vzájemným třením samotných

součástek nebo přímo vysokoteplotním pracovním prostředím. Např. vyšší teplota v případě motorů zajišťuje efektivnější spalování a provoz, čímž roste jeho účinnost. Také však vede k chemickým a strukturním změnám materiálů, které vyústí ve změnu mechanických vlastností. Materiály pro vysokoteplotní ochranné vrstvy tak musí splňovat množství konkrétních požadavků na jejich chemické a fyzikální vlastnosti, jako jsou vysoký bod tání, vysokoteplotní pevnost, odolnost proti tečení (creep) [20], ale současně dostatečná houževnatost, stabilita struktury, složení a odolnost proti oxidaci a korozi. V současné době jsou komerčně nejrozšířenější a nejvyužívanější tribologické vrstvy na bázi nitridu titanu. Lze se setkat s binárními TiN i komplexnějšími TiAlN, AlTiN [21], TiAlCrN [22] a TiAlCrSiYN [23]. Ačkoliv jsou tyto vrstvy známy pro svou tribologickou odolnost, při vyšších teplotách kolem 1000 °C dochází k jejich oxidaci a ztrátě ochranné funkce [24]. Výzvou materiálových vědců je tedy hledat další alternativy materiálů s podobnými či lepšími charakteristikami.

Jedním z vhodných řešení pro ochranné vrstvy s vyšší tepelnou odolností jsou vrstvy založené na bázi karbidu křemíku. Ten je vysoce perspektivní i z dalších důvodů, jako jsou snadná dopovatelnost, chemická stabilita a využití v optice i elektronice, včetně velmi nepříznivého prostředí vesmírného vakua a radiace. Přes všechny jeho mechanické i chemické parametry má SiC tendenci křehnout za vyšších teplot. Jelikož je SiC snadno dopovatelný, je to právě tato cesta, jak jeho vlastnosti dále vylepšit [7, 9]. Potenciální se jeví dopování dusíkem, které vede nejen ke zlepšení mechanických vlastností, ale výrazně řídí i vlastnosti elektrické (band gap) či optické [25]. Více o vlastnostech, perspektivě a využití tenkých vrstev na bázi Si-C-N již v kapitole 2.

Testování vrstev je specializovaný problém, vyžadující lokálně citlivé měřicí metody. Moderní vrstvy dosahují tloušťek jednotek mikrometrů až desítek nanometrů a proto je obtížné vyhnout se vlivu mechanických vlastností podložního substrátu. To je obzvláště patrné u metod pro měření mechanických vlastností, kde s povrchem fyzicky interagující sonda (hrot, čepel) vyvolává deformační zóny zasahující i do substrátu. Nutná je tedy minimalizace rozměrů sondy i použitých sil. Vhodné se jeví metody hloubkově citlivé nano-indentace (depth-sensing nanoindentation), schopné rozlišit průnik sondy (indentoru) v řádu jednotek nanometrů při zátěžích na úrovni milinewtonů [26].

Mechanické vlastnosti $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ vzorků byly v této práci měřeny nanoindentační zkouškou při různých silách, čímž byly jevy na povrchu odlišeny od vlastností vrstev či vlivu podložního substrátu. Rozboru nanoindentační metody je věnována kapitola 3, diskutován je její princip, přístupy k vyhodnocení spolu s problémem znalosti přesného geometrického tvaru hrotu (diamond area function [27]).

Hlavní páteří této práce jsou tribologické zkoušky prostřednictvím scratch testu (vrypové zkoušky) a jeho specifických variant. Kapitola 4 se důkladně věnuje rozboru scratch testu, a to jak z fyzikálně-teoretického pohledu jednobodového kontaktu hrotu s deformovaným povrchem, tak z praktického hlediska odezvy povrstveného substrátu na vrypovou zátěž. Je zde obsažena ucelená a vyčerpávající rešerše poznatků typů poškození vrstev a rozlišení jejich příčin z hlediska deformačních polí. Podrobně jsou

popsány hlavní varianty testu – (i) scratch test s lineárně rostoucí (progresivní) zátěží a (ii) vícepřejezdový test opotřebením. Pozornost je zaměřena na hlavní metody vyhodnocení testů – tradičně používané (i) mikroskopické metody a (ii) záznam změny hloubky vrypu jsou doplněny o (iii) detekci akustických emisí. Poslední zmíněná metoda využívá systému, jehož vývoje se účastníme. Teoretický rozbor a aplikační výhody metody detekce akustických emisí jsou rozepsány v samostatné kapitole 4.2.4., následně je v praktické části plně využita pro analýzu vrypových zkoušek na všech vzorcích.

Dále následuje obsahově rozsáhlá Praktická část, obsahující podrobný experimentální výzkum na sadě šesti vzorků amorfních SiC_xN_y , odlišených dle poměru dusíku ve struktuře. Jelikož zásadní vlastností vysokoteplotních vrstev je jejich odezva na zvýšené teploty, byly vzorky žihány při 700, 900 a 1100 °C na vzduchu. Pro odlišení termalizačního a oxidačního efektu byla vybraná sada vzorků žihána při 900 °C ve vakuu. Metodám žihání, odlišení vzorků a návrhu následného experimentálního měření se věnuje kapitola 5. Výsledky experimentálních testů na originálně deponovaných i žiháných a- SiC_xN_y vrstvách uvádí rozsáhlá kapitola 6. Strukturální, mechanické i tribologické vlastnosti jsou funkcí dvou proměnných: chemického složení vrstev (koncentrace N) a velikosti teploty žihání. Změna struktury byla zkoumána metodami Ramanovy a infračervené spektroskopie. Hlavní fokus této práce je zaměřen na studium změn tribologických vlastností, k čemuž bylo využito metody scratch testu, jehož analyzační schopnosti byly rozšířeny o detekci akustických emisí. Reziduální vrypy po scratch testech vybraných vzorků byly taktéž zkoumány v příčných řezech pomocí metody Focused Ion Beam (FIB).

1.1. Cíle dizertační práce

Předkládaná dizertační práce nabízí komplexní analýzu mechanických a tribologických vlastností amorfních SiC_xN_y ($y \geq 0$) vrstev, deponovaných DC magnetronovým naprašováním. Chemicky odolné vrstvy s rostoucí koncentrací dusíku byly testovány před a po žihání při 700, 900 a 1100 °C ve vzduchu a 900 °C ve vakuu na změnu mechanických a tribologických vlastností v závislosti na intenzitě teplotní zátěže a vlivu koncentrace dusíku. Testování bylo prováděno s pomocí nanoindentačních zkoušek a dvou variant scratch testu s rozšířenými evaluačními schopnostmi skrze simultánní detekci AE. Cílem bylo nalézt vrstvu s nejlepšími tribomechanickými vlastnostmi a popsat mechanismus procesů selhání daného systému vrstva-substrát.

Hlavní úkoly dizertační práce:

- Vypracovat důkladný rozbor vrypové zkoušky jako hlavní metody pro měření adhezně-kohezních vlastností systémů vrstva-substrát, a to jak z hlediska teoretického tak praktických variant této zkoušky.
- Studovat evaluační potenciál simultánní detekce akustických emisí během scratch testů na dobře známém systému a- SiC_xN_y vrstev.

- Vyhodnotit odolnost proti vrypovému namáhání a opotřebení u $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ vrstev před a po žihání za vysokých teplot do 1100 °C.
- Studovat mechanismy selhání v systému vrstva-substrát pomocí FIB techniky.
- Nalezení vzájemných vztahů specifického chemického složení $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ a tribo-mechanické odolnosti, včetně určení dynamiky selhání v systému.

2. POTENCIÁL SiC_xN_y VRSTEV

Provozní podmínky pokročilých keramických vrstev často zahrnují opakované namáhání v oxidační atmosféře za přítomnosti zvýšených teplot [28-30]. Musí proto vykazovat vysokou tvrdost pro zajištění odolnosti proti poškrábání či iniciaci trhlin a současně musí vykazovat dostatečnou míru houževnatosti umožňující vrstvě deformovat se bez kritického selhání [31-33]. Toto je v kombinaci s vysokou oxidační odolností a stabilitou struktury za zvýšených teplot [34] požadavek, který splňuje jen několik rodin materiálů.

Materiál SiC má díky své provázané 3D struktuře z lehkých prvků velký potenciál pro různorodá využití. Díky vcelku příznivé možnosti dopování a využití zpracovatelských technologií pro křemíkovou elektroniku lze u SiC přizpůsobit elektrické parametry (např. šířka zakázaného pásu), čímž se SiC stává perspektivním materiálem pro elektronická zařízení (MEMS, sensory, tranzistory, atd.) [35, 36] v normálním, ale též v nepříznivém prostředí, jako jsou třeba vesmírné aplikace [37-39]. Americká NASA například plánuje využití SiC počítačových čipů pro novou sondu na Venuši, kde bude vystavena chemicky nepříznivé atmosféře kyseliny sírové a povrchovým teplotám kolem 400 °C [40]. To však není jediná aplikace SiC ve vesmíru, jelikož SiC zrcadla kombinující lehké pórovité jádro a SiC vrstvy nahrazují skleněná zrcadla v projektech družic a teleskopů, jako jsou Teleskop Herschel, sonda k průzkumu komety Rosetta, další sondy GAIA, Sentinel-2 a ASTRO-F [41-44].

SiC vrstvy zvládají vystavení vodě i kyselému prostředí či tekutým solím až do 800 °C. Kritická teplota může být ještě vyšší, jelikož kolem 1200 °C dochází v oxidačním prostředí k tvorbě ochranného SiO_x povlaku, který prodlužuje životnost až do 1600 °C [41]. Kombinace vysokoteplotní, chemické a radiační odolnosti dělá ze SiC výborného kandidáta na povrstvení palivových tyčí pro jaderné elektrárny [45, 46]. Využití SiC má potenciál i v energetice budoucnosti, jelikož splňuje požadavky na komponenty vystavené plazmatu (PFC), jako jsou například vícevrstvé dlaždice ve fúzních reaktorech [47]. Tenké SiC vrstvy na wolframových nebo ocelových PFC mohou zamezit pronikání vodíku (hydrogenaci) a udržet strukturní pevnost PFC při změnách teplot, čímž prodlouží životnost těchto komponent vystavených plazmatu v současných reaktorech typu „tokamak“ [48-50].

Přes veškeré výhody však širšímu využití SiC vrstev brání jeho křehkost, která navíc roste po vystavení zvýšeným teplotám. Ta jej znevýhodňuje oproti pevnějším keramikám na bázi karbidů a nitridů [42, 51]. Křehkost je u SiC způsobena především směrovou kovalentní vazbou mezi Si a C atomy, která neumožňuje deformaci založenou na pohybu dislokací [52, 53]. Praskliny se v krystalickém karbidu křemíku šíří transgranulárně neboli podél hranice zrn. Hodně úsilí bylo proto věnováno zvýšení tuhosti a houževnatosti objemových keramik i tenkých filmů prostřednictvím optimalizace velikosti [54] a tvaru zrna [55] či přidáním sintrovacích složek [56-58]. Možným řešením limitů SiC je udržení amorfní struktury a zavedení atomů dusíku pro udržení vysoké houževnatosti [59].

Výzkum užitého potenciálu SiC_xN_y vrstev probíhá v posledních desítkách let zintenzivňuje [60-67], přičemž nejlepší mechanické vlastnosti vykazují vrstvy podél $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ linie ternárního Si-C-N trojúhelníku složení. V závislosti na konkrétním složení mohou SiCN vrstvy dosahovat vysoké tvrdosti [6], dobrých tribologických vlastností [60, 68], odolnost proti korozi a oxidaci i za zvýšených teplot [69, 70]. laditelné optické a elektrické vlastnosti [7, 9, 71] i odolnost proti vysoké radiaci [72].

Z dalších vlastností se dopování dusíkem využívá např. pro modifikaci zakázaného pásu SiC_xN_y vrstev [25]. Z hlediska materiálového výzkumu stojí za zmínku, že SiCN nemá přirozený analog, tzn. v přírodě se nevyskytují SiCN krystaly. Ty lze vytvořit jen synteticky [73, 74].

Nanášení SiCN vrstev se v praxi provádí skrze techniky fyzikální (PVD) [6-10] nebo chemické (CVD) [1-5] depozice z pevné nebo z plynné fáze (CH_4 , C_2H_2 nebo SiH_4) [75, 76]. Protože tyto techniky mohou být provozovány v termodynamicky nestabilních podmínkách, je možné připravit materiály s jedinečnými strukturami a složením daleko od termodynamické rovnováhy, které jsou nedosažitelné při zpracování klasických objemových materiálů [6, 8, 60, 63, 73, 77-79]. U vrstev kombinujících SiC a Si_3N_4 bylo např. dosaženo rekordní teplotní odolnosti nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$, což je mezní funkční teplota pro samotné Si_3N_4 [80, 81].

Vysokoteplotní chování vrstev významně závisí na okolní atmosféře. Například objemová keramika nitridu křemíku (SiN) se chemicky rozkládá při $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuu, avšak až při $1775\text{ }^\circ\text{C}$ v dusíkové atmosféře o tlaku $0,1\text{ MPa}$ [80]. Vynikající teplotní a oxidační stabilitu až do $1350\text{ }^\circ\text{C}$ v Ar atmosféře byla hlášena pro RF naprašované $\text{a-Si}_{50}\text{C}_{25}\text{N}_{25}$ [8, 63, 67]. Vrstvy zůstávaly amorfní až do $1400\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž při $1450\text{ }^\circ\text{C}$ bylo pozorováno $2,5\%$ ztráta hmotnosti. Nad uvedenou teplotou již byla pozorována tvorba krystalických fází Si , SiC a Si_3N_4 . Vysoká teplotní stabilita byla připsána dominantnímu charakteru Si-C , což potvrdila XPS analýza [8]. Na druhou stranu, $\text{a-Si}_{35,1}\text{C}_{47,3}\text{N}_{17,6}$ a $\text{a-Si}_{18,4}\text{C}_{73,7}\text{N}_{7,9}$ vrstvy deponované pomocí DC a HIPIMS naprašování vykazují chabou teplotní stabilitu v argonové i kyslíkové atmosféře, přičemž v druhé zmíněné došlo k dekompozici již nad $200\text{ }^\circ\text{C}$. I tím se potvrzuje stěžejní vliv depozičních podmínek, přesného chemického složení a struktury vrstev na jejich teplotní stabilitu. Je důležité poznamenat, že zmíněné vrstvy jsou v amorfní fázi. Ta je výhodnější volbou oproti krystalické fázi vzhledem k očekávaným izotropním vlastnostem, které nejsou spojeny se specifickou stechiometrií.

Bez ohledu na to, zda je primární aplikace konkrétních SiC_xN_y vrstev založena na optických, elektrických nebo ochranných schopnostech, je pro ně stejně důležitá i mechanická stabilita a odolnost zajišťující dlouhou životnost. V případě vrstev je ještě navíc zásadní i kvalita adheze k substrátu. Navzdory obrovskému aplikačnímu potenciálu a často prokázané použitelnosti SiC a SiC_xN_y vrstev neexistuje doposud dostatek systematických studií zaměřených na kvalitu adheze těchto vrstev k substrátu [75]. To je dále zdůrazněno skutečností, že ztráta adhezní pevnosti je často primárním mechanismem selhání v systému vrstva-substrát [82]. Chování amorfních Si/C/N:H vrstev získaných radiofrekvenční plasmově asistovanou fyzikální depozicí z par (RF-PECVD) bylo studováno v kluzném testu s oscilujícím pohybem, přičemž prokázalo křehké chování vrstev se spíše horší adhezí [75, 76]. Méně kvalitní adhezi RF

magnetronově naprašovaných vrstev na ocelovém substrátu zmiňuje publikace Wu [48]. Na parametry nanokrystalických Si-C-N filmů na křemíkovém substrátu a porovnání s amorfním CN_x filmem se zaměřují publikace Mishra a Bhattacharyya [83, 84]. Řada publikací, zaměřených na mechanické vlastnosti SiC_xN_y filmů, je zkoumá za podmínek pokojové teploty, nikoliv po vysokoteplotním vystavení [8, 67].

Vzhledem k výše uvedenému se v této práci snažíme kompletovat výzkum perspektivní třídy a-SiC_xN_y vrstev studiem změny jejich chemických, strukturních, ale hlavně mechanických a adhezně/kohezních vlastností po vystavení vysokoteplotnímu prostředí. K tomu primárně využíváme technik nanoindentace a scratch testu, jež budou popsány v dalších kapitolách.

3. (NANO)INDENTACE

Tvrдость, jako jeden z nejdůležitějších materiálových parametrů, byla systematicky popsána již v pracích Theophrasta „O kamenech“ 300 let př.n.l a později Plina Staršího 77 n.l. [85, 86], kteří si všimli, že určité minerály dokážou vytvořit rýhu v jiných typech minerálů. O téměř dvě milénia později v roce 1812 na tyto poznatky navázal rakouský mineralog Friedrich Mohs, který systematicky vybral a rozřadil do stupnice deset minerálů (od mastku po diamant) tak, že minerál umístěný ve stupnici výše je schopný vytvořit rýhu v těch pod nimi. Dodnes tato nejstarší stupnice tvrdosti nese Mohsovo jméno [87]. S nástupem průmyslového zpracování materiálů vznikla potřeba měřit tvrdost přesněji a opakovatelněji. Za účelem přesnější a ekvidistantně definované škály vznikly tzv. indentační zkoušky, které lépe odpovídají moderní tvrdosti jako *odporu materiálu proti vnikání jiného tvrdšího materiálu*. Pro účely zkoušek byly z tvrdšího materiálu (tvrdokov, diamant) vyrobeny indentační hroty (indentory) definované geometrie. Principem zkoušky je vyvolat v měřeném materiálu plastickou deformaci, jejímž pozůstatkem je reziduální vtisk o tvaru určeném indentačním hrotem. Velikost vtisku pak dle logické posloupnosti *menší vtisk => větší opor materiálu proti vniku => větší tvrdost* určuje její číselnou hodnotu.

S postupující miniaturizací v průmyslu bylo nutné řádově zmenšit i testovací techniku, potažmo indentory. Zmenšená varianta se nazývá *mikroindentace* a pro kladení zátěže a následné vyhodnocení se používá speciálních nástavců pro mikroskopy. Právě mikroskopy se staly nezastupitelnou součástí testovací sestavy, jelikož přesné změření reziduálních vtisků, jejichž rozměry se pohybují v desítkách mikrometrů, jsou pro metodu zásadní. Jednotlivé mikroindentační zkoušky se liší tvarem použitých indentorů, každé odpovídá vlastní stupnice tvrdosti (Rockwellova, Vickersova, Brinellova), přičemž v praxi nejpoužívanější je Vickersova zkouška (HV) s hrotem ve tvaru čtyřstěnné pyramidy [88]. Matematicky je tvrdost vypočítána jako poměr maximálního zatížení P_{\max} k ploše reziduálního vtisku A se započtenou geometrií hrotu. V případě Vickersovy zkoušky tedy výpočet

$$HV = \frac{2 \cdot P_{\max} \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{A} = 1,8544 \cdot \frac{P_{\max}}{d^2} \left[\frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right], \quad (1)$$

dává hodnotu HV ve starých jednotkách kilopondech. Dnes se v HV uvádí v jednotkách SI, tudíž vztah (1) je upraven na

$$HV = 1,8544 \cdot 0,102 \cdot \frac{P_{\max}}{d^2} = 0,1891 \cdot \frac{P_{\max}}{d^2} \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right], \quad (2)$$

kde d je projekční délka úhlopříčky čtvercového reziduálního vtisku. Dle vzorce a výsledných jednotek je patrné, že tvrdost má fyzikální význam tlaku.

S příchodem technologie tenkých vrstev dosahujících řádově stovek nanometrů, bylo nutné další miniaturizace metody, která dospěla k instrumentované vtiskové zkoušce neboli *nanoindentaci*.

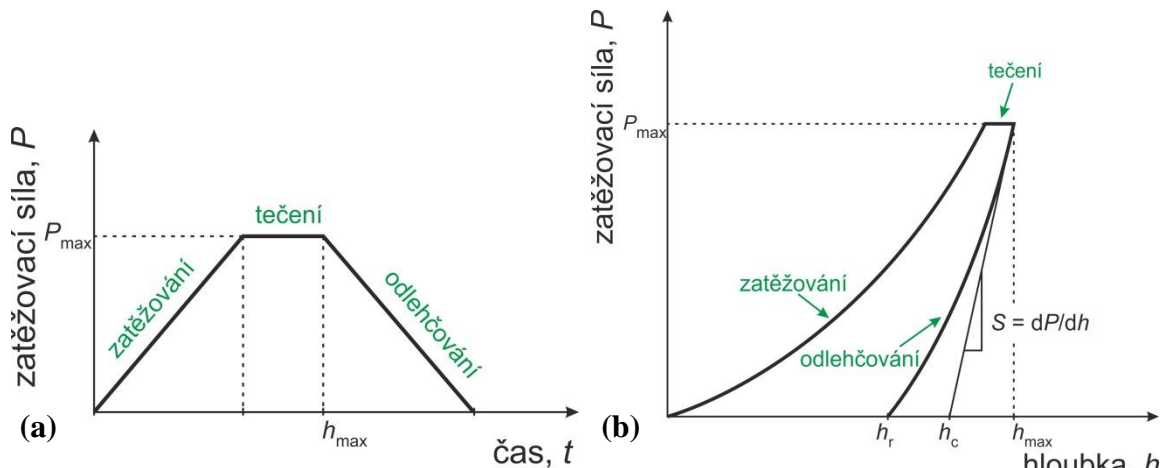
Při testování tvrdosti tenkých vrstev se v praxi uvažuje empirické pravidlo, dle kterého může vtisk dosáhnout maximální hloubky do 10% tloušťky testované vrstvy. Jen tak je zajištěno, že parametry měřené vrstvy nejsou ovlivněny podložním substrátem [89, 90]. To vychází z dosahu deformačních polí, kdy je plastická deformační zóna lokalizována blíže pronikajícího indentoru, přičemž elastická zóna obvykle dosahuje mnohem dále. Cílem je tedy zachovat plastickou deformační zónu zcela nebo téměř výhradně v objemu zkoumané vrstvy. Z toho také vyplývá definice nanoindentační tvrdosti jako *středního kontaktního tlaku při plně vyvinuté plastické zóně*, tzn. plastická zóna plně objímá kontaktní plochu vtisku [26, 91]. Při tloušťkách současně používaných vrstev nanášených metodami CVD a PVD v řádu desítek nanometrů až jednotek mikrometrů to vyžaduje velmi mělké vtisky. V takovém případě již nelze využít klasickou metodu vyhodnocování tvrdosti podle průměru reziduálního vtisku, jelikož reziduální vtisk prakticky není možno dostatečně rychle a přesně změřit ani s pomocí mikroskopu. Každá nepřesnost měření na tak malých rozměrech výrazně ovlivňuje výslednou hodnotu tvrdosti.

Při nanoindentační zkoušce se využívá hrotu velice přesné (a hlavně známé) geometrie, přičemž plocha vtisku se dopočítává z okamžité hloubky průniku hrotu do materiálu. Tak je z celého testovacího procesu úspěšně odstraněna případná chyba odečtu velikosti reziduálního vtisku operátorem, nicméně naopak klade zvýšené nároky na znalost přesné geometrie hrotu, potažmo stabilní geometrii hrotu v čase (více v kapitole 3.2. *Tvarová funkce hrotu*). Během celého indentačního cyklu je kontinuálně zaznamenávána zátěžná síla a okamžitá poloha hrotu. Její přesné odečtení je pak už jen konstrukční otázkou, obvykle řešeno přesným kapacitním snímačem [26, 90, 92]. Nanoindentace je evolucí indentačních metod i z dalšího důvodu a tím je možnost získat vedle tradiční hodnoty tvrdosti i další materiálové parametry jako jsou modul pružnosti, plastickou a elastickou energii spotřebovanou při indentaci, atd.. Toho se dosahuje podrobnější analýzou indentační křivky, známé též jako křivka zátěž-posunutí (viz Obr.1b).

3.1. Princip nanoindentační zkoušky

První fází klasického indentačního cyklu je řízené zatěžování, během kterého je na hrot definovanou rychlostí aplikována zátěžná síla. Druhá fáze cyklu se označuje jako odlehčování a spočívá v postupném snižování zátěže až na nulovou hodnotu. Obvykle

se mezi fáze zatěžování a odlehčování vkládá perioda, během které je vzorek vystaven maximální zátěži, což umožňuje zkoumat creep (tečení) materiálu.



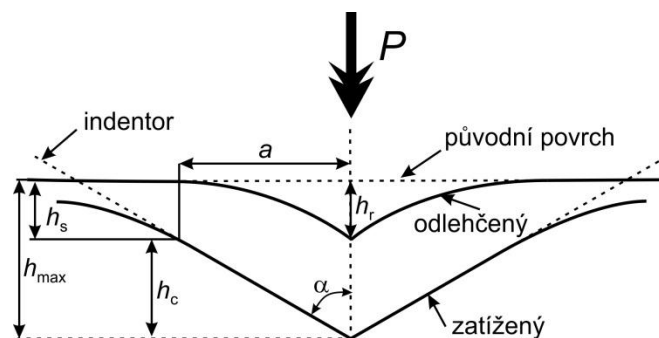
Obr.1 (a) Časový diagram indentační zkoušky spolu s (b) křivkou zátěž-posunutí. Vyznačeny jsou veličiny vystupující v analýze podle Olivera a Pharra [91].

Analýza indentačních dat využívá znalosti okamžitého zatížení na hrotu a odpovídající hloubky průniku hrotu do materiálu. Nejčastěji se tato data vyhodnocují dnes již ustálenou metodou dle Olivera a Pharra [91, 93], vycházející z předpokladu elasticko-plastického zatížení a pouze elastického odlehčování. Analýzou vykreslené indentační křivky (viz Obr.1b) pak získáme nejen vtiskovou tvrdost H , ale též vtiskový modul E .

V proceduře vystupují hodnoty maximální zátěže P_{max} , maximální indentační hloubky h_{max} a kontaktní tuhosti S , definované jako směrnice tečny na odlehčovací část indentační křivky. Tato část křivky je v podstatě alternativním přístupem k výzkumu elasticnosti materiálu a je tak aproximací počáteční elastické části křivky při tradiční tahové zkoušce. Odlehčovací část křivky je aproximována mocninou funkcí

$$P = \lambda \cdot (h - h_r)^m, \quad (3)$$

Kde λ a m jsou konstanty, h je okamžitá hloubka vtisku a h_r je konečná hloubka reziduálního vtisku.



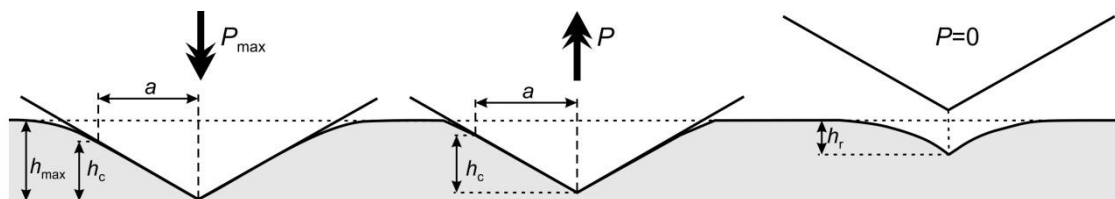
Obr.2 Podrobně popsané schéma zatěžování a odlehčování hrotu s popsanými veličinami vystupující v analýze metodou Oliver-Pharr [91].

Zásadním krokem metody je stanovení tzv. kontaktní hloubky h_c , definované jako vertikální vzdálenosti bodu maximálního průniku hrotu a bodu posledního kontaktu hrotu s materiálem. Zbytek (h_s) do celkové hloubky vtisku (h_{max}) pak definuje hloubku

kontaktního kruhu (viz Obr. 2). Hodnota h_c je zjištěna standardním přístupem pomocí metody Oliver-Pharr [91] z indentační křivky

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{dP/dh} = h_{\max} - \varepsilon \cdot (h_{\max} - h_r), \quad (4)$$

kde $\varepsilon = 0,72$ pro konický indentor a hodnotu $\varepsilon = 0,72$ dosazujeme pro sférický indentor, rotační paraboloid, Vickersův nebo Berkovičův indentor. Některá praktická měření pro Berkovičův indentor nicméně uvádí $\varepsilon = 0,75$ [26, 94, 95].



Obr.3 Schématické znázornění průběhu nanoindentačního vtisku ve třech krocích s vyznačenými veličinami: maximální hloubkou h_{\max} , kontaktní hloubkou h_c a hloubky reziduálního vtisku h_r .

Je-li známá tvarová funkce hrotu definující tvar indentoru (více v následující kapitole 3.2. *Tvarová funkce hrotu* či Příloze 9.3.), pak lze tvrdost H určit ze vztahu

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p(h_c)}, \quad (5)$$

a redukovaný modul E_r na základě Sneddonova vztahu

$$E_r = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{dP}{dh} \sqrt{\frac{\pi}{A_p(h_c)}}, \quad (6)$$

kde $\beta = 1,034$ zohledňuje odchylku Berkovichova pyramidálního indentoru od osově symetrického rotačního paraboloidu [26, 96]. V hodnotě redukovaného modulu E_r je zahrnut příspěvek elastické deformace použitého indentoru, který lze vyjádřit vztahem

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (7)$$

kde E a ν , popř. E_i a ν_i , jsou Youngův modul pružnosti a Poissonovo číslo měřeného vzorku, popřípadě použitého indentoru ($E_i = 1141$ GPa a $\nu_i = 0,07$ pro diamant). Efektivní modul E^* (často označovaný jako modul pružnosti) charakterizuje pouze vlastnosti vzorku a vypočítá se

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}. \quad (8)$$

Obvykle používané diamantové hroty se při obvykle testovaných materiálech deformují jen minimálně, tudíž není vliv mechanických vlastností hrotů v konečné hodnotě redukovaného modulu E_r výrazně projevem. Opačnou situací je pak indentace velmi tvrdých vrstev, kde je nutno s deformací indentoru počítat. Diamant také např. není vhodným materiálem pro vysokoteplotní indentaci, kde při teplotách kolem 400 °C dochází k jeho výrazné oxidaci a tak změně geometrie. Proto je třeba využít i méně

tvrdých materiálů na indentory, které však mají lepší teplotní odolnost, jako je třeba B₄C [97, 98].

Analýzou indentační křivky lze oproti klasickým metodám určit i celkovou práci W_t spotřebovanou v průběhu indentačního cyklu, která je rovna ploše pod zatěžovací křivkou. Plocha mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou udává nevratnou plastickou práci W_p a plocha pod odlehčovací křivkou zase vratnou elastickou práci W_e , viz Obr.4. Přitom platí

$$W_t = W_e + W_p. \quad (9)$$

Dále platí, že poměry h_r/h_{\max} a W_p/W_t jsou ekvivalentní, tedy

$$\frac{W_e}{W_t} = 1 - \frac{W_p}{W_t} = 1 - \frac{h_r}{h_{\max}}. \quad (10)$$

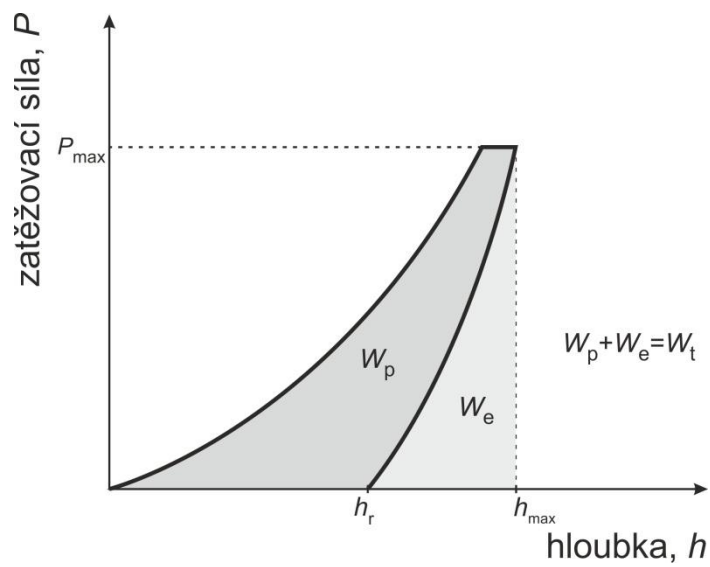
Tento univerzální vztah je nezávislý na úhlu indentoru a mechanických vlastnostech vzorku. Z experimentálních měření na celé řady objemových materiálů vychází, že existuje přibližně lineární závislost mezi W_p/W_t a H/E_r ve formě

$$\frac{W_p}{W_t} = 1 - x \frac{H}{E_r}, \quad (11)$$

kde x je materiálově nezávislá konstanta, jejíž hodnota $x = 6$ až 7 vychází z numerických výpočtů i experimentálních měření [73, 99-103]. Vztah (11) má pak tu zajímavou implikaci, že při znalosti hodnot poměrů na levé a pravé straně rovnice umožňuje s využitím rovnic (5) a rovnice pro sklon úvodní části odlehčovací křivky $S = 2E_r(A/\pi)^{1/2}$ získat rovnici

$$\frac{H}{E_r^2} = \frac{4}{\pi} \frac{P_{\max}}{S^2}, \quad (12)$$

z níž lze s implementací rovnice (7) získat velikosti redukovaného modulu E_r a tvrdosti H bez znalosti tvarové funkce hrotu A_p [73]. Poměr H/E_r^2 z rovnice (12) se též uvádí jako indikátor odolnosti materiálu proti plastické deformaci (více o poměrech H/E v kapitole 4.6.) [104]. Skutečnost, že pro zjištění tvrdosti H či modulu pružnosti E_r není třeba předchozí znalosti kontaktní plochy z indentace může být užitečná v případech, kdy je indentaci provází pile-up (nahrnutím) materiálu kolem vtisku, což způsobuje podhodnocení kontaktní plochy standartní metodou vyhodnocení indentace podle Olivera a Pharra [91, 93].



Obr.4 Indentační křivka zátěž-posunutí s vyznačenými hodnotami energií W_p a W_e .

3.2. Tvarová funkce hrotu

Nutnost přesně definované geometrie nanoindentačních hrotů klade velké nároky na výrobu, což se výrazně promítá i do jejich vysoké ceny (40 000 – 70 000 Kč) [92]. Existuje několik typů hrotů, v závislosti na cílech měření či typu měřeného vzorku. „Tupé hroty“ jsou vhodné v případech, kdy je požadována čistě elastická odezva měřeného vzorku nebo je z jiného důvodu třeba rozložit aplikovanou sílu na větší plochu. V takovém případě získáme nejpřesnější měření modulu pružnosti E , jež je definován právě pro oblast elastických deformací. Sfero-konické hroty Rockwell se tak používají pro plně elastické indentace při menších zátěžích (pod mezí kluzu) nebo téměř výhradně pro scratch test. Ploché razníky (flat punch) se pak využívají pro speciální typy indentačních zkoušek či mikrokompresní zkoušky na mikroobjektech.

Ostré hroty se využívají ve valné většině indentačních zkoušek, jelikož zajišťují brzké vyvinutí plně plastické zóny i pro mělké vtisky, čímž splní fyzikální podmínku pro správné měření tvrdosti H [26]. To je velmi žádoucí hlavně u tenkých vrstev. S rozvojem nanoindentace se téměř výhradně začaly využívat trojstěnné pyramidální hroty Berkovich, jako náhrada původních čtyřstěnných pyramidálních hrotů metody Vickers. K tomu došlo hlavně proto, že je jejich výroba snazší – při broušení čtyřstěnné pyramidy nelze zajistit setkání stěn v bodě, spíše se vytvoří „klínek“; oproti tomu tři stěny se při broušení sejdou vždy v jednom bodě. V současnosti se využívá modifikovaného Berkovichova hrotu, který má takové úhly mezi stěnami, aby průřezy v jednotlivých hloubkách odpovídaly průřezům tradičního čtyřstěnného pyramidálního hrotu Vickers. V případě, že to vzorek vyžaduje, lze využít ještě ostřejšího hrotu trojstěnné pyramidy ve tvaru rohu krychle (cube corner). Přehled tradičních hrotů a jejich geometrie je uveden v Tab.1. V tabulce jsou uvedeny jak současně používaná projekční plocha A_p pro výpočet tvarové funkce hrotu, tak dříve používaná skutečná plocha A_s , odpovídající povrchu stěn vtisku v rozsahu od špičky po danou hloubku h .

Tab.1 Tabulka hrotů a jejich vlastností. α_t značí úhel mezi stěnami hrotu; α je úhel mezi osou pyramidy a jejími stěnami, A_d je povrch a A_p je průřez hrotu; ε a β jsou geometrické korekční faktory ze vzorců (4) a (6); α_{EK} je úhel stěn ekvivalentního (efektivního) konického hrotu, který by měl stejnou A_p pro dané hloubky jako uvedený hrot.

	Vickers	Berkovich (starý)	Berkovich (modifikovaný)	Cube corner
Tvar	Čtyřstěnná pyramida	Trojstěnná pyramida	Trojstěnná pyramida	Trojstěnná pyramida
α_t	136°	141,9°	142,3°	90°
α	68°	65,03°	65,27°	35,264°
A_s/h^2	$4 \frac{\sin \alpha}{\cos^2 \alpha} \cong 26,43$	$3\sqrt{3} \frac{\sin \alpha}{\cos^2 \alpha} \cong 26,43$	$3\sqrt{3} \frac{\sin \alpha}{\cos^2 \alpha} \cong 26,97$	$9/2 = 4,5$
A_p/h^2	$4 \tan^2 \alpha \cong 24,504$	$3\sqrt{3} \tan^2 \alpha \cong 23,96$	$3\sqrt{3} \tan^2 \alpha \cong 24,94$	$3\sqrt{3}/2 \cong 2,598$
A_s/A_p	$1/\sin \alpha \cong 1,0785$	$1/\sin \alpha \cong 1,1031$	$1/\sin \alpha \cong 1,1010$	$1/\sin \alpha = 1,7320$
α_{EK}	70,3°		70,3°	42,28°
ε	0,75		0,75	0,75
β	1,012		1,034	1,034

Analýza indentační křivky zásadně závisí na znalosti přesné geometrie hrotu, pomocí níž se ze zjištěné hloubky vtisku vypočítává plocha vtisku. To však neznamená pouze změřit geometrii hrotu při jeho pořízení, ale též jej pravidelně kontrolovat mezi jednotlivými měřeními. Obzvláště při častém testování tvrdých či chemicky reaktivních povrchů dochází ke změně geometrie hrotu, kterou je tak nutno sledovat. K tomu se nabízí mikroskopické metody, přičemž při velmi malých rozměrech hrotů se nejvhodnější jeví konfokální mikroskopie či mikroskopie atomárních sil.

Další přístup k vyhodnocení tvaru hrotu je postupovat reverzní analýzou tak, že se daným hrotem změří referenční materiál o známých vlastnostech (tvrdost H a modul pružnosti E) a geometrie hrotu se dopočítá.

Jako referenční materiály se v praxi využívají tavený křemen (fused silica), safír, wolfram či polykarbonát, přičemž každý má své vhodné oblasti použití. Obecně je nejvhodnější před testováním určitého vzorku zkalibrovat hrot na referenci podobného typu, tedy např. před měřením na kovu je vhodné hrot zkalibrovat na wolframu, zatímco pro měření skla se kalibruje na taveném křemenu. Pro měkké materiály by měl být vhodnou referencí polykarbonát, nicméně mnozí autoři se k tomuto materiálu staví negativně pro jeho časově závislé deformační vlastnosti (viskoelasticitu) [105]. Například safír již při indentačních hloubkách řádu desítek nanometrů vykazuje skoky (pop-in) v indentační křivce [106]. Často používaný referenční materiál wolfram je většinou k dostání jen jako polykrystal, což vytváří problém pro malé vtisky, kdy jsou indentována jednotlivá zrna či jejich rozhraní. Nejčastěji se jako vhodný univerzální kalibr v minulosti využíval a nadále využívá tavený křemen; u něj však při vyšších indentačních zátěžích (kolem 200 mN pro Berkovich) dochází ke vzniku prasklin a následná ztráta podpory indentoru znehodnocuje výsledky měření [107].

Indentačními zkouškami na referenčním materiálu získáváme tzv. tvarovou funkci hrotu. Ta je v anglicky psaných textech známa pod názvem DAF – Diamond Area Function [26, 108]. Matematicky je DAF Taylorovým rozvojem, který k dané hloubce vtisku h přiřazuje projekční plochu vtisku A , neboli z pohledu hrotu ve vzdálenosti h od jeho špičky uvádí plochu jeho průřezu A . Ideální tvar (ideální DAF) Berkovichova hrotu obsahuje jen druhou mocninu Taylorova rozvoje, tj. $A = 24,5 \cdot h^2$. Reálně jej lze matematicky popsat i dalšími stupni rozvoje ve formě

$$A = a + b \cdot h + c \cdot h^2 + d \cdot h^3 + e \cdot h^4 + f \cdot h^5 + \dots \quad (13)$$

$$\dots + i \cdot h^{3/2} + j \cdot h^{2/3} + k \cdot h^{1/2} + l \cdot h^{1/4} + m \cdot h^{1/8} + n \cdot h^{1/16} + \dots$$

kde hodnoty $a, b, c, d, e, f, \dots, i, j, k, l, m, n, \dots$ jsou libovolná reálná čísla. V praxi však k popisu používaných (Berkovichových) hrotů s dostatečnou přesností stačí tři stupně rozvoje – první, nultý a druhý, ve tvaru: $A = a + b \cdot h + c \cdot h^2$. Velikost prvního a nultého stupně rozvoje se dá chápat jako “tupost” hrotu na jeho úplné špičce – tj. čím jsou čísla a a b vyšší, tím je průmět hrotu v dané hloubce větší než ideální a tedy hrot je tupější. Číslo c se pak obvykle liší od ideální hodnoty 24,5 jen o jednotku, maximálně dvě. Vzhledem k tomu, že je ve vzorci (13) je hodnota c ve druhé mocnině, má na finální hodnotu průmětu A mnohem výraznější vliv s rostoucí hloubkou h . Lze tedy říci, že s rostoucí hloubkou vtisku se geometrie hrotu blíží k ideální. A naopak je patrné, že

potřeba přesné znalosti DAF hrotu je zcela nezbytná pro mělké vtisky u velmi tenkých vrstev, kde je k indentaci využíváno jen úplné špičky hrotu. Zde by nepřesný DAF vedl k chybným hodnotám tvrdosti a modulu pružnosti vycházející z nanoindentační zkoušky.

Výrobci mnohdy k novým hrotům jejich DAF uvádějí. To potvrzuje vcelku nepřekvapivý fakt, že ani současnými metodami nelze vyrobit dva hroty, které by na úrovni nanometrů byly zcela shodné geometrie. Zjednodušeně však lze říci, že existuje určitý akceptovaný rozsah hodnot a , b a c , za kterých lze hrot považovat za ostrý. Např. uznávaný výrobce nanoindentorů, firma MicroMaterials Ltd (Wales) [92], uvádí akceptovatelné rozsahy druhého a prvního stupně rozvoje DAF, viz Tabulka 2. Experimentální přístup k DAF, který využíváme v naší laboratoři, bude uveden v *Příloze 9.3.* této práce.

Tab.2 Hodnocení vhodnosti tvarových funkcí (DAF) hrotů používaných firmou MicroMaterials.

DAF	
$800 h + 24,7 h^2$	ostré
$900 h + 22,0 h^2$	
$1000 h + 23,5 h^2$	
$1100 h + 23,5 h^2$	OK
$1100 h + 24,0 h^2$	
$1200 h + 23,5 h^2$	
$1400 h + 25,0 h^2$	
$1500 h + 22,0 h^2$	
$1500 h + 23,5 h^2$	
$2200 h + 23,5 h^2$	méně
$2300 h + 23,5 h^2$	
$2400 h + 23,0 h^2$	dobré
$2400 h + 23,5 h^2$	

4. SCRATCH TEST

Vrypová zkouška sdílí společnou historii se zkouškou tvrdosti, kdy prvním typem cejchované a dostatečně reprodukovatelné metody byla Mohsova zkouška tvrdosti nerostů [87]. Zatímco testování tvrdosti šlo cestou rozvoje indentačních technik, vrypové zkoušky byly nadále využívány pro testování tribologických vlastností, při kterých nehraje roli pouze tvrdost, ale i další úprava povrchu zajišťující příp. nízký koeficient tření, dlouhodobou stálost atd. K renesanci a největšímu rozšíření metody pak došlo v 80. letech 20. století s nástupem technologie tenkých vrstev do vědy a průmyslu, pro něž se stala instrumentovaná vrypová zkouška (známá jako „scratch test“, tento pojem bude nadále využíván) ideální testovací metodou.

Scratch test je komplexní zkouška zahrnující problematiku jak adhezních a kohezních vlastností, tak i tribologických charakteristik materiálu. Pro výkon jakéhokoliv systému *vrstva-substrát* je zcela zásadní kvalita adhezních sil, udržujících obě složky kompozitu pohromadě. K jejich měření se využívá několik metod, přičemž scratch test se poprvé pro testování adheze vrstvy k substrátu začal používat kolem roku 1980, kdy byl zmíněn v pracích Perryho [109, 110] a později Valliho [111], Steinmana a Hintermanna [112]. Z vědeckých laboratoří se postupně rozšířil i do průmyslu a začala být považována za standardizovanou zkoušku adheze vrstvy k substrátu. Někteří autoři nicméně ve svých pracích (např. [113, 114]) vyjádřili pochybnosti nad vhodností hodnocení adheze čistě prostřednictvím scratch testu. Důvodem je, že z mnoha druhů poškození vznikajících při scratch testu jen některé lze spojit čistě se selháním adheze. Například praskliny procházející kolmo celou tloušťkou vrstvy (through-thickness cracking) lze bezpečně spojit se selháním koheze materiálu vrstvy samotné. Není neobvyklé, že se ve vrypu objeví i více typů poškození najednou, což též sťažuje jejich detekci a rozlišení (více v kapitole 4.4. *Typické vzory selhání vrstev různých vlastností*). Scratch test tedy skutečně nelze brát jako metodu pro přesné měření adheze, což ovšem nijak nesnižuje jeho užitečnost pro ohodnocení vrstev. Dlouhodobý výkon a odolnost vrstev totiž závisí nejen na adhezi vrstvy k substrátu, ale i na kvalitě kohezních sil materiálu samotné vrstvy či substrátu. Scratch test navíc kontaktem tvrdého hrotu s povrchem simuluje provozní podmínky většiny vrstev v praxi, které jsou vystaveny otěru či abrazivnímu namáhání od tvrdých částecek.

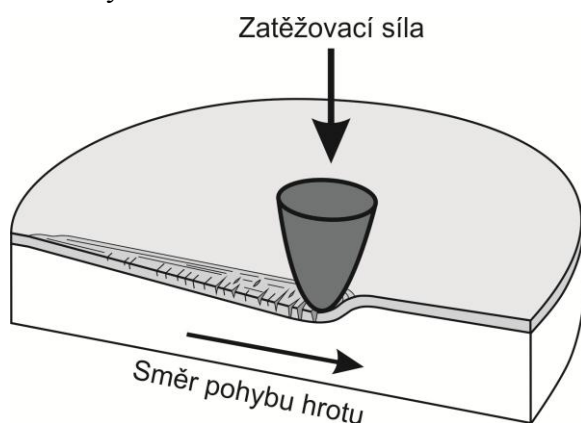
Velkou výhodou scratch testu je volitelnost parametrů testu (zátěž, poloměr hrotu) tak, aby byla poloha maxima indukovaného napětí pod hrotem specifikována pro konkrétní studovaný systém *vrstva-substrát*. Jeho umístění do vrstvy klade největší zátěž na kohezní síly vrstvy samotné, přičemž polohování maxima na rozhraní vrstvy a substrátu nejpřesněji testuje vzájemné adhezní síly. Polohu maxima Von Misesových napětí lze určit s pomocí Hertzových rovnic [26]. V nich vystupuje parametr kontaktní hloubky (h_c), který je dána vztahem $h_c = (h_{\max} + h_r)$, kde h_{\max} je hloubka indentoru pod maximální zátěží a h_r je reziduální hloubka topografického přejezdu (parametry naznačeny v Obr.3). Další krok je znalost poloměru kontaktního kruhu (a) indentoru vtlačeného do povrchu materiálu, který vychází z rovnice $a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2}$, kde R je

poloměr (sférického) indentoru. Kontaktní tlak (p) v libovolném bodě vrypu je dán vztahem $p = P/\pi a^2$, kde P je normálová zátěž na indentoru.

Hertzův přístup je založen na elastické deformaci, přičemž během scratch testu může docházet k plastické deformaci či rozrývání (*ploughing*) materiálu vrstvy. Nicméně i tak je užitečnou aproximací pro sférický hrot během scratch testu. Poloha maxima Von Misesových napětí při scratch testu nejpravděpodobněji vychází v hloubce $h = 0,48 \cdot a$ pod bodem kontaktu špičky indentoru a povrchu vzorku, tzn. zhruba v polovině kontaktního kruhu (a) [26, 115].

4.1. Princip scratch testu

Principem instrumentovaného scratch testu je tažení testovacího hrotu po povrchu vzorku, přičemž je různými metodami analyzována odezva materiálu na toto namáhání. Zátěž kladená na hrot může být aplikována postupně (nárůst je obvykle lineární) nebo skokově (zkouška probíhá při konstantní síle), jak je uvedeno ve schématu na Obr.5. Tímto způsobem jsou ve vzorku generována napětí, která jej deformují elasticky, plasticky či způsobují vyvolání prasklin nebo odlomení kusů materiálu či vrstvy. Formu a úroveň zátěže lze ovlivnit volbou nastavitelných parametrů – typ hrotu a poloměr jeho špičky, velikosti zátěže, rychlosti tažení a zatěžování hrotu. Vzhledem k lokalizovanému působení indukovaných napětí se scratch testu velmi často využívá právě pro testování tenkých [116]. Hrot zanořující se do vrstvy vyvolává nejdříve elastické deformace, které se zvyšující zátěží přecházejí v plastickou deformaci a finálně k překonání mezních limitů pevnosti v měřeném systému. V závislosti na kvalitě sil v systému vrstva-substrát může dojít k selhání vzájemných adhezních sil obou složek nebo koheze v jednotlivých složkách. Cílem testu je získat jednu či více tzv. *kritických zátěží* (*critical loads – L_C*), což je zátěž, která vyvolala specifický a pozorovatelný typ selhání v systému vrstva-substrát.



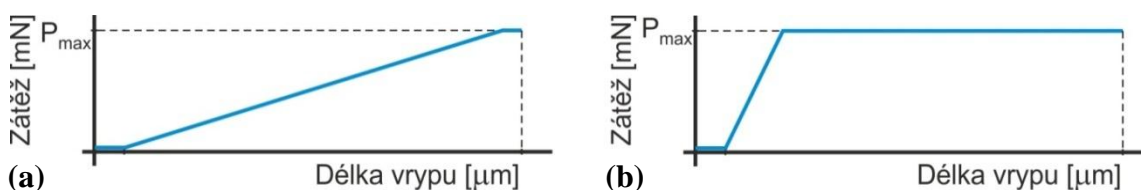
Obr.5 Principiální schéma vrypové zkoušky systému vrstva-substrát.

Jelikož jsou jasně definovány parametry testu (rychlost pohybu hrotu a kladení zátěže), je jednoduché určit kritickou zátěž z polohy počátku selhání vrstvy vůči počátku testu. Obtížnější je však přesné odhalení onoho *počátku* určitého typu selhání vrstvy, proto je nutná důkladná postprocesní analýza testu. V praxi se obvykle vyhodnocení provádí dvěma způsoby – (i) z náhlé změny (poskočení) křivky v záznamu hloubky vrypu, (ii) mikroskopickou analýzou výsledného (reziduálního) vrypu. Scratch

test je sice z principu zkouškou destruktivní, nicméně kvůli velmi malé ovlivněné oblasti jej lze považovat za prakticky nedestruktivní zkoušku.

4.2. Varianty a vyhodnocení scratch testu

Podle nastavitelných parametrů lze odlišit několik variant scratch testu zaměřených na testování různých aspektů vrstvy. Nejpoužívanější jsou dvě varianty, schematicky naznačené na Obr.6 [117]. Pro testování je možno použít jakýkoliv typ hrotu, nicméně v praxi se nejčastěji využívá osově symetrický sfero-konický hrot Rockwell. Ostřejší hroty (s menším poloměrem špička) vyvolají ve vzorku větší lokální deformaci a posunou maximum Von Misových napětí blíže povrchu; tupější hroty rozloží zátěž na větší plochu, posouvají maximum napětí do větších hloubek, nicméně větší plochou kontaktního povrchu se lépe hodí k simulaci otěru.



Obr.6 Principiální schéma dvou variant scratch testu, (a) s progresivním zatížením a (b) s vícepřejezdovým testem opotřebení.

4.2.1. Scratch test s progresivním zatěžováním a vyhodnocovací metody

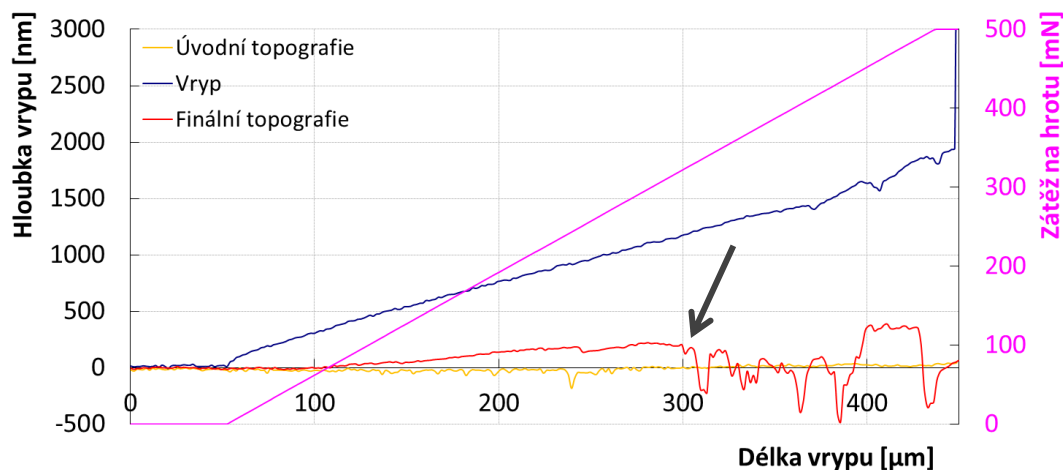
Scratch test s progresivním zatěžováním (PLST - *progressive load scratch test* nebo také *ramped scratched test*) již byl částečně popsán výše. Jedná se o tradiční a ve světě nejpoužívanější metodu pro ohodnocení vrstev. Testovací proces je založen na tažení hrotu konstantní rychlostí po povrchu, přičemž je na něj lineárně navyšováno zatížení až do určeného maxima. Obvykle test neprobíhá jako jedno-přejezdový, ale před zátěžný vryp a po něm se vkládají topografické přejezdy, při kterých je hrot zatížen jen velmi malou kontaktní silou tak, aby nepoškodil povrch vzorku, avšak bylo zajištěno kopírování tvaru povrchu.

Cílem testu je nalézt tzv. kritické zátěže, kdy dojde k určité formě poškození v systému vrstva-substrát, případně jeho významnější destrukci. Velikost kritické zátěže je určena z polohy hrotu v rámci trasy při známé rychlosti zatěžování. Tímto lze určit limity adhezně-kohezní pevnosti daného systému vrstva-substrát. Díky instrumentálnímu přístupu je pak snadné zajisti reprodukovatelné měření a tak porovnat limity adhezně-kohezní pevnosti v rámci testované sady vzorků. Určující pro metodu je přesné vyhodnocení bodu selhání vrstvy, k čemuž se používá několik technik.

4.2.2. Vyhodnocovací metody scratch testu

První z vyhodnocovacích technik využívá *záznamu změny hloubky vrypu*. Na Obr.7 je uveden vzorový případ z praxe, na které budou diskutovány výhody i nevýhody metody. Zvlnění v úvodní topografii (žlutý průběh) ukazuje, že vzorek nebyl zcela hladký. Malé místní nerovnosti se mohou stát počátkem selhání vrstvy, jelikož do nich zatížený hrot narazí. V tomto případě však vrstva při vrypu nesešla a spíše došlo

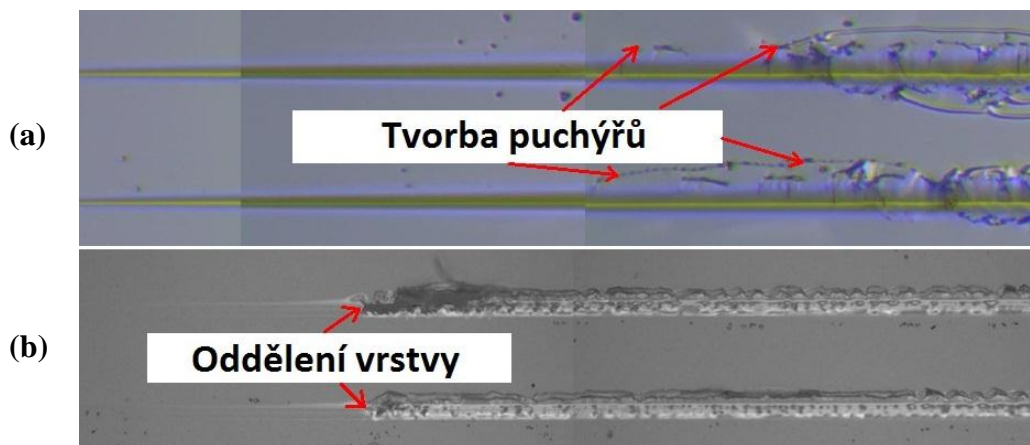
k vyhlazení povrchu, což je patrné z počátku vrypu (modrý průběh) i finální topografie (červený). V mnohých případech vyvolá selhání vrstvy skok úměrný její tloušťce v záznamu zátěžného vrypu i finálního topografického skenu, přičemž u křehkých vrstev je tento efekt výraznější než u houževnatých. Na uvedeném příkladu na Obr.7 lze vidět skok v záznamu finální topografie (označeno šipkou), avšak selhání není patrné ze záznamu vrypu samotného, který toto poškození vyvolal. Tento jev není neobvyklý a potvrzuje, že je důležité při testu s progresivním zatěžováním používat i topografické přejezdy.



Obr.7 Záznam změny hloubky vrypu ze scratch testu s postupnou zátěží. Šipkou je vyznačen počátek selhání vrstvy, který je patrný z finální topografie.

Metoda *záznamu hloubky vrypu* je úspěšná v odhalování křehkých tvrdých vrstev tlouštěk kolem půl mikrometru a výše, avšak u tenkých a houževnatých vrstev nemusí být skok v záznamech tak patrný a navíc jej není snadné odlišit od nerovnoměrností vzorku či přejezdu přes nečistotu. Přiřazení kritických zátěží pouze na základě analýzy záznamu změny hloubky tak může vést k chybnému vyhodnocení vlivem subjektivního určení zpracovatele výsledků. Proto je v každém případě doporučeno reziduální vryp po testu zobrazit jednou z mikroskopických technik a určit kritické zátěže i vizuálním pozorováním.

Mikroskopické techniky prošly během více než třiceti let využívání vedle techniky scratch testu výrazným vývojem. Dříve bylo možno zaznamenávat obraz pouze s pomocí mikroskopie v bílém světle v odrazném módu. Složitější mikroskopické techniky nebyly pro normálního uživatele scratch testu dostatečně vyvinuté nebo cenově dostupné. Se zlevněním těchto technik se pak rozšířilo vyhodnocení reziduálního vrypu i o konfokální či elektronovou mikroskopii. Mikroskopický záznam reziduálního vrypu se správně přidruženou škálou pak umožňuje pozorovat nejen oblast selhání vrstvy (finální kritická zátěž), ale i prvotní kohezní praskání vrstvy, jež mnohdy není ze záznamu hloubky vrypu rozlišitelné. Mikroskopické techniky schopné 3D rekonstrukce povrchu pak pomáhají odhalit oddělené kusy vrstvy, určit jejich tloušťku či sledovat průběh praskliny do substrátu. Ani samostatné využívání mikroskopie však není vhodná varianta pro vyhodnocení scratch testu a výhodnější je kombinace obou dvou analyzačních technik.



Obr.8 Ukázka mikroskopické analýzy dvou vzorových reziduálních vrypů na různých materiálech: **(a)** vzorek skla s 40 nm ochrannou vrstvou zobrazen pomocí světelného mikroskopu, **(b)** TiO₂ vrstva na skle zobrazena pomocí konfokální mikroskopie.

Jednou z doplňujících analyzačních metod pro scratch test je *frikční sonda*. Vychází z faktu, že na hrot při vrypu působí vedle normálové i tečná síla, úměrná velikosti zátěže na hrot a koeficientu tření mezi materiálem hrotu a povrchem. Vzhledem k tomu, že materiály vrstvy a podložního substrátu se obvykle liší, jsou pro ně rozdílné i hodnoty koeficientu. Poškrábnutí či odloupenutí vrstvy pod hrotem a kontakt se substrátem se tak projeví změnou tečné síly. Frikční sonda je obvykle technicky řešena tak, že je součástí upevňování hlavy pro vsazený hrot nebo se vkládá ve formě speciálního nástavce mezi hrot a standartní upevňovací lůžko.

Jednou z méně rozšířených technik je analýza záznamu *akustických emisí* během scratch testu. Tvorba trhlin či selhání vrstvy je provázáno vznikem elastických akustických vln, které se šíří celým objemem vzorku. Díky jejich zachycení specializovaným senzorem a simultánním nahráváním se stejnou časovou základnou, je pak možno přiřadit počátek signálu konkrétním místům selhání na reziduálním vrypu. V samostatné kapitole 4.2.4. bude tato technika popsána podrobněji, včetně detekčního systému akustických emisí při scratch testu, na jejímž vývoji se podílíme s firmou Dakel [118].

Je patrné, že každá z technik hledá kritické zátěže a s nimi související selhání vrstvy pomocí jiných principů. Nastává-li u testovaného vzorku výrazné selhání vrstvy, obvykle jej není problém odhalit pomocí jakékoliv ze tří zmíněných technik. Drobné praskání již není tak snadné detekovat. Jednoznačně nejpřesnějších výsledků při odhalování a rozlišování jednotlivých typů selhání je dosaženo při kombinaci více detekčních technik. Díky tomu lze s mnohem větší jistotou popsat jednotlivé typy selhání a usuzovat na fyzikální principy, které k nim vedly.

4.2.3. Vícepřejezdová zkouška opotřebení

Vícepřejezdová zkouška odolnosti proti opotřebení (MPWR - *multipass wear rapid test*) je zaměřena na dlouhodobější aspekty odolnosti vrstvy vůči abrazivnímu opotřebení. Při obvyklém postupu mu předchází scratch test s progresivním zatížením pro zjištění kritické zátěže pro selhání vrstvy. Vícepřejezdový test se pak navrhuje tak, že zátěž se zvolí na úrovni 50 až 90% kritické zátěže v závislosti na charakteru

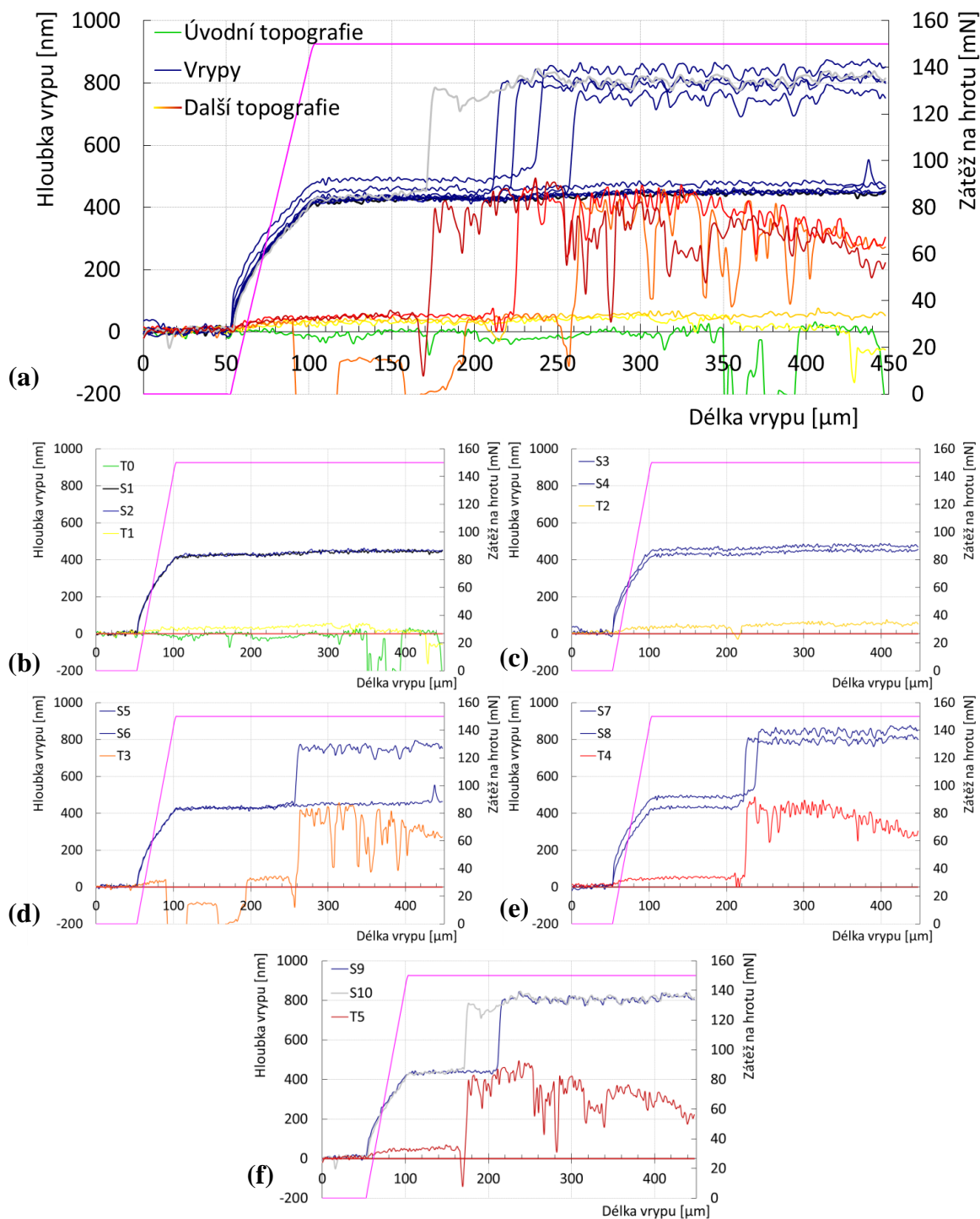
testovaného vzorku (vyšší pro odolné houževnaté vzorky a nižší pro křehké vzorky). Na zvolenou zátěž se při MPWR testu dosáhne skokově na malé části dráhy již na počátku vrypu, přičemž je po zbytek dráhy udržována na konstantní úrovni (viz Obr.6). Hrot je opakovaně tažen po stejné trase, čímž se simuluje *abrazivní otěr* materiálu. Délka testu a počet přejezdů závisí na typu vzorku a cíli navrhovatele zkoušky. Obvykle jsou zátěžové vrypy prokládány vrypy při minimální topografické zátěži (scany, topografie), kterou je skenován relaxovaný povrch mezi jednotlivými přejezdy. Tak je možné postupně studovat a zaznamenávat průběh deformací či rozrývání povrchu vzorku.

K vyhodnocení testu lze využít mikroskopického pozorování reziduálního vrypu, které tak ukáže vryp po posledním přejezdu. U vícepřejezdového scratch testu je však nejvýhodnější využít tradiční analýzu záznamu změny hloubky vrypu. Porovnání mezi následnými topografickými přejezdy podává cenné informace o prohlubující se plastické deformaci nebo naopak o deformačním zpevnění povrchu, případně o narůstajícím otěru vrstvy nebo její náhlé selhání po několika přejezdech. K podobným závěrům se dá dospět i sledováním následných zátěžových vrypů, které navíc podají informaci o elastické deformaci a míře únosnosti (*load bearing capacity*) vzorku a jejímu časovému vývoji [115, 119]. Typicky se únavové mikrotrhliny začínají tvořit na povrchu vrstvy či na rozhraní se substrátem, přičemž může dojít k růstu některé z nich na kritickou velikost, což vede k prasklině skrz šířku vrstvy, či v případě selhání adheze i k její delaminaci.

Záznam změny hloubky vrypu z typického vícepřejezdového testu je předveden na příkladu DLC vrstvy, viz Obr.9. Na vrchním obrázku Obr.9a lze spatřit všechny záznamy vrypů s konstantní zátěží i topografické přejezdy, které po sobě následovaly při testu 16-2 v posloupnosti T-S-S-T-S-S-T-S-S-T-S-S-T. Tzn. po úvodní topografii následovaly dva vrypy a po nich další topografie až do konečného počtu deseti vrypů a šesti topografií¹. Úvodní topografie (zelená) není zcela rovná, což naznačuje buď drsnější povrch, nečistoty na povrchu nebo hrot ztrácel s povrchem kontakt². Názornější je udělat rozbor jednotlivých přejezdů jak šly po sobě. Na Obr.9b lze vidět úvodní topografii (T0) a první dva vrypy (S1,S2), které vrstvu nepoškodily, proto je následná topografie (T1) rovná. Obr.9c ukazuje, že ani další dva vrypy (S3,S4) vrstvu nepoškodily. K náhlému selhání vrstvy dochází až u šestého vrypu (S6), což je patrné i z následné topografie (T3), která vykazuje změny hloubky i v předchozí části, nicméně to je způsobeno spíše ulpěním nečistot (kousků vrstvy) na hrotu (viz Obr.9d). Obrázky 9e a 9f ukazují další rozrušování vrstvy, které se každým vrypem posouvá blíže k počátku.

¹ Test lze libovolně kombinovat, kupříkladu s topografií po každém vrypu nebo naopak s více vrypy po sobě. Volba dvou vrypů byla v tomto případě motivována dobou trvání experimentu při zachování dostatku zátěžných vrypů

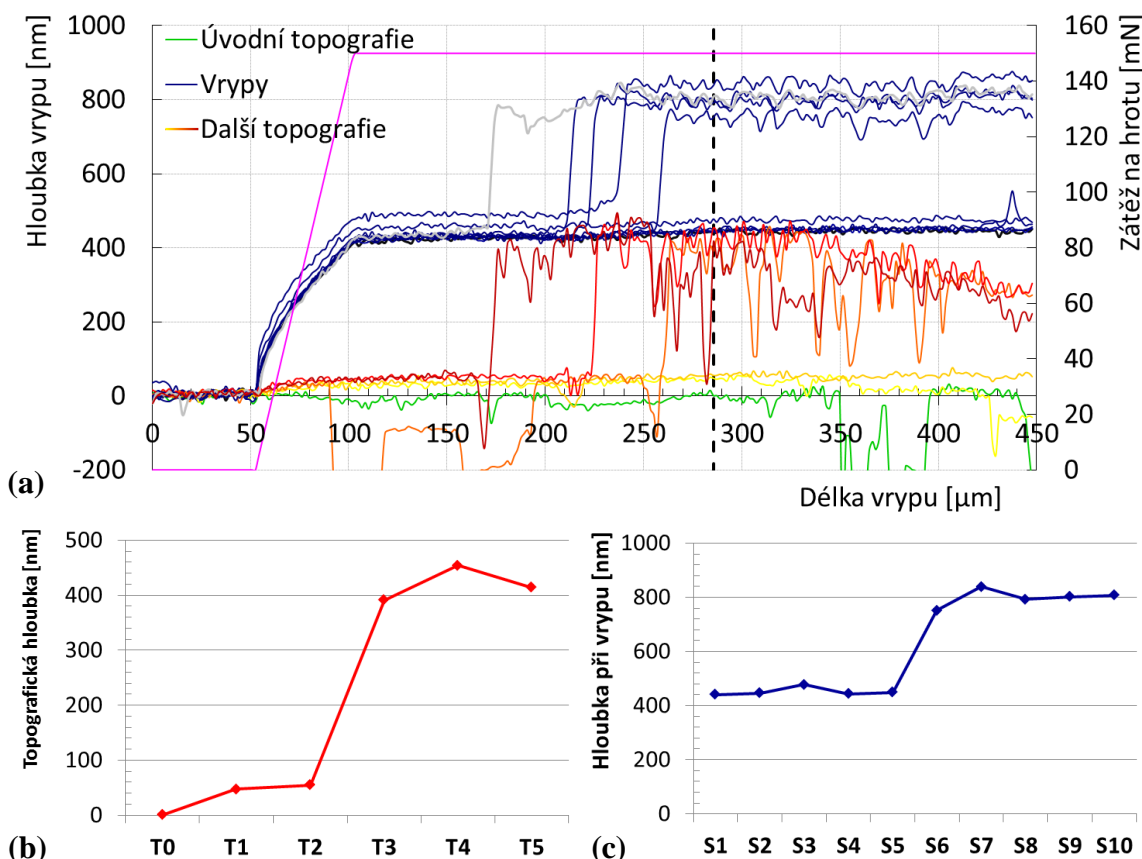
² Ztráta kontaktu hrotu s povrchem je obvykle způsobena příliš nízkou zátěží při topografickém skenu. Ta musí zajistit kontakt hrotu se vzorkem, ale současně nezpůsobit poškrábání vzorku. Volí se tedy dle materiálu měřeného vzorku – pro měkké materiály (plastické hmoty) jsou to obvykle 0,01 až 0,02 mN, zatímco pro tvrdé materiály (DLC, SiCN, TiN) 0,05 až 0,10 mN



Obr.9 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení MPWR 16-2 na DLC vrstvě tloušťky 400nm. Menší obrázky (b-f) názorně ukazují postupné rozrušování při následných vrypech a topografiích.

Výše zmíněný rozbor dle jednotlivých přejezdů jsme prováděli s pomocí speciálního souboru v programu MS Excel, který umožňuje pokročilou práci s daty ze scratch testu. Postupné rozrušování vrstvy ukázané na Obrázcích 9b až 9f lze převést do ještě názornější varianty: Na Obr.10a je opět záznam všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení na DLC vrstvě, který nově protíná přerušovaná kolmice cca na 285. mikrometru dráhy vrypu. V tomto bodě jsou pak sledovány přírůstky hloubek všech následných topografií (Obr.10b) a zátěžných vrypů (Obr.10c).

Skok v hloubce mezi vrypy S5 a S6 je pak potvrzen navýšením hloubky topografie T3, která po vrypu S6 následuje. Tento přístup umožňuje názorně popsat vývoj při vícepřejezdovém testu. Další možností je pak například sledování vývoje drsnosti povrchu, která v případě rozrušené vrstvy roste.



Obr.10 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení na DLC vrstvě tloušťky 400nm. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod vrypu, kde je sledován (b) vývoj hloubky následných topografických a (c) vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.

4.2.4. Využití akustických emisí při vyhodnocení scratch testu

Metoda detekce akustických emisí (AE) je zcela nezávislou technikou s velkým analyzačním potenciálem. Obecně platí za jednu z nejcitlivějších metod studia kohezního a adhezního porušování křehkých materiálů, avšak jejímu rozšíření zabraňují extrémní nároky na použitý hardware, nedostatečná citlivost a jeho neuspokojivá komerční nabídka.

Porušení celistvosti či šíření prasklin v namáhaném materiálu vyvolává rázové akustické vlny, které lze zachytit citlivými senzory a interpretovat s pomocí specializovaného softwaru. V současnosti se senzorů AE využívá na makro-úrovni například pro detekci vzniku trhlin rozměrných tlakových nádob, u potrubního vedení chladicího okruhu jaderných reaktorů či u důležitých bodů konstrukcí [120-125]. Největší výzvou metody je odlišení sledovaných poškození celistvosti materiálu od parazitních jevů, vznikajících prostou činností okolních strojů nebo z vnějších zdrojů. Proto je nutnou součástí aplikace frekvenčních filtrů. Typické rušení může být vyvoláno například vibrací čerpadla vhánějícího vodu do sledovaného potrubí nebo další okolní

stroje s elektromotory. Selhání materiálu (např. potrubí) však většinou vyvolává vlny na řádově vyšší frekvenci, jelikož rázové vlně dá vzniknout mnohem menší emisní oblast.

Detekce akustických emisí při scratch testu byla jako nezávislá metoda pro rozpoznání selhání vrstvy zavedena již v minulosti [126-128]. První varianty využívaly k detekci signálů AE akcelerometry. Hlavní nevýhodou tohoto přístupu, zaměřeného na měření mechanických vibrací, bylo silné rušení z okolí měřicího přístroje i metody samotné, jako jsou motorčky pohybující vzorkem při scratch testu, vibrace z okolního zařízení či kroky operátorů (odpovídajícím rozsahu 0 až cca 30 kHz) [126]. Později se objevil a nejvíce rozšířil koncept piezoelektrického AE senzoru připevněného na hrot indentoru. AE signál tak byl veden z měřeného vzorku přes špičku hrotu, který poškození vyvolává, až k upevněnému senzoru [129]. Nicméně i tento přístup vykazuje jisté nevýhody. Za prvé, malou kontaktní plochou špičky hrotu se vzorkem, kterou nakonec prochází jen menší část signálu, jinak se šířícího vzorkem do všech směrů. Za druhé je pak nevýhodou samotné řešení upevnění AE senzoru, které může narušovat správnou funkci hrotu. V takovém nastavení navíc není snadné měnit hroty. Jiným přístupem bylo lepit AE senzory přímo na vzorky [130]. Tento přístup nejvíce těží ze své citlivosti a je velmi často využíván i dnes [131, 132]. Vyžaduje nutnost opatrné manipulace či polohování hrotu, který musí být dostatečně daleko od místa lepení, aby nedošlo k vzájemnému kontaktu. Další nevýhodou je někdy velmi nežádoucí kontaminace vrchní (testované) strany měřeného vzorku lepidlem. Všechny tyto důvody vedly k doposud jen okrajovému využití metody AE detekce při scratch testech.

Moderní a použitelné řešení detektoru AE tak vyžaduje jednoduchou instalaci zařízení snadné ovladatelnosti, disponující velmi citlivým senzorem a odolností proti parazitním signálům. Důležité je taky zamezení kontaminace vzorku. Pro rozsah frekvencí akustických emisí generovaných při růstu prasklin a s ohledem na rychlost odezvy je dle současné technologie nejvhodnější použít širokopásmového piezoelektrického senzoru.

AE události (eventy) jsou z hlediska časového velmi krátkodobými jevy řádu desítek mikrosekund s dozníváním řádu stovek mikrosekund [133]. Pro interpretaci a následnou analýzu signálu je třeba je brát jako nespojitě a stochastické události. Výskyt selhání vrstvy při scratch testu je funkcí jejich mechanických vlastností, četnosti defektů a pórů a je prakticky zcela nahodilý. Nelze tak předvídat ani amplitudu (odpovídající energii uvolněné při selhání) ani četnost opakování (výskyt selhání) událostí v signálu AE. Vzhledem k této statistické povaze pravděpodobnosti selhání není možné přesné určení bodu selhání (a příslušné kritické zátěže) z jediného testu. Pro získání relevantních údajů je potřebné provést více opakování scratch testů.

Požadovaným aspektům citlivosti a snadné použitelnosti odpovídá návrh sestavy pro detekci akustických emisí, ma jehož vývoji se podílíme ve spolupráci s firmou Dakel, která má dlouholeté zkušenosti s konstrukcí detektorů AE v laboratorních i průmyslových podmínkách [132]. Základem sestavy je speciálně upravený vysoce citlivý piezoelektrický senzor, vestavěný do držáku, na kterém je při scratch testu upevněn vzorek. Řídící jednotka s 2 MHz vzorkovací frekvencí umožňuje detekovat a zaznamenat i ty nejrychlejší variance AE událostí při scratch testu, které si lze pak

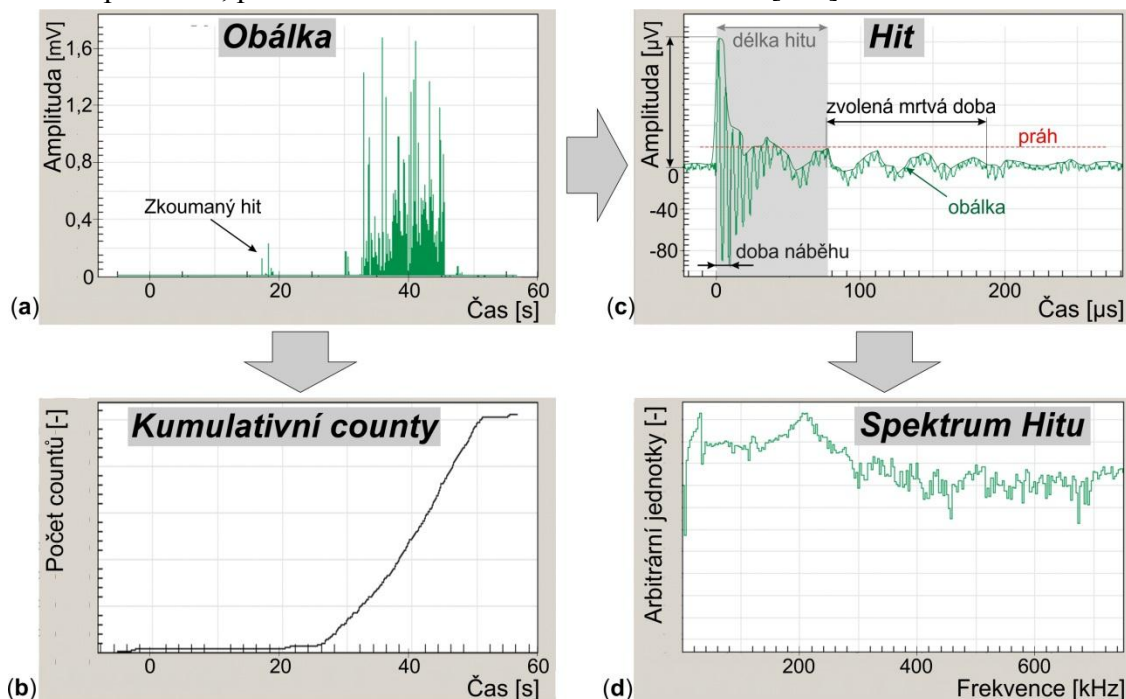
zobrazit v plném mikrosekundovém rozlišení. Záznam časově synchronizovaný s pozicí hrotu pak dovoluje přesně přiřadit jednotlivé události AE ke specifickým typům poškození, pozorovatelným na reziduálním vrypu pomocí mikroskopu. Rozdělením signálu AE na více synchronních kanálů s různým nastavením zesílení lze pak současně sledovat detailní průběh jak silných a intenzivních signálů (např. při kompletním odlomení kusu vrstvy), tak i drobnějších poškození s výrazně slabším emisním signálem (např. vznik prvotních kohezních prasklin). Speciální držák s implementovaným AE snímačem se rozměrově ani hmotnostně výrazně neliší od obvykle používaných držáků používaných nanoindentačních přístrojů (firm MicroMaterials, CSM či Hysitron), lze jej tedy jednoduše instalovat do měřicího přístroje a upevňovat na něj vzorky tradičním lepením (voskem, lepidlem) bez nebezpečí jejich poškození. Detekční sestava a její vyhodnocení je chráněno patentem [118].

Základním účelem detekce AE při scratch testu je ve správný čas odhalit selhání vrstvy a tak přesně určit kritickou zátěž, který jej vyvolala. Nicméně záznam v plném mikrosekundovém rozlišení přináší další rozšířené možnosti analýzy AE událostí, které přináší nové informace o testovaném systému vrstva-substrát. Námi navržená sestava detekce AE tyto aspekty umožňuje zkoumat v souladu s postupy uvedenými v publikacích [134-138].

S pokročilou analýzou signálu AE souvisí několik termínů:

- *Obálka (envelope)*: Časově komprimovaný záznam AE během celého scratch testu, který se využívá pro určení kritických selhání ve vrypu. Porovnáním tohoto záznamu s tradičními metodami, jako jsou záznam hloubky vrypu nebo mikroskopický obraz reziduálního vrypu, lze nezávisle potvrdit místa selhání při scratch testu. Časová komprese je nutná a dostačující, jelikož v tomto bodě nás nezajímá struktura samotných AE událostí ale jejich prvotní výskyt nad hladinou šumu.
- *County (counts)*: Veličina využívající nekomprimovaný záznam, popisující četnost AE událostí dané energie (amplitudy). Je definována amplitudovou prahovou hodnotou (určenou uživatelem), při jejímž překročení vzroste počet countů o 1. Odpovídá tak fakticky počtu AE událostí určitého energetického výdeje na daném časovém rozmezí či celém záznamu.
- *Hity (hits)*: Jedná se o výřez časového záznamu signálu v maximálním rozlišení, který zobrazuje konkrétní AE událost (viz Obr.11). Definovány jsou jak amplitudovou, tak časovými prahovými hodnotami. Amplitudová mez opět definuje překročení určené úrovně amplitudy při nástupní hraně AE události. Hlavní časová mez odpovídá době trvání, než signál pod prahovou hodnotu opět klesne. Jelikož signál ihned po vzrůstu fluktuuje kolem nulové úrovně a tak prakticky klesá ihned, je ještě definována mrtvá doba. Další nástupní hrany pod mrtvou dobou tak spadají do původního hitu a naopak je hit považován za ukončený/kompletní po uplynutí mrtvé doby bez dalšího překročení amplitudové meze.

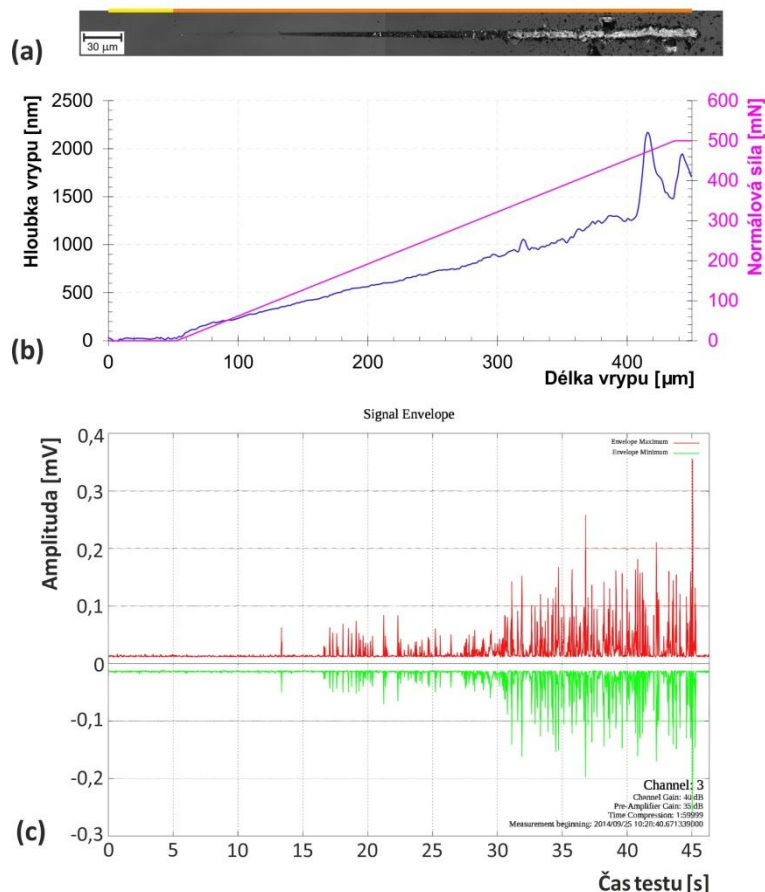
- Spektra hitů: Pomocí Fourierovy transformace lze zobrazit frekvenční spektrum daného hitu. Z něj lze získat doplňující informace o AE události, tedy i zdrojové prasklině, potažmo o testovaném vzorku samotném [136].



Obr.11 Parametry získané detekcí akustických emisí. (a) Komprimovaný signál AE záznamu ve formě *Obálky* s (b) grafem kumulativních countů. (c) Nekomprimovaná událost AE ve formě *Hitu* s popsánymi mezemi a (d) jeho exportované *spektrum*.

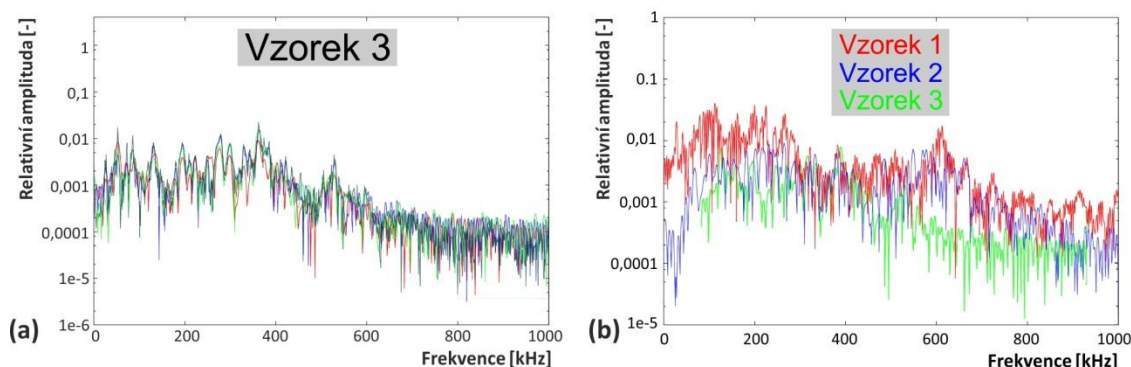
Dosavadní práce s naším návrhem detekční sestavy AE ukázala velmi slibný potenciál jak pro požadovanou citlivost na prvotní selhání vrstev, tak pro pokročilejší analýzy selhání vrstev. Metoda je (obecně) nejsilnější pro případ tvrdších a křehkých vrstev, nicméně s neustále pokračujícím vývojem piezoelektrického senzoru se daří detekovat poškození i v případě vzorků mimo dosah citlivosti předchozích AE metod. Doposud byly metodou důkladně proměřeny vzorky nanodiamantových, TiC:H, DLC a SiC_xN_y vrstev a skel, přičemž některé z výsledků již byly publikovány v [139, 140]. Jeden z těchto výstupů je předveden níže, právě na nanodiamantových vrstvách. Na Obr.12 lze vidět všechny varianty analýzy progresivního scratch testu MPWR-31. Zatímco z mikroskopického záznamu reziduálního vrypu na Obr.12a lze vidět ztmavnutí v první třetině jeho délky a seškrábnutí vrstvy v poslední třetině délky, tak záznam hloubky na Obr.12b je citlivý až na druhý zmíněný jev. Záznam obálky akustické emise na Obr.12c pak svou citlivostí vhodně doplňuje analýzu, když je kolem 13. vteřiny záznamu detekován vzestup signálu, odpovídající ztmavnutí z mikroskopického záznamu.

Nanodiamant



Obr.12 Příklad komplexní analýzy progresivního scratch testu vzorku nanodiamantové vrstvy skrze (a) mikroskopický obraz reziduálního vrypu, (b) záznam změny hloubky vrypu a (c) záznam obálky akustické emise.

Analýza hitů z událostí akustických emisí na dalších vzorcích ukazuje specifický tvar spekter, vztahených k jednotlivým typům materiálům, které by se daly nazvat jejich „otiskem prstu“. Na Obr.13a je ukázka spekter ze tří hitů na jednom typu vzorku, které mají prakticky stejný tvar. Porovnáme-li naopak hity detekované na jiných materiálech, jejich spektra se viditelně nepřekrývají (viz Obr.13b). Náš výzkum zaměřený na rozlišení hitů a jejich spekter ve vztahu k určitým typům materiálů i specifickým typům poškození nadále pokračuje. Potenciál této detekční metody je značný, jelikož může vyřešit jeden z hlavních dlouhodobých problémů metody scratch testu. Tím je jednoznačné určení příčin specifických typů poškození a jejich příslušnost k jednotlivým složkám systému vrstva-substrát, tzn., zdali má sledovaný typ poškození příčinu v kohezním selhání vrstvy nebo substrátu, či má původ v selhání adheze vrstvy k substrátu. Některé z typů poškození se mohou z mikroskopického záznamu jevit odlišně, nicméně vychází ze stejné příčiny selhání jedné ze složek systému. Zde by mohla pokročilá analýza hitů napomoci se správným přiřazením.



Obr.13 Zatímco (a) porovnání spekter hitů AE získaných při scratch testu Vzorku 2 ukazuje dokonalé překrytí, (b) spektra hitů AE z měření různých vzorků se vzájemně nepřekrývají a vykazují specifický tvar.

SiC_xN_y vrstvy, jimiž se zabývá tato práce, vykazují obecně křehké typy selhání, tudíž se během scratch testu daly očekávat výrazné akustické emise. Jejich analýza bude diskutována v experimentální části.

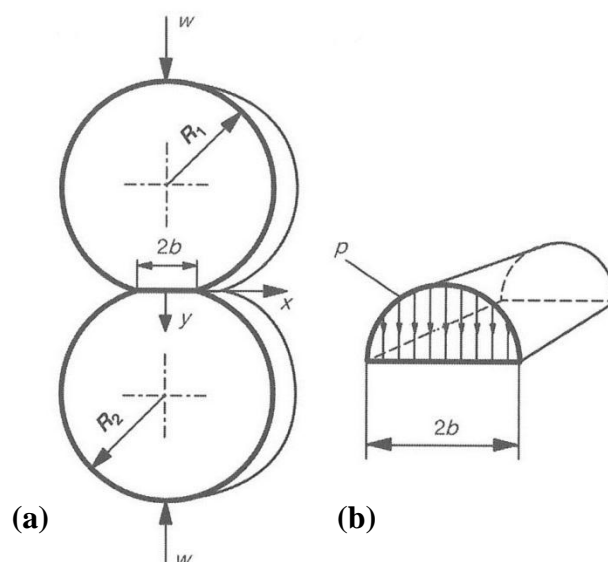
4.3. Fyzikální rozbor kontaktu hrotu s povrchem

Pro fyzikální rozbor kontaktu hrotu s povrchem vzorku při scratch testu je potřeba začít u kontaktu dvou nekonformních těles³. Ten je dobře popsán Hertzovou teorií, která uvažuje elastický kontakt dvou válcových ploch tvořených pevným kontinuem. Na místě dotyku dvou válců dochází k vytvoření ploché obdélníkové kontaktní plochy o délce $2b$ (viz Obr.14a). Distribuce tlaku v kontaktní ploše $p(x)$ pak odpovídá vztahu

$$p(x) = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot b} \cdot \sqrt{1 - \frac{x^2}{b^2}}, \quad (14)$$

kde P je normálová zátěž na jednotkovou plochu tlačící válce k sobě a x je vzdálenost od středu kontaktu k libovolnému bodu na povrchu až po b [141]. Z odpovídajícího schématu na Obr.14b je patrné, že maximální tlak je ve středu strany kontaktního obdélníku a minimální na jeho okrajích. Maximální tlak lze odvodit i pro případ rozdílných poloměrů R a modulů pružnosti E [142].

³ Tělesa, jež se při svém kontaktu vzájemně deformují

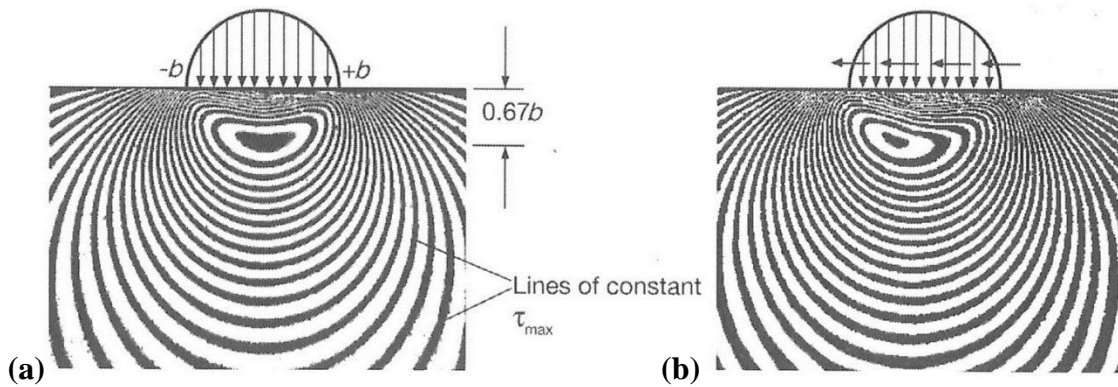


Obr.14 (a) Hertzův kontakt dvou elastických válců a **(b)** rozložení tlaku v ploché kontaktní zóně (převzato z [143]).

Kontakt válcových ploch či válcové a rovné plochy je důležitý v inženýrské praxi, jelikož odpovídá případu vzájemného pohybu valivých ložisek, ozubených kol, vaček s čepy a železničních kol na kolejích. Rozšíření teorie na druhý zmíněný případ válcové a rovné plochy, který odpovídá i kontaktu hrotu a povrchu při scratch testu, provedli Goodman s Hamiltonem [144, 145], přičemž kompletní matematickou analýzu rozložení tlaků pro Hertzův kontakt provedli Johnson [146] a Suh [147].

Napětíové pole při Hertzově kontaktu vznikající mezi válcem a rovnou plochou má podobný průběh jako pro případ dvou válců, i zde dochází k vytvoření obdélníkové kontaktní plošky se symetrickým rozložením napětí. S pomocí modelování si lze zobrazit průběh izochrom konstantního maximálního smykového napětí, jehož maximum se nachází v hloubce $0,67b$ pod povrchem rovné plochy symetricky v ose maximálního kladeného napětí, což odpovídá zhruba $1/3$ celkové kontaktní délky (viz Obr.15a) [141].

Situace se však změní, přidáme-li tečnou sílu, tj. válec se po rovné ploše začne posouvat nikoliv valit. S rostoucí tečnou složkou síly se pozice maxima smykového napětí začne posouvat blíže povrchu (viz Obr.15b). Podle výpočtu Schoutena [148] může pozice maxima smykového napětí dosáhnout až úrovně povrchu, je-li koeficient tření mezi válcem a rovnou plochou větší než $\mu = 0,32$. Toto zjištění je zásadní pro použití a testování povrstvených materiálů a výrobků, protože je rozhodující zdali se maximum napětí nachází v substrátu, ve vrstvě či na jejich vzájemném rozhraní. Spolehlivou a dlouhodobou výdrž takového systému pak určují kohezní síly vrstvy a substrátu, respektive adheze vrstvy k substrátu.



Obr.15 Isochromy napětí v rovinném kontinuu po zatížení válcem (a) pouze normálovou silou či (b) normálovou a tangenciální silou (převzato z [141]).

Limitem pro elastickou deformaci materiálu je dosažení meze kluzu. V takovém případě napětí indukované v materiálu neindukuje jen elastickou ale i plastickou deformaci – dojde k trvalé změně tvaru. Tento bod lze popsat na případě prostého tahového nebo smykového zatížení. Pro popis počátku plastické deformace se nejčastěji používají dvě kritéria – *Trescovo* a *Von Misesovo*:

- *Trescovo (Tresca-Guest) kritérium maximálního smykového napětí* – podle tohoto kritéria nastane kluz poté, když maximální kluzové napětí dosáhne poloviny rozdílu mezi maximálním a minimálním hlavním napětím, dosahující meze kluzu v prostém smyku nebo poloviny kluzu v prostém tahu. To lze matematicky napsat jako podmínku maxima

$$\max\left\{\frac{1}{2}|\sigma_1 - \sigma_2|, \frac{1}{2}|\sigma_2 - \sigma_3|, \frac{1}{2}|\sigma_1 - \sigma_3|\right\} = k, \quad (15)$$

kde $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ jsou hlavní napětí.

- Hodnotu k můžeme určit tahovou zkouškou, kdy $\sigma_1 = \sigma_k$ (mez kluzu materiálu v tahu) a $\sigma_2 = \sigma_3 = 0 \Rightarrow k = \sigma_k / 2$.
- Při prostém smyku $\sigma_1 = \tau, \sigma_2 = 0, \sigma_3 = -\tau \Rightarrow k = \tau$ (mez kluzu materiálu ve smyku).
- *Von Misesovo energetické kritérium smykové deformace* – podle tohoto kritéria nastane kluz, když energie deformace je rovna energii deformace při prostém kluzu nebo prostém tahu. Smyková napětí v materiálu jsou důsledkem pohybu dislokací a deformací. Deformace nejsou nicméně ovlivněny hydrostatickým napětím, které způsobí pouze změnu objemu. Kritérium srovnává různé druhy napjatosti podle deformační energie na změnu tvaru:

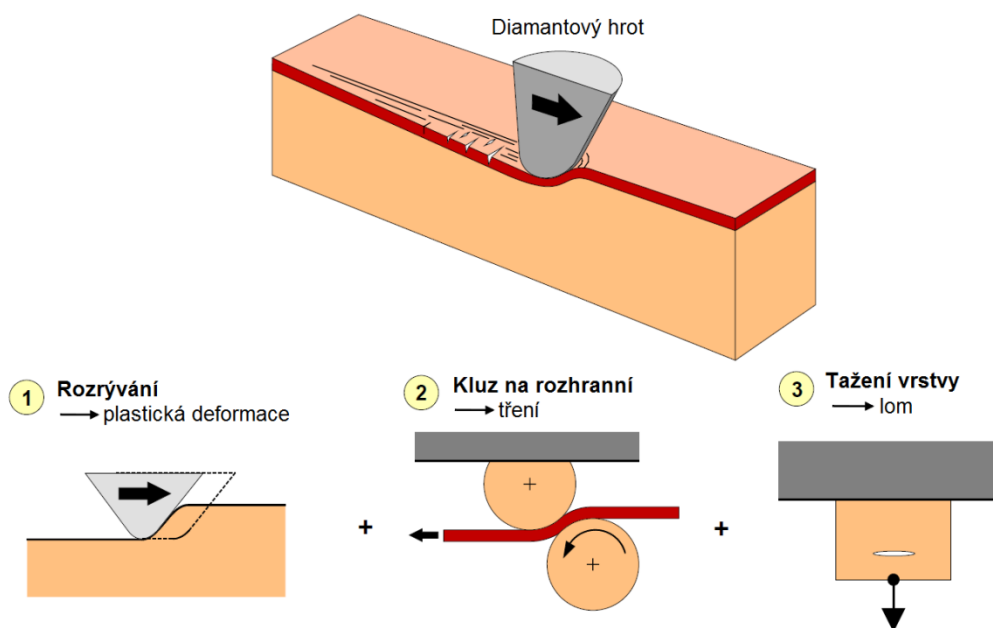
- V hlavních napětích $\frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2} = \sigma_k, \quad (16)$

- nebo $\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 - (\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_z + \sigma_x \sigma_z)^2 + 3(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{xz}^2)} = \sigma_k. \quad (17)$

Hodnoty Von Misesova napětí jsou v dobrém souladu s experimenty i pro systémy s tenkou vrstvou [149, 150]. Obecně lze říci, že kritérium je úspěšnější než ostatní teorie v popisu deformace kovových vzorků. V praxi je

často využíváno kvůli výhodnější kontinuální matematické formulaci [151-153]. V porovnání s Trescovým kritériem předpovídá Von Misesovo kritérium cca o 15% větší prosté smykové napětí [143, 154].

Simulovat tribologický kontakt dvou zatížených povrchů ve vzájemném pohybu, či předpovědět jeho chování, je obecně složitý problém. Úkol se stane ještě více komplexním, když je do systému zavedena vrstva. V průběhu desítek let se této problematice věnovalo množství publikací, každá popisovala deformaci povrstveného systému z hlediska jiných parametrů a vnějších vlivů. Nejstarší modely rozdělávaly celkovou deformaci na složky týkající se vrstvy, substrátu a selhání adheze vrstvy [155], ale kvantifikovaly i vliv zásadních ovlivňujících parametrů vrypu jako jsou vnitřní napětí ve vrstvě či koeficient tření mezi povrchy [156, 157], případně sledovaly selhání vrstvy z hlediska překročení kritických smykových napětí [158, 159]. Nejnovějším příspěvkem do diskuze jsou podrobné analýzy Holmberga a dalších [160, 161], opírající se o předchozí modely avšak podpořené současnou schopností simulačních programů. Model sférického hrotu klouzající po rovném povrstveném materiálu rozdělili do tří nezávislých příspěvků, popisující reakci povrchu na zátěž (viz Obr.16)

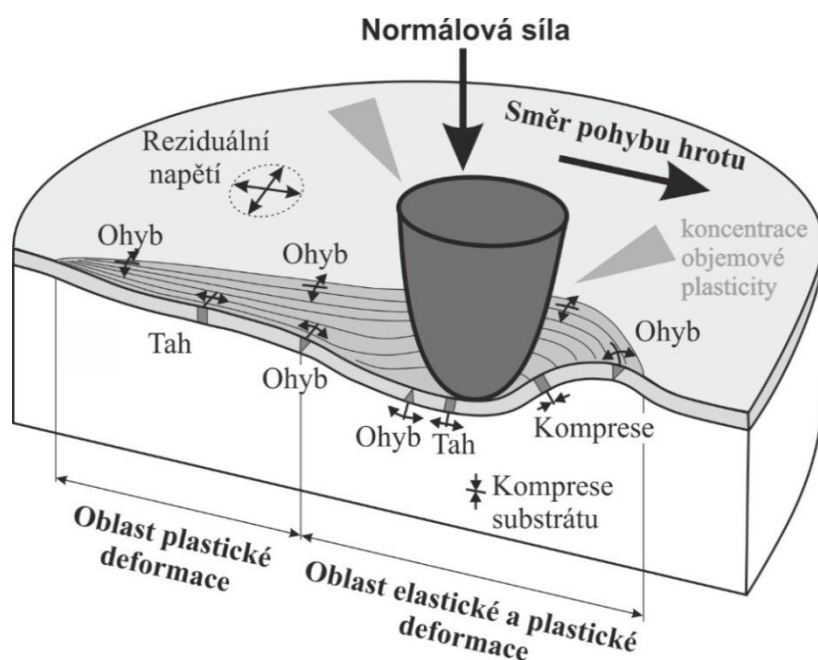


Obr.16 Schéma hrotu taženého po povrchu při scratch testu. Vliv zatěžovaného hrotu a reakce materiálu je rozdělena na 3 příspěvky: Rozrývání, kluz na rozhraní a tažení vrstvy (převzato z [160], upraveno).

- **Fáze 1:** představuje proces rozrývání (*ploughing*) materiálu vrstvy a substrátu, který podléhá elastické a plastické deformaci. Tím se zformuje reziduální vryp.
- **Fáze 2:** představuje ohyb a tažení volně stojící vrstvy, což si lze představit jako list protahovaný mezi rotujícím válcem (bez tření) a sférickým pevným hrotem. Horní plocha vrstvy se otírá o hrot a síla potřebná pro tažení vrstvy se tak rovná třecí síle mezi povrchem hrotu a horní plochou vrstvy. Ohyb při tažení vrstvy mezi povrchy zavádí do vrstvy vnitřní napětí.

- Fáze 3: představuje natahování vrstvy z jednoho bodu povrchu, zatímco druhý konec je pevně fixován, což si lze představit jako volně stojící tenký plát upevněný na jednom konci. Rostoucí tahová síla způsobuje trhliny v místě maximálního namáhání v tahu. V reálném případě samozřejmě není vrstva volně stojící, ale fixována k pevnému substrátu.

Přítlačený a klouzající hrot deformuje povrch jak elasticky, tak i plasticky (viz Obr.17). Počáteční malé zatížení deformuje povrch pouze elasticky, takže po přejetí hrotu oblast relaxuje do původního stavu bez trvalé změny. Jak se hrot pohybuje dále při zvyšujícím zatížení, dochází k plastické deformaci a za taženým hrotem vzniká reziduální vryp, jehož hloubka mírně roste úměrně s rostoucí zátěží na hrotu. Přimo pod hrotem dochází k plastické i elastické deformaci, zatímco v oblasti za hrotem, tedy v místě přetrvávajícího reziduálního vtisku, přetrvává pouze plastická deformace. Model je zjednodušený, popisuje jen rozložení sil v soustavě vrstva-substrát bez ilustrace selhání a poškození vrstvy.



Obr.17 Napěťové pole vzniklé klouzáním a pronikáním sférického hrotu po povrstveném povrchu. Největší míra napětí je kompresní před pohybujícím se hrotem a tahová ihned za ním (převzato z [160], upraveno).

Napěťové pole v soustavě vrstva-substrát je podle [160] součtem více fyzikálních vlivů, které lze rozlišit:

- Třecí síla: Třecí síla mezi pohybujícím se hrotem a povrchem vrstvy způsobuje tlakové (kompresní) napětí před hrotem a tahové (tenzní) napětí působící za hrotem. Hlubší průnik hrotu má za následek větší množství materiálu kladoucí odpor pohybujícímu se hrotu – třecí síla roste. Následkem toho výrazně roste kompresní zatížení před hrotem a tenzní za ním. Citlivost vrstvy na dané typy namáhání je pak určující pro příčinu jejího selhání.
- Geometrie: Tvar hrotu ovlivňuje geometrický tvar reziduálního vrypu. Na okrajích vrypu a při samotném přejezdu hrotu dochází k ohybovému namáhání vrstvy, vzniklá napětí jsou jak kompresního tak tenzního charakteru. Čím má

hrot menší kontaktní plochu (je ostřejší), tím víc se stejná normálová zátěž projeví větším tlakem, což zvýší pravděpodobnost selhání vrstvy v daném bodě. Tohoto faktu se využívá tehdy, když k vyvolání selhání vrstvy nestačí ani maximální zatížení indentačního stroje na daném indentoru; zvolí se tedy ostřejší hrot.

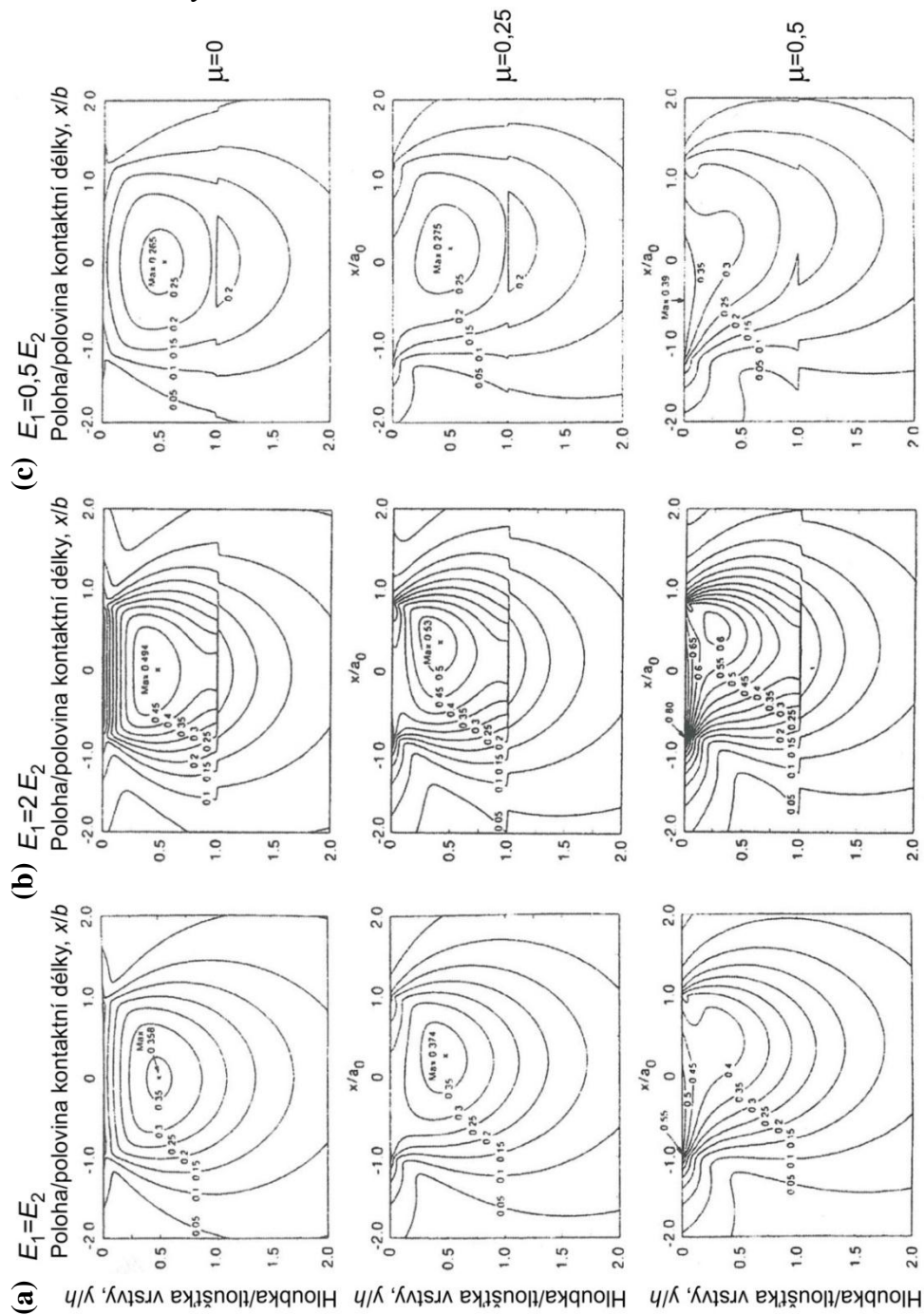
- Koncentrace objemové plasticity: Sférická indentace způsobuje plastickou deformaci substrátu, která dosahuje maxima v úhlu kolem 45° od roviny symetrie v rovině vrstvy. Tu lze identifikovat pomocí lokálního deformačního minima a maxima mezi deformačními vrcholy okolo indentoru (v oblasti 0° , resp. 90°).
- Reziduální napětí: Obzvláště pro tenké keramické vrstvy je časté, že je do nich depozičním procesem v některých případech zaneseno značné reziduální kompresní napětí o obvyklých hodnotách 0,5 – 3 GPa, nicméně nejsou neobvyklé i hodnoty až 10 GPa. Velmi záleží, jedná-li se o napětí kompresní nebo tenzní. Druhé zmíněné totiž vede k časnějšímu selhání vrstvy při narušení, zatímco kompresní napětí naopak zvyšuje odolnost proti prvotnímu poškození. Tohoto faktu se dokonce využívá v praxi, například u adsorpčně zpevněných skel typu Gorilla Glass, známých pro své celosvětové využití jako ploch obrazovek pro chytré mobilní telefony (smartphony), chytré hodinky (smarthwatches) a tablety [162-164].

4.3.1. Vliv velikosti koeficientu tření

Podíváme-li se důkladněji na vliv tření při scratch testu, ukazuje se, že na něm silně závisí poloha maxima Von Misesových napětí, která má zásadní vliv na mechanismus selhání vrstvy při scratch testu. Nachází-li se hluboko v substrátu nebo naopak velmi mělce u povrchu vrstvy, rozhodují o selhání systému vrstva-substrát kohezivní síly substrátu, respektive vrstvy. Je-li maximum Von Misesových napětí při scratch testu velmi výhodně v oblasti rozhraní vrstva-substrát, dochází k největšímu namáhání adhezních sil držících obě složky pohromadě a případné selhání lze přiřadit právě k selháním adheze. Právě detekce adhezního selhání byl původním smyslem vývoje metody scratch testu.

Analytickou simulaci vlivu velikosti koeficientu tření pro rigidní sféru pohybující se po rovném povrchu na systémech vrstva-substrát o různé tuhosti provedli O'Sullivan a King [165]. Analyzovali tři typy systémů, jež jsou vyobrazeny na Obr.18: (a) bez vrstvy, $E_1 = E_2$, (b) s vrstvou tužší než substrát, $E_1 = 2E_2$, a (c) s vrstvou elastičtější než substrát $E_1 = 0,5E_2$. Pro všechny tři systémy byly simulovány tři velikosti koeficientu tření. V případě tuhé vrstvy (b) a stavu bez tření $\mu = 0$ je při kontaktu hrotu s povrchem maximum Von Misesova napětí blíže povrchu a navíc o 38% větší než pro případ bez vrstvy (a). Růst tření na $\mu = 0,25$ vede k dalšímu mírnému přiblížení maxima napětí k povrchu a jeho růstu na 40% oproti případu bez vrstvy se stejnou hodnotou koeficientu tření. Oba simulované případy bez vrstvy (a) i s tuhou vrstvou (b) vykazují pro maximální hodnotu koeficientu tření $\mu = 0,5$ polohu maxima napětí na povrchu vrstvy, přičemž o 52% vyšší hodnotu vyazuje případ s vrstvou. Zvýšené tření navíc způsobuje

růst kompresního napětí před hrotem i tažného napětí za ním. Přítomnost elastické vrstvy na tužším substrátu (c) naopak při simulaci ukazuje pro dané koeficienty tření menší velikosti maxim Von Misesových než u odpovídajících situací při substrátu bez vrstvy (a). Nicméně i zde se zvyšujícím třením hodnota maxima mírně roste a přibližuje se k povrchu substrátu, kterého dosáhne při maximálním tření. Výsledky analytických simulací [165] tedy ukazují patrný vliv velikosti koeficientu tření nejen na polohu maxima Von Misesových napětí, ale i na jeho velikost. Na chování celého systému se výrazněji podílí vliv Youngova modulu pružnosti vrstvy než substrátu. Je-li druhý uvedený parametr konstantní, vede vyšší modul pružnosti vrstvy k zvýšení napětí v testovaném systému.



Obr.18 Průběhy izochrom normalizovaného Von Misesova napětí σ'/p_{\max} v povrchové vrstvě (E_1) a substrátu (E_2) při zatížení sférickým indentorem. Uvedeny jsou tři modelové situace (a) vzorku bez vrstvy, $E_1 = E_2$; (b) tuhé vrstvy na poddajném substrátu, $E_1 = 2E_2$ a (c) elastické vrstvy na tužším substrátu, $E_1 = 0,5E_2$. Uvažovány jsou případy pro tři velikosti koeficientu tření $\mu = 0; 0,25$ a $0,5$ (převzato z [165], upraveno).

4.3.2. Rešerše zjištění z testování vrstvených systémů

Metoda konečných prvků (FEM) je silný moderní nástroj umožňující analyzovat tribologické mechanismy na površích až do nano-úrovně. Analýza napěťových a deformačních polí povrstveného systému pomocí třídídimenzionální FEM přinesla řadu nových poznatků. V průběhu posledních 20 let se jí v publikacích věnovalo množství výzkumníků, jejichž výstupy shrnují a doplňují zjištění uvedené v předchozím textu. Souhrn poznatků z těchto publikací i obecnějších zjištění z výzkumu různých systémů vrstva-substrát jsou prezentovány v odrážkách níže.

- Hlavními mechanismy generujícími napětí a deformace v zatíženém povrstveném substrátu jsou: tření, geometrické změny na povrchu, koncentrace objemové plasticity, reziduální napětí, teplotní efekty a topografické efekty [160, 166-171].
- První praskliny ve vrstvě se obvykle objevují na povrchu vrstvy za klouzajícím hrotem na okrajích vrypové drážky. Poté rostou směrem dolů k rozhraní se substrátem [160, 161, 172].
- Tvrdé vrstvy na měkčím substrátu nesou část zatížení, čímž snižují napětí vyvolané v substrátu [160, 166].
- Ve vrstvě uvnitř vrypové drážky dosahuje reziduální tahové napětí za klouzajícím hrotem vysokých hodnot [160, 173, 174].
- Pile-up efekt vyvolaný kompresí materiálu před klouzajícím hrotem vyvolá další růst tahového napětí na povrchu. Jeho maximální hodnota za kontaktním místem hrotu roste primárně s vyšším koeficientem tření a menší tuhostí a tvrdostí vrstvy, sekundárně pak s velikostí normálového zatížení na hrotu [173-176].
- Hlavními parametry ovlivňujícími úroveň napětí v zatíženém měkkém substrátu pokrytém tvrdou vrstvou jsou Youngův modul pružnosti a tloušťka vrstvy [175].
- Tlustší tvrdá vrstva má lepší míru únosnosti než tenčí, avšak vyvolá větší napětí na rozhraní vrstva-substrát [175].
- Vrstva s větší tuhostí (vyšším Youngovým modulem pružnosti E) má vyšší míru únosnosti než více poddajná vrstva (s nižším E), avšak vyšší tahové napětí ve vrstvě a nižší tahové napětí v substrátu při indentaci do stejné hloubky [166, 175].
- Maximum prvního hlavního napětí ve vrstvě během kluzného kontaktu roste, resp. klesá, v závislosti na růstu tenzního, resp. kompresního reziduálního napětí ve vrstvě. V případě drsnějších vrstev je plastická deformace substrátu primárně ovlivněna velikostí koeficientu tření mezi hrotem a vrstvou a sekundárně reziduálním napětím [171].
- Kompresní reziduální napětí ve vrstvě zvyšuje jak maximum tahového napětí na úplném povrchu vrstvy, tak i maximum kompresního napětí přímo pod klouzajícím hrotem [172].

- Deformace povrchu pod klouzajícím hrotem vede k uvolnění reziduálních napětí ve vrstvě. To má vcelku malý vliv na formování prasklin v drážce za pohybujícím se hrotem [172].
- Další tečení v substrátu může proběhnout i během odlehčování. Taktéž nastává při opětovném přejezdu vysoce zatíženého hrotu. To vyvolá růst zóny plastické deformace kolem reziduálního vrypu [166, 176].
- Pro kluzný kontakt s malým koeficientem tření nastává maximum plastické deformace v podpovrchové oblasti mírně za středem kontaktu hrotu a povrchu. Pro kluzný kontakt o vysokém koeficientu tření se maximum deformace nachází na povrchu v kontaktním kruhu [167].
- Vysoký koeficient tření při kluzném kontaktu navyšuje Von Misesovo i první hlavní napětí ve vrstvě i v substrátu, čímž zvýrazňuje plastickou deformaci a praskání v obou částech systému [171].
- Kluzný pohyb hrotu po povrchu vyvolává teplo úměrné velikosti tření. Na maximální výši dosažené teploty má výraznější vliv tloušťka vrstvy než její tepelná vodivost. Vzrůst teploty pak výrazně zvyšuje intenzitu napěťového pole v povrstveném systému. Pravděpodobnost tečení (plastické deformace) či vzniku prasklin v povrstveném systému je tak vyšší s poklesem tloušťky vrstvy [170].
- Texturovaný povrch vrstvy oproti hladkému povrchu zajišťuje menší plastickou deformaci substrátu [168].
- Je-li pro mezi vrstvu a substrát přidána mezivrstva pro zlepšení adheze, měla by být méně tuhá než vrstva samotná. Tím je zamezeno vzniku vysokého tahového napětí. Tloušťka mezivrstvy se může měnit, přičemž nedosahuje-li významného zlomku tloušťky hlavní vrstvy, pak nemá výrazný vliv na velikost vrypem vyvolaného napětí na povrchu vrstvy [177].

4.4. Typické vzory selhání vrstev různých vlastností

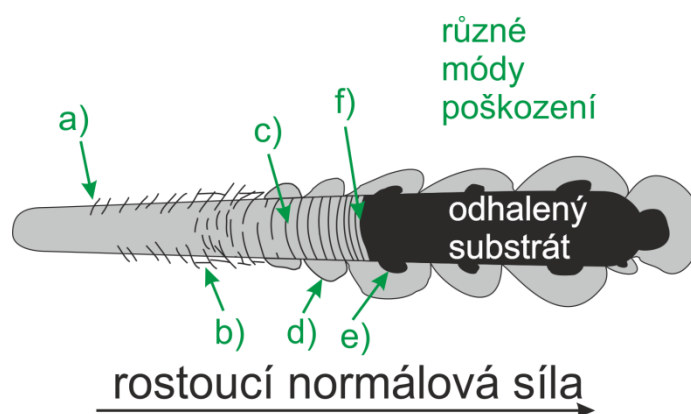
Již bylo zmíněno, že scratch test byl původně zamýšlen jako metoda pro kvalitativní a kvantitativní hodnocení adheze vrstvy k substrátu. Vlivem desítek let výzkumu, povědomí o komplexnosti napěťového pole pod hrotem a obtížnosti odlišení jednotlivých typů selhání vrstvy o něm nyní přesněji mluvíme jako o *testu pro ohodnocení adhezně-kohezních vlastností systému vrstva-substrát*, což ostatně blíže odpovídá reálnému namáhání vrstev v praxi.

Za hlavní způsob vyhodnocení scratch testu je považována mikroskopická analýza reziduálního vrypu, která nejen pomáhá odhalit prvotní bod selhání vrstvy, ale též přináší informace o vzhledu selhání. Vyhodnocení však není triviální, jelikož se v praxi můžeme setkat s velkým počtem vzorů a typů selhání vrstvy, jejichž vznik provázejí různé fyzikální mechanismy.

Před popisem jednotlivých typů a vzorů selhání je nutno konstatovat, že vědeckou komunitou uznávané a normou podpořené názvosloví je v angličtině a vychází

z uznávaného článku Bulla [119], na který se odkazuje i americká norma [178, 179]. Česká norma anglické názvosloví nepřekládá a jen jej přebírá [180], tudíž české ekvivalenty nejsou pevně ustáleny. V této práci jsou tedy názvy uváděny dle vzoru předchozích českých autorů [181, 182] či jejich přesné překlady, přičemž většinou budou v textu v závorkách kurzívou uváděny i příslušné *anglické originály*.

Učebnicový příklad postupného selhání vrstvy lze vidět na Obr.19. Na počátku vrypu je deformace pouze elastická až do překročení meze kluzu, po níž začne vznikat plastický vryp. Prvotní úhlové/chevronové praskliny (*angular* nebo *chevron cracks*) se začnou tvořit na okraji vrstvy, způsobené ohybovými a tahovými napětími za hrotem (a). O něco později při vyšší zátěži jsou doplněny o podélné praskliny (*parallel cracks*) jdoucí podél okraje vrypu (b). S dalším růstem zátěže dochází k růstu a propojování úhlových prasklin a vytvoření částečně propojených (*arc tensile cracks*) nebo zcela propojených příčných půlkruhových prasklin (*transverse semicircular cracks*) vyvolaných tenzním napětím. Tím je dovršena fáze vzniku prasklin. Při vyšším zatížení dochází k adheznímu selhání a oddělování plátů vrstvy (*coating chipping* nebo *spallation*) na okraji (d), resp. (e). Nakonec dojde k oddělení celoplošných plátů vrstvy (*large area spallation* a *delamination*) a odhalení substrátu (f). Nutno dodat, že schéma na Obr.19 by příslušelo spíše křehčí vrstvě tloušťky $> 1 \mu\text{m}$.



Obr.19 Schéma reziduálního vrypu vytvořeného při scratch testu s rostoucí zátěžnou silou. Označení vznikajících prasklin (včetně *originálu*): (a) úhlové/chevronové praskliny (*angular/chevron cracks*), (b) podélné praskliny (*parallel cracks*), (c) příčné půlkruhové praskliny (*transverse semi-circular cracks*), (d) štěpení či vylamování vrstvy (*coating chipping*), (e) odlupování vrstvy (*coating spalling*) a (f) kompletní delaminace či velkoplošné odloupení vrstvy (*coating delamination* nebo *gross splallation*) (převzato z [160, 183], upraveno).

Odezva měřeného systému na namáhání při scratch testu závisí kromě kvality adheze primárně na intrinsických mechanických vlastnostech obou složek – jsou-li **tvrdé** nebo **měkké, křehké** nebo **houževnaté**. Důležité jsou tak zejména hodnoty tvrdosti H , modulu pružnosti E a meze kluzu Y . Ty jsou určující pro úroveň deformace měřeného systému a s tím spojené oblasti maximálního namáhání vrstvy při kontaktu s hrotem. Zatímco mez kluzu a vliv modulu pružnosti byly diskutovány v předchozí kapitole, nyní se zaměříme na parametr tvrdosti z pohledu praktického vlivu na typ a vzhled selhání systému vrstva-substrát.

Nejzákladnější a poněkud zjednodušující rozdělení lze učinit skrze poměr tvrdosti jednotlivých složek měřeného systému. **Tvrdé vrstvy** na tvrdém či měkkém substrátu

vykazují křehký typ selhání, které nastává náhle a je obvykle výrazného rozsahu. Výrazné selhání a jednoduchost určení jeho počátku tak z tvrdých vrstev činí nejvhodnější typ vzorků pro scratch test. Zásadní je pak charakter substrátu. Tvrdý substrát je hůře deformovatelný, a proto dochází k výraznější kompresní deformaci vrstvy, která je pak příčinou selhání vrstvy, nicméně takový systém má obvykle velmi vysokou odolnost. Naopak měkký substrát se pod zatíženým hrotem snáze deformuje, což vyvolává výrazné namáhání vrstvy v ohybu. V obou případech se selhání tvrdé vrstvy projevuje jako výrazný skok v záznamu změny hloubky hrotu či jako ostrý přechod z mikroskopického obrázku reziduálního vrypu.

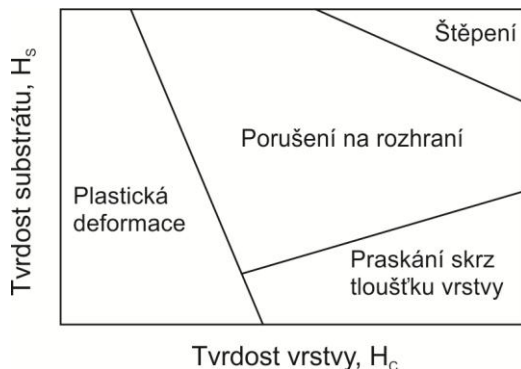
Jiná situace nastává u **měkkých vrstev**, které jsou většinou houževnaté a jejich typ selhání při scratch testu má charakter postupně se zvyrazňujícího porušení vrstvy. Hlavním typem odezvy vrstvy na vrypové namáhání je obvykle plastická deformace a vytvoření hluboké rýhy skrze rozrývání (*ploughing*) [127]. Je-li taková vrstva deponována na měkkém substrátu, zabořený indentor vyvolá lokálně silné namáhání systému v ohybu, což může překročit meze napětí pro adhezní či kohezní selhání v systému vrstva-substrát, odhalitelné obvykle nejlépe pomocí mikroskopické analýzy reziduálního vrypu. Nejtěžší případ pro testování je měkká vrstva na tvrdém substrátu. Ta se kvůli rigidnímu substrátu nedeformuje na ohyb, ale spíše je postupně proškrábnuta. Případ slabé adheze vrstvy k substrátu tuto situaci ještě dokáže zjednodušit, když se selhání dá odečíst pomocí větších oblastí odloupenuté vrstvy. Když však měkká vrstva na tvrdém substrátu vykazuje dobrou adhezi, dochází při pohybu hrotu k postupnému ztenčování vrstvy, než je při vyšší zátěži proškrábnuta na substrát (*scratch through*). V takovém případě je obvykle obtížné najít jedno konkrétní kritické zatížení a na scénu musí přijít pokročilé mikroskopické techniky. Nicméně, u takto se chovajícího systému lze konstatovat, že kohezní pevnost filmu je menší než jeho adheze k substrátu. Je-li mikroskopicky rozlišitelné odhalení substrátu, lze alespoň určit kritickou zátěž nutnou pro proškrábnutí vrstvy. Případně je možné takový systém testovat na vícepřejezdové opotřebení, které nemá problém s nevýrazným a hůře určitelným počátkem selhání, jelikož je vyhodnocována jako postupná ztráta materiálu během vícenásobného přejezdu v jednom vrypu.

Zjednodušený souhrn odezvy systému v závislosti na poměru tvrdostí jeho složek je ukázán na Obr.20. Reálná odezva složek pro různé kombinace vlastností je pak schematicky naznačena na Obr.21, přičemž jsou diskutovány obě varianty dobré (vlevo) i slabé (vpravo) adheze vrstvy k substrátu na několika vzorových systémech: Obr.21a odpovídá houževnaté vrstvě na tuhém či tvrdém substrátu (např. Pt nebo Cu na Si substrátu), Obr.21b odpovídá tvrdé křehké vrstvě na měkkém substrátu (např. TiN či SiC na oceli), Obr.21c odpovídá tvrdé a pevné vrstvě na měkkém substrátu (např. DLC na kovových substrátech), Obr.21d odpovídá poddajné a elastické vrstvě na tvrdém a tuhém substrátu (např. polymerní vrstva na skle), Obr.21e odpovídá tvrdé ale houževnaté vrstvě na měkkém substrátu (např. NiP na oceli).

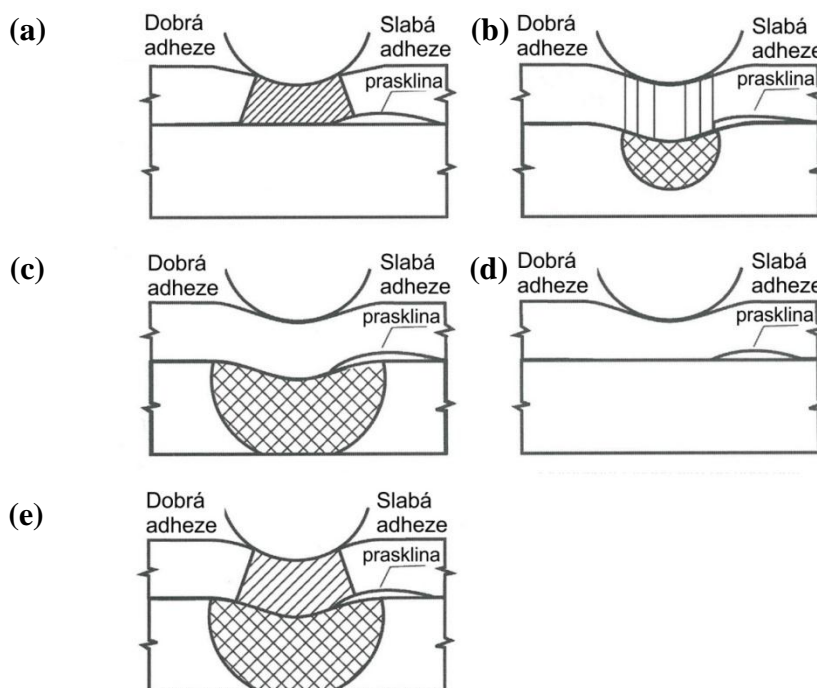
Síla *adhezních vazeb* mezi vrstvou a substrátem je taktéž řízena materiálovými charakteristikami obou složek. Nejedná se jen o tvrdost ale i související houževnatost, elasticitu obou složek či tloušťku vrstvy samotné, potažmo opět poměry charakteristik obou složek (o poměru H/E ve vlastní kapitole 4.6.). Scratch testem vyvolané kritické

zátěže pro selhání u houževnatých vzorků (obvykle je substrátem kov) jsou zpravidla mnohem vyšší než ty pozorované u křehkých materiálů s porovnatelnou povrchovou tvrdostí vrstvy. V důsledku je patrné, že pro zajištění kvalitnější adheze vrstvy je důležitá dostatečná houževnatost [119].

Překvapivým se může jevit experimentální zjištění, že změna drsnosti povrchu nemá výrazný vliv na typy a vzory selhání vrstvy [184].



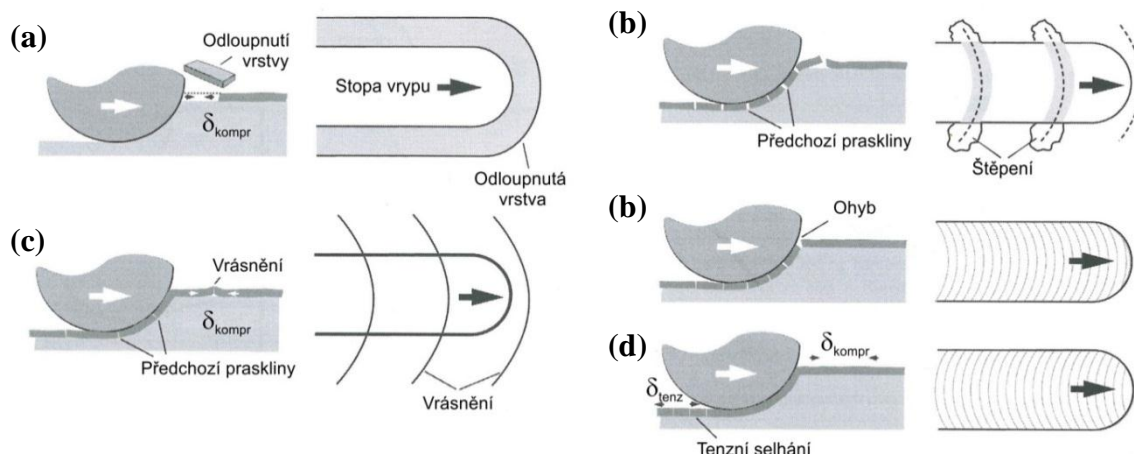
Obr.20 Typy selhání systému vrstva-substrát při scratch testu v závislosti na tvrdosti obou složek (převzato z [119]).



Obr.21 Schematické průřezy scratch testů systémů vrstva-substrát podle různých vlastností jeho složek: (a) houževnatá vrstva na tvrdém substrátu; (b) tvrdá křehká nebo (c) tvrdá pevná či (e) tvrdá a houževnatá vrstva na měkkých substrátech; (d) elastická vrstva na tvrdém substrátu (převzato z [185], upraveno).

Vrypové namáhání vede k deformaci a selhání vrstvy před i za kontaktním bodem hrotu. Vlivem kompresních napětí (δ_{kompr}) před pohybujícím se hrotem dochází k vrásnění a odlupování (*buckling and spalling*), přičemž praskliny mají vzhled půlkruhu se středem v bodě kontaktu sférického hrotu. Odlupování je důsledkem selhání adheze a oddělení vrstvy od substrátu. V případě dobré adheze se objevují běžné konformní praskliny před hrotem a/nebo a tenzní praskliny za ním. Tenzní praskliny

mají též tvar koncentrických půlkruhů odpovídající trase hrotu ve vrypu (viz Obr.22). Některé typy prasklin, vytvořené před hrotem, mění svůj vzhled po následném přejetí hrotu, který je dále deformuje, či způsobí oddělení vrstvy v takto oslabených oblastech.



Obr.22 Schematické znázornění některých obvyklých vzorů selhání vrstev při scratch testu v příčném řezu a z pohledu shora: **(a)** odlupování vrstvy (*spallation*), **(b)** štěpení vrstvy (*chipping*), **(c)** vrásnění vrstvy (*buckling*), **(d)** konformní praskliny (*conformal cracks*), **(e)** tahové praskliny (*tensile cracks*) (převzato z [143, 156]).


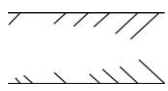

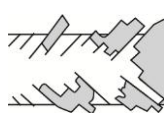

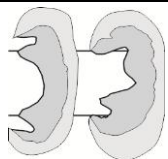
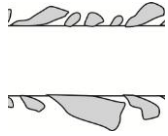
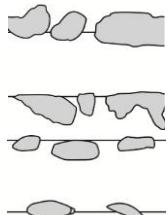
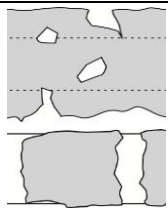

Vzory prasklin byly důkladně sledovány Bullem [119]. Pro křehké vrstvy pojmenoval pět typů selhání: tahové praskliny (*tensile cracking*), Hertzovy praskliny (*hertzian cracking*), odlupování zotavením plastické deformace (*recovery spallation behind the indenter*) kompresní klínové odlupování (*compressive wedge spallation*) a velkoplošné odlupování (*gross spallation*). Pro houževnaté vrstvy pak pojmenoval: tahové praskliny (*tensile cracking*), běžné konformní praskliny (*conformal cracking*), vrásnění (*buckling*) a odlupování (*spallation*). Právě z tohoto původního pojmenování vychází prvotní norma pro scratch test [178].

Křehké typy selhání vrstvy jsou často velmi výrazné a zasahují za hranice původního vrypu. Velkoplošné odlupování vrstvy nastává v případě slabší adheze či vysoké úrovně vnitřního napětí ve vrstvě, které je přímo úměrné tloušťce vrstvy. Méně rozsáhlým odlupováním vrstvy se minimalizuje množství elastické energie uložené kompresním napětím před pohybujícím se hrotem. Opět to značí relativně slabou adhezi, přičemž dochází k tvorbě běžných půlkruhových prasklin, které na okraji vrypu mohou vyvolat štěpení či vylamování vrstvy. Odloupnutá prasklina se nemusí oddělit od systému, a zůstává ve formě „puchýře“ (*blister*) na substrátu, držena kohezní silou vrstvy samotné. Když následně hrot dosáhne takové oblasti, buď zatlačí vrstvu zpět do kontaktu se substrátem nebo vyvolá vylomení vrstvy (vlivem praskliny přes tloušťku vrstvy).

Houževnaté typy selhání se projevují méně rozsáhlým odhalením substrátu omezeným na oblast vrypu. Velmi častým jevem v případě slabší adheze je vrásnění vrstvy a místní odlupování vrstvy, vyvolané kompresním napětím před pohybujícím se hrotem. Záleží pak na síle tření a kvalitě kohezních sil vrstvy samotné, zda hrot při dosažení oblasti vyvolá oddělení vrstvy nebo ji zatlačí zpět do kontaktu se substrátem. Tímto vznikají půlkruhové konformní praskliny. Vysoká hodnota tření hrotu se vzorkem může vyvolat i opačně orientované ttenzní praskliny za hrotem.

Další dělení vzorů či typů selhání vrstvy lze učinit na základě toho, zdali se jedná o kohezní či adhezní selhání vrstvy. Takové rozlišení je ostatně jeden z hlavních cílů vyhodnocení scratch testu vrstev obecně. Tabulka 3 uvádí typické vzory selhání vrstev rozdělená dle příčiny (adhezní nebo kohezní) a podle toho, zda se jedná o selhání houževnaté, křehké či smíšeného typu. Grafický souhrn vzorů selhání je uveden včetně popisků v českém i *anglickém* jazyce v příloze na Obr. Příloha 1.

Tab.3 Typické vzory selhání vrstev různých vlastností dle [119, 178-182, 186, 187].

<i>Typ (anglicky)</i>	<i>Mechanismus vzniku</i>	<i>Adhezní/ kohezní selhání</i>	<i>Křehké/ houževnaté vrstvy</i>	<i>Modifikace, faktory</i>	<i>Obrázek (směr vrypu)</i> 
Chevronové praskliny (<i>chevron/angular forward cracks</i>)	tenzní + smykové	kohezní	křehké	úhel = $f(\sigma_T/\sigma_S)$	
Chevronové praskliny s puchýřem (<i>chevron cracks with blister</i>)	tenzní + smykové	adhezní+ kohezní	křehké	úhel = $f(\sigma_T/\sigma_S)$	
Odlupování po chevronových prasklinách (<i>spallation after chevron cracks</i>)	tenzní + smykové	adhezní+ kohezní	křehké	úhel = $f(\sigma_T/\sigma_S)$	
Klínové lasturové odlupování (<i>interfacial shell shape/ wedge spallation</i>)	kompresní	adhezní	křehké	velké σ_{rez}	
Rozsáhlé klínové lasturové odlupování (<i>gross shell shape/ wedge spallation</i>)	kompresní	adhezní	křehké	slabá adheze vrstvy, velké σ_{rez}	
Okrajové vylamování vrstvy (<i>border chipping spallation</i>)	kompresní	adhezní	křehké	horší adheze	
Odlupování zotavením deformace (<i>recovery spallation</i>)	tenzní + ohybové	adhezní	křehké	horší adheze	
Rozsáhlé odlupování vrstvy (<i>gross interfacial spallation</i>)	kompresní	adhezní	křehké	velmi slabá adheze vrstvy,	
Hertzovy praskliny (<i>Hertz cracking</i>)	kompresní	kohezní	křehké	malá tuhost substrátu	

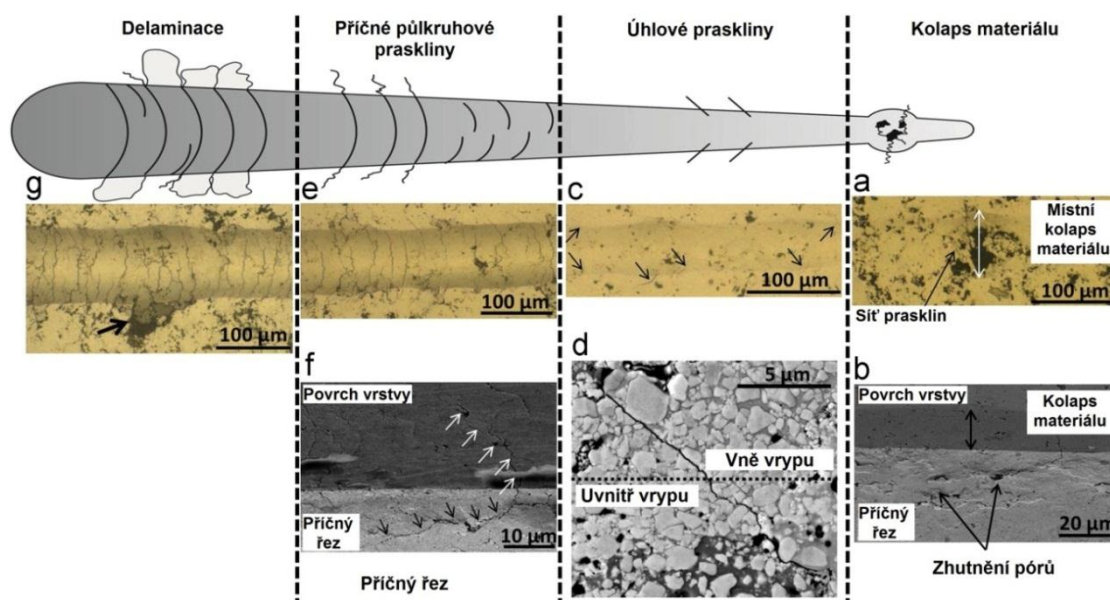
<i>Typ (anglicky)</i>	<i>Mechanismus vzniku</i>	<i>Adhezní/ kohezní selhání</i>	<i>Křehké/ houževnaté vrstvy</i>	<i>Modifikace, faktory</i>	<i>Obrázek (směr vrypu) →</i>
Křehké půlkruhové praskliny (<i>brittle semicircular cracks</i>)	tenzní+ kompresní	kohezní	křehké		
Podélné praskliny na okraji (<i>longitudinal border cracks</i>)	ohybové	kohezní	křehké		
Kombinace obloukových+chevron prasklin (<i>arc chevron cracks combination</i>)	tenzní	kohezní	křehké		
Okrajové lasturové štěpení (<i>shell-shaped border chipping</i>)	kompresní	kohezní	křehké	výborná adheze	
Výrazné lasturové štěpení vrstvy (<i>gross interfacial shell-shaped spallation</i>)	kompresní	kohezní	křehké		
Obloukové/Hertzovy tenzní praskliny (<i>arc/hertz tensile cracks</i>)	tenzní	kohezní	houževnaté/ křehké		
Malé klínové odlupování (<i>wedging spallation</i>)	kompresní	adhezní	houževnaté/ křehké	slabá adheze vrstvy	
Lokální odlupování (<i>local film spallation</i>)	tenzní+ kompresní	adhezní	houževnaté/ křehké	slabá adheze vrstvy	
Vrásnění (<i>buckling</i>)	kompresní	adhezní	houževnaté	pravidelně rozmístěné	
Odlupování vrásněním (<i>buckling spallation</i>)	kompresní	adhezní	houževnaté	pravidelně rozmístěné	
Běžné konformní praskliny (<i>conformal cracks</i>)	kompresní	kohezní	houževnaté		
Spojité postupné proškrábnutí vrstvy (<i>continuous ductile perforation</i>)	tenzní+ kompresní	kohezní	houževnaté	měkká vrstva, dobrá adheze	
Nespojité postupné proškrábnutí vrstvy (<i>discontinuous ductile perforation</i>)	tenzní+ kompresní	kohezní	houževnaté	měkká vrstva, dobrá adheze	

Vzhledem k téměř nespočetnému množství kombinací stupňů tvrdosti vrstev a substrátů v podstatě neexistuje kompletní katalog všech možných vzorů selhání, které při scratch testech vrstev nastávají. Nejčastější vzory pro křehké či houževnaté systémy

byly uvedeny v předešlém textu i Tab.3. Dalším vzorům selhání při scratch testu na skutečných vzorcích vrstev se věnuje řada publikací (viz Tab.4). Pro zajímavost je ještě uveden rozbor vzorů selhání WC-CoCr vrstev na ocelových substrátech, který publikoval Ghabchi [188], jelikož názorně doplňuje popsání vzorů prasklin o pozorování povrchů a příčných řezů vrypů s pomocí elektronové mikroskopie (viz Obr.23).

Tab.4 Přehled publikací týkajících se vzorů poškození při scratch testech specifických vrstev

Al vrstva	Lau <i>et al.</i> [189]
Al ₂ O ₃ vrstva	Kato <i>et al.</i> [190], Wang <i>et al.</i> [191], Yuan <i>et al.</i> [192]
CrN vrstva	Wiklund <i>et al.</i> [193, 194]
CrO ₃ vrstva	Wang <i>et al.</i> [191]
DLC vrstva	Ronkainen <i>et al.</i> [195], Podgornik <i>et al.</i> [196]
SiC vrstva	Sundararajan <i>et al.</i> [62]
Organic-inorganic hybrid coatings	Malzbender <i>et al.</i> [197]
TiN vrstva	von Stebut <i>et al.</i> [114], Olsson [198], Hedenqvist [199], Bull [119], Larsson <i>et al.</i> [183]
TiN duplex	Batista <i>et al.</i> [200]
TiN/CrN multivrstva	Nordin <i>et al.</i> [201]
TiN/TiC multivrstva	Sue and Kao [202]
TiNAlN vrstva	Lau <i>et al.</i> [189]
WC-CoCr	Ghabchi <i>et al.</i> [188]



Obr.23 Analýza vzorů selhání scratch testů WC-CoCr vrstev na oceli: (a) místní kolaps materiálu pod hrotem kvůli přítomnosti pórů; (b) SEM obrázek příčného řezu a vrchní pohled kolabované oblasti; (c) úhlové praskliny pozorované na okraji vrypu a (d) jejich SEM obrázky; (e) příčné půlkruhové praskliny a (f) jejich SEM obrázek v příčném řezu a z povrchu; (g) delaminace vrstvy (převzato z [188], upraveno).

4.5. Adheze a její měření

Kvalita adhezních sil mezi vrstvou a substrátem je stěžejní pro funkci jakéhokoliv povrstveného systému v praxi. Jejich selhání probíhá skrze oddělení částí vrstvy, čímž se odhalí substrát vůči tribologickému kontaktu, chemické erozi či dalšímu typu nechtěné interakce s okolím. Proces adhezní ztráty vrstvy se pak nazývá odlupováním nebo delaminací. První prasklina při adhezním selhání vzniká právě na rozhraní vrstva-substrát. S další zátěží na vrstvu (od hrotu při scratch testu nebo v praxi od částice) prasklina roste, až se propojí s kolmou prasklinou skrze tloušťku vrypu. Tím se dokončí tvorba uvolněného plátu vrstvy, který se následně oddělí od systému.

Dle definice Americké organizace pro testování materiálů (ASTM) je “Adheze stav, který udržuje dva povrchy přimknuté k sobě za pomoci sil na rozhraní, které mohou mít původ ve fyzikálním zaklesnutí či valenčních atomových silách“ [203]. Tato „základní“ nebo též „teoretická adheze“ závisí na elektrostatických, chemických a/nebo van der Waalsových silách, které působí po celé ploše kontaktu vrstvy a substrátu. Nicméně měřená „experimentální adheze“ je výrazně slabší vlivem dutin mezi povrchy a materiálových a strukturních parametrů (vnitřní napětí vrstvy, porozita, homogenita, drsnost kontaktní plochy atd.) a též vlivem specifík samotné měřicí techniky (upevnění vzorku, tečné síly, měřicí chyby atd.) a rigidity její konstrukce [204, 205]. I přes jednoznačnou definici adheze je proto její testování obtížné. To se odráží ve faktu, že existuje více než 350 různých metod na charakterizaci adheze [205, 206]. Jedny z nejčastěji používaných jsou uvedeny v Tabulce 5. Vzájemné porovnání adhezního měření různých metod a jejich vztah k teoretické adhezi je však diskutabilní. Je to hlavně obtížnost experimentálních přístupů a jejich cena, co z nich dělá nepraktické řešení [113, 207, 208]. Mezi těmito metodami se scratch test těší zřejmě největšímu rozšíření, za které vděčí jednoduché metodice testování a rozšíření oboru tenkých vrstev, přestože není odlišení adhezních a kohezních selhání ve vrypu triviální [156, 159, 209, 210].

Velikost *adhezní energie* neboli *lomové energie na rozhraní* (označena Γ_{int}) odpovídá energii potřebné k šíření praskliny podél rozhraní mezi vrstvou a substrátem, dělenou jednotkovou plochou. Růst praskliny může probíhat dle různých módů popisujících pohyb vrstvy vůči substrátu. Konkrétně jsou to otevřený mód, který popisuje lomová houževnatost $K_{\text{I,int}}$, potažmo stříhový mód, popsany lomovou houževnatostí $K_{\text{II,int}}$. *Adhezní pevnost* popisuje napětí, které dokáže rozhraní vydržet, než dojde k lomu. Odpor proti růstu praskliny se nazývá lomová houževnatost rozhraní $K_{\text{C,int}}$.

V důsledku slabé adheze dochází při scratch testu k vrásnění či odlupování (viz Tab.3) [185, 211, 212]. V praxi však není vždy zřejmé, zdali má selhání na rozhraní vrstva-substrát opravdu původ v selhání adheze nebo v selhání kohezních sil ve vrstvě či substrátu velmi blízko rozhraní. V realitě se tak kohezní selhání na mezivrstvě mezi substrátem a skutečným rozhraním s vrstvou často označují jako adhezní selhání [197].

Tab.5 Přehled dalších zkoušek adheze vrstvy [205, 207, 213-218].

Mechanické metody		Nemechanické metody	
Kvalitativní	Kvantitativní	Kvalitativní	Kvantitativní
Páskovací zkouška	Přímá tahová metoda	RTG difrakce	Tepelná metoda
Odtrhávací zkouška	Zkouška ultracentrická		Nukleární metoda
Abrazivní zkouška	Zkouška vnikací (Mercedes test)		Kapacitní metoda
Ohybová, smyková a tahová zkouška	Zkouška laserovým štěpením Scratch test (vrypová zkouška)		

4.6. Vliv poměru H/E na odolnost vrstvy a substrátu

Vzhledem ke své definici jako odporu proti vnikání cizího objektu byla tvrdost H vždy považována za řídicí parametr určující odolnost systému proti vrypovému namáhání. Její vliv na odezvu povrstveného systému byl diskutován v předchozí kapitole. Nicméně elasticita testovaných materiálů, reprezentovaná Youngovým modulem pružnosti E , je často zanedbávána, ačkoliv má důležitý vliv při mnoha kontaktních situacích nastávajících v inženýrských aplikacích [31, 32]. V rámci systému vrstva-substrát poskytuje substrát dostatečnou podporu vrstvě pod zátěží, zatímco vrstva by měla zvládnout deformaci povrchu bez prasklin či odloupenutí. Parametry vrstvy by tak měly být řízeny požadavkem na maximalizaci tvrdosti (H) při dostatečně malém modulu pružnosti (E), aby byla zajištěna přijatelná velikost elastického napětí pro selhání vrstvy. Je proto relevantní studovat oba parametry pospolu, čímž se dostáváme k poměru H/E [219, 220].

Prvním, kdo poukázal na to, že v kluzném kontaktu silně závisí míra opotřebení materiálu na mezi pružnosti materiálu, byl již roku 1951 Oberle [221]. Mez pružnosti je definována jako velikost natažení vrstvy předtím, než nastane její permanentní deformace, přičemž je úměrná poměru H/E . Materiály s vysokou tvrdostí obvykle vykazují i vysokou hodnotu poměru H/E . To bývá prospěšné pro jejich odolnost proti opotřebení při kluzném kontaktu, protože nedochází k jejich deformaci ani při vyšším zatížení [219]. Nicméně velmi tvrdé materiály (s velkým H/E) jsou taktéž křehké, což po prvotní penetraci vede k výrazné destrukci vrstvy. Například scratch testy na filmech $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ (tvrdost 12–30 GPa) ukazují dramatické selhání při spíše nižších kritických zatíženích v porovnání s filmy s více průměrnými mechanickými vlastnostmi. Beake a další v článku [222] dále uvádějí, že materiály s vyšší hodnotou poměru H/E vykazují vyšší kritické zatížení pro přechod od elastické k plastické deformaci a též vyšší kritické zatížení pro totální selhání vrstvy vznikající před hrotem. Na druhou stranu vrstvy s vyšším H/E vykazují selhání při odlehčení za pohybujícím se hrotem, které nastává mnohem dříve než selhání indukované zatěžováním.

Matthews a Leyland v několika pracích [219, 223, 224] brali v potaz pouze vlastnosti vrstvy a popsali H_c/E_c jako mez pružnosti materiálu. Podle dalších autorů [225, 226] lze pomocí maximalizace H_c/E_c zamezit plastické deformaci a otěru i kvůli redukci rozrývání (*ploughing*), které navyšuje třecí sílu. Porovnáním jednotlivých hodnot H/E pro případ vrstvy a substrátu naznačuje velikost plastické deformace, která se ve vrstvě, respektive substrátu vyskytuje [227].

Poměr H/E je taktéž silně propojen s disipací energie při mechanickém kontaktu [99, 228, 229] a tím řídí mechanismus deformace. Pro malé zatížení vykazují filmy s vyšším H/E a nižším indexem plasticity zlepšenou odolnost proti poškrábání [230]. U tvrdších filmů s velmi vysokým H/E ($> 0,11$) je selhání při scratch testu doprovázeno velkoplošnou delaminací. Filmy s hodnotou poměru $H/E \leq 0,11$ vykazují optimální kombinaci tvrdosti a houževnatosti pro aplikace, kde budou vystaveny vysokým smykovým silám. Tvorba drobných trhlin, které se v relativně houževnatém materiálu nadále nešíří, uleví nahromaděnému napětí při scratch testu, což zabrání velkoplošné delaminaci vrstvy [230].

Další parametr úzce související s H/E , který lze získat z nanoindentačního testu je *parametr elastického zotavení* (ERP), který je použitelný v tribologických aplikacích. Je definován jako

$$ERP = (h_{\max} - h_p) / h_p, \quad (18)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka indentu a h_p je plastická hloubka [231].

Poměr H/E je v inverzním vztahu k indexu plasticity W_p/W_t [232], který je definován jako poměr spotřebované plastické práce oproti celkové práci, Druhý zmíněný poměr je v praxi dlouhé roky považován konstruktéry strojů s kluzným kontaktem za důležitý faktor, rutinně používaný pro určení stupně leštění nosného povrchu, aby bylo zamezeno deformacím povrchových nerovností během zatíženého kontaktu.

Alternativou jednoduchého poměru tvrdosti k modulu je umocněný poměr H_c^3/E_c^2 , který je brán jako odolnost proti plastické deformaci. Čím vyšší je velikost parametru H_c^3/E_c^2 , tím výraznější je odpor proti plastické deformaci. V praxi je tak požadováno malé E_c , které při zátěži dovoluje distribuci napětí do širší oblasti. Tento argument (ačkoliv platný) je v rozporu s konvenční lineárně elastickou teorií lomové mechaniky, která předvídá vysoký modul pružnosti (k zabránění šíření prasklin) pro „tuhé“ materiály [233, 234].

Halling a Arnell [235] využili obráceného poměru modulu pružnosti vůči tvrdosti pro vyhodnocení elastického kontaktu drsného povrchu. Přesněji uvažovali poměr E'/H , kde E' kombinuje modul pružnosti obou povrchů v kontaktu, přičemž zjistili, že tento poměr silně ovlivňuje míru opotřebení obou povrchů. Modely pro vztah indentační lomové houževnatosti vztažené k poměru E/H se objevují v publikacích [236, 237]. Pokles této hodnoty značí nárůst křehkosti, která se při indentaci projevuje praskáním kolem vtisku.

V některých publikacích se objevily i další varianty poměrů tvrdosti a modulu pružnosti. Jejich soupis včetně zdrojů je uveden v Tab.6, včetně fyzikálního významu, který jim autoři přisuzují.

Tab.6 Další parametry založené na tvrdosti a jejich fyzikální význam dle autorů uvedených publikací [238].

Parametr	Fyzikální význam
$(H/E)^2$	Elasticko – plastický přechod při mechanickém kontaktu [239]
$H^2/2E$	Modul odolnosti [239]
H/E_r^2	Odolnost proti plastické deformaci [240]

4.7. Intrinsické parametry ovlivňující scratch test

Výsledek scratch testu ovlivňuje řada parametrů, které se dají rozdělit na extrinsické a intrinsické (viz Tab.7). Extrinsickými parametry se myslí mechanické a povrchové parametry samotného vzorku, přičemž sledování jejich vlivu na tribologickou odolnost vzorku je právě smyslem měření scratch testu. Naopak vliv intrinsických parametrů na scratch test je třeba minimalizovat. V rámci experimentálního měření na určité sadě vzorků je třeba držet konstantní hodnoty intrinsických parametrů, aby nebyla narušena opakovatelnost metody.

Tab.7 Parametry ovlivňující scratch test

Intrinsické	Extrinsické
Rychlost zatěžování	Vlastnosti substrátu (tvrdost, modul pružnosti, koeficient tepelné roztažnosti)
Rychlost tažení hrotu	Vlastnosti vrstvy (tloušťka, tvrdost, modul pružnosti, reziduální napětí)
Poloměr hrotu	Koeficient tření
Opotřebenění hrotu	Drsnost povrchu
Vnější podmínky testu (teplota, vlhkost)	

Základní parametry, jež ovlivňují průběh tradičního scratch testu s postupným zatěžováním (PLST), jsou rychlost tažení hrotu (dx/dt) a rychlost zatěžování hrotu (dL/dt). Při dané délce vrypu je patrné, že oba parametry mají vliv na způsob, jakým je zátěž kladena na daném úseku dráhy vrypu, což lze popsat poměrem dL/dx . Lze si to představit na schématu testu na Obr.6, kde zvýšením rychlostí zatěžování vzroste sklon zatěžovací úsečky, a tudíž bude maximální zvolené zátěže dosaženo v dřívější části dráhy. Naopak zvýšením rychlosti pohybu hrotu se při zachování rychlosti zatěžování zamezí dosažení maximální hodnoty zatížení na stejné trase dráhy.

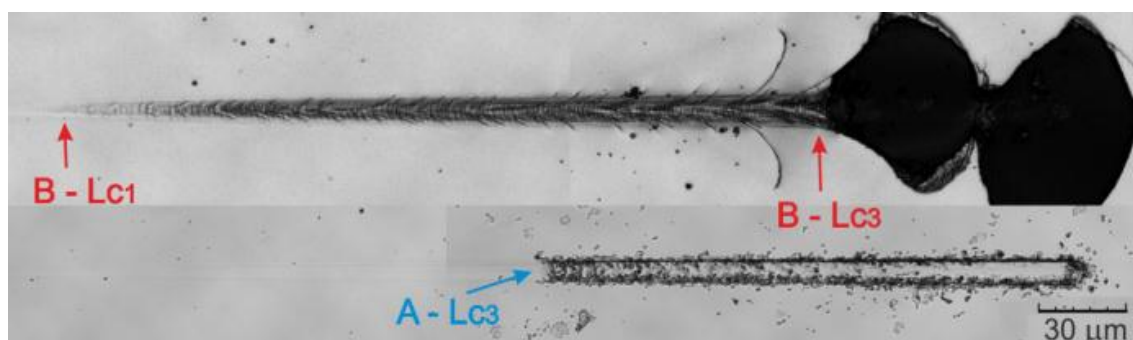
Důkladnou analýzou vlivu těchto parametrů na výsledky makro-scratch testu se ve své práci [241] věnoval Steinmann. Pomocí simulace kontaktu hrotu a vzorku metodou konečných prvků (FEM) a též pomocí experimentálních testů zjistil, že vlivy rychlosti pohybu a rychlosti zatěžování na hodnotu kritické zátěže jsou opačné. Nárůst rychlosti tažení hrotu (dx/dt) vede k dřívějšímu selhání měřené vrstvy a tedy i poklesu kritické zátěže. Oproti tomu zvýšení rychlosti zatěžování (dL/dt) vede k nárůstu kritického zatížení pro selhání vrstvy. Výsledkem toho je zajímavé zjištění, že kritická zátěž se

nemění, když jsou změny obou rychlostí proporcionální, tj. poměr dL/dx zůstává konstantní. Steinmann dále uvádí, že desetinásobná změna hodnoty poměru dL/dx vede k 20 % nárůstu kritické zátěže. Zmíněný výzkum se primárně soustředil na oblast hodnot poměru $dL/dx = 10 - 100 \text{ mN}/\mu\text{m}$ ($= \text{N}/\text{mm}$), odpovídající hodnotám pro makro-scratch test.

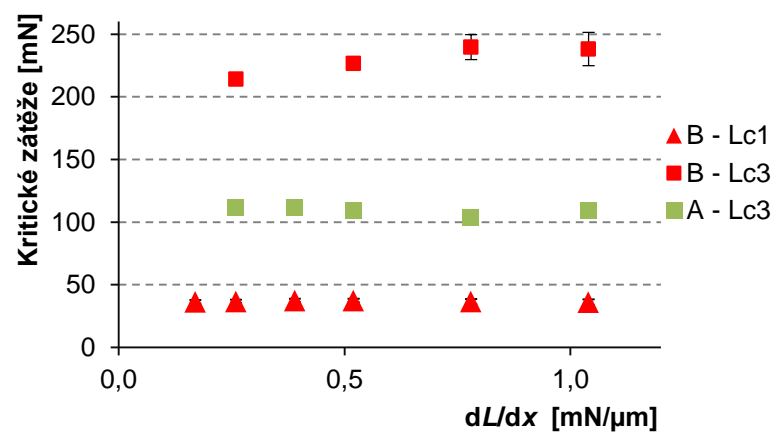
V současnosti používaný (a v této práci uváděný) nano-scratch test se co do velikosti experimentálních i přístrojových parametrů pohybuje v hladinách o řád menších, než Steinmanem studovaný makro-scratch test. Adaptovanému výzkumu vlivu intrinsických parametrů na nano-škále se věnoval Beake [242], který došel k závěru, že ani neproporcionální změna rychlosti tažení hrotu vůči rychlosti zatěžování hrotu nevede k ovlivnění velikosti kritické zátěže, když hodnota poměru $dL/dx < 1 \text{ mN}/\mu\text{m}$.

Výzkum vlivů intrinsických parametrů při nanoscratch testu byl rozšířen v naší práci [243], kde byla oblast kolem poměru $dL/dx = 1 \text{ mN}/\mu\text{m}$ proměřena na dvou komplexnějších vrstvách: A) dvojvrstvě Al a SiO_2 a B) dielektrické multivrstvě založené na SiO_2 a TiO_2 . Vzorky byly záměrně zvoleny pro své výrazné a dobře reprodukovatelné typy selhání vrstev. První měřený systém vykazoval jednorázové křehké selhání vrstvy, zatímco multivrstva se projevovала více různorodými typy selhání (viz Obr.24). Měření proběhlo za použití sféro-konického hrotu Rockwell s poloměrem $9,2 \mu\text{m}$, kterým byly provedeny nejméně tři vrypy pro každou z hodnot poměru dL/dx . Ten byl sledován v rozmezí hodnot $0,17 - 1,04 \text{ mN}/\mu\text{m}$, čemuž odpovídaly zvolené hodnoty rychlosti tažení hrotu $dx/dt = 2,6 - 10,4 \mu\text{m}/\text{s}$ a rychlosti zatěžování hrotu $dL/dt = 5 - 20 \text{ mN}/\text{s}$. Ve většině případů byla délka vrypu držena na $450 \mu\text{m}$, avšak pro okrajové případy hodnot musela být zkrácena na $200 \mu\text{m}$, resp. prodloužena na $1200 \mu\text{m}$.

Výsledky potvrdily Beakův prvotní výzkum. Ukazuje se, že i přes zjevnou různorodost typů selhání sledovaných vrstev, nemá změna parametru dL/dx pod úrovní $1 \text{ mN}/\mu\text{m}$ vliv na hodnoty kritických zátěží. Mírný růst lze pozorovat u selhání „B - L_{C3} “, příslušného k rozsáhlému klínovému odlupování multivrstvy. Ostatní typy selhání („B - L_{C1} “ a „A - L_{C3} “) byly omezené šířkou reziduálního, přičemž jejich hodnoty kritických zátěží se při změně intrinsických parametrů pro sledovaný rozsah dL/dx nemění (viz Obr.25).



Obr.24 Reziduální vrypy obou měřených multivrstev s vyznačenými typy selhání



Obr.25 Závislost tří sledovaných kritických zátěží na hodnotě poměru dL/dx .

5. VZORKY A EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

5.1. Depozice vrstev

Amorfní SiC_xN_y vrstvy, zkoumané v této práci, byly deponovány pomocí stejnosměrného (DC) magnetronového naprašování na nepředehřivaných Si (111) substrátech. Rozprašovaným materiálem byl jednoduchý SiC terč o průměru 75 mm vyráběný ze sintrovaného prášku s malým přebytkem uhlíku. Tento přebytek zajišťuje elektrickou vodivost terče a tím právě i možnost využít techniku DC magnetronového naprašování, které je efektivní co do rychlosti depozice i větší kontroly nad procesem. Tento přístup lze s úspěchem modifikovat pro různé typy větších depozičních komor, což spolu s volbou jednoduchého SiC terče dává metodě náskok před jinými více sofistikovanými depozičními technikami. To je důležité pro transfer technologie do průmyslu a případné komerční rozšíření SiCN vrstev do praxe [8]. Depozice byla prováděna v režimu záporného RF předpětí 60V (13,56 MHz) za účelem dodání energie pro aktivnější difuzi povrchových částic, čímž je zajištěn vznik hustší a více uspořádané struktury. Výkon výboje byl držen na 320 W. Obecně celá sestava a nastavení depozičních podmínek vycházelo ze zkušenosti předešlého experimentu a přípravy hustých amorfních SiC vrstev [101].

Depozice byla provedena pomocí naprašovací komory Leybold-Heraeus Z 550 M, která byla evakuována na tlak cca 5×10^{-4} Pa. Koncentrace poměru plynů N_2/Ar byla řízena zvyšováním průtoku dusíku (0, 1, 2, 4, 8 a 12 sccm) přičemž průtok argonu byl držen na 25 sccm s využitím hmotnostního průtokoměru; tlak v komoře byl 0,5-0,6 Pa. Výsledkem bylo šest vrstev různého chemického složení od čistého SiC po SiCN s maximální koncentrací N 40 at.% (viz. Tab.8). Cílem výzkumu bylo zjistit, které ze složení je nejvýhodnější z pohledu mechanických vlastností a odolnosti proti zvýšeným teplotám.

Tab.8 Parametry původních nežíhaných vrstev

Vzorek	Poměr plynů		Chemické složení výsledných vrstev		
	při depozici N_2/Ar	Tloušťka [μm]	Si [at.%]	C [at.%]	N [at.%]
<i>00SiC</i>	0	2,2	46	54	0
<i>04SiCN</i>	0,04	2,3	41	45	14
<i>08SiCN</i>	0,08	2,4	37	43	20
<i>16SiCN</i>	0,16	2,6	36	37	27
<i>32SiCN</i>	0,32	2,7	32	32	36
<i>48SiCN</i>	0,48	2,7	30	30	40

Depozice probíhala na více křemíkových substrátů současně, těsně umístěných vedle sebe ve vzdálenosti 50 cm od odprašovaného terče. Tím bylo zajištěno získání většího množství chemicky shodných vzorků pro následné experimentální kroky (tj. žíhání).

5.2. Žihání vrstev a názvosloví vzorků

Vzorky SiC_xN_y , uvedené v Tab.8, byly žihány při teplotách 700, 900 a 1100 °C za přístupu vzduchu, čímž se kromě termické zátěže vyvolala zátěž oxidační. Tím bylo simulováno extrémní pracovní prostředí vysokoteplotních ochranných vrstev. Pro doplnění byla další skupina vzorků žihána při 900°C ve vakuu, čímž bylo možno odlišit čistě tepelné vlivy od oxidačních. Každé z uvedených žihání bylo provedeno na vlastním vzorku, tedy každý vzorek byl žihán pouze jednou. Při žihání byla teplota navyšována rychlostí cca 20 °C/minutu, přičemž ochlazování probíhalo po vypnutí ohřevu spontánně.

Díky šesti různým nastavení poměru N_2/Ar plynu a následným čtyřem žihacím variantám byla získána sestava 30 vzorků (včetně nežiháných), která je studována v této práci. Výběr vzorků umožňuje sledovat změnu struktury a hlavně mechanických a tribologických vlastností v závislosti na dvou proměnných – (i) rostoucí koncentraci dusíku ve struktuře vrstvy a (ii) rostoucí teplotě žihání. Pojmenování vzorků v experimentální části této práce (viz Tab.9) reflektuje chemické složení vrstev i případné žihání vrstev. Názvy jsou uváděny ve formě xxxSiCNyyy , kde xxx odkazuje na depoziční poměr N_2/Ar a yyy na teplotu žihání na vzduchu, ve speciálním případě i ve vakuu (**900vac**).

Tab.9 Sestava vzorků pro měření a jejich pojmenování

Žihací teplota a prostředí	Koncentrace N_2/Ar					
	0	0,04	0,08	0,16	0,32	0,48
Pokožová teplota	00SiC	04SiCN	08SiCN	16SiCN	32SiCN	48SiCN
700 °C vzduch	00SiCN700	04SiCN700	08SiCN700	16SiCN700	32SiCN700	48SiCN700
900 °C vzduch	00SiCN900	04SiCN900	08SiCN900	16SiCN900	32SiCN900	48SiCN900
1100 °C vzduch	00SiCN1100	04SiCN1100	08SiCN1100	16SiCN1100	32SiCN1100	48SiCN1100
900 °C vakuum	vac	vac	vac	vac	vac	vac

5.3. Popis měřicí sestavy a experimentů

Struktura vrstev byla analyzována na vzorcích před a po žihání s pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie a IR spektroskopie. První metoda byla použita na přístroji Renishaw Ramascope Model 1000, přičemž polarizace světla nebyla analyzována. Výkon excitačního argonového laseru (514,5 nm) byl držen pod úrovní $6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, aby nedošlo k poškození povrchu. Zvolená spektrální šířka měřícího rozsahu 100-3500 cm^{-1} odpovídá očekávaným oblastem vibračních piků vazeb uhlík-dusík a pikům druhého řádu příslušících uhlíku. Transmisní IR spektra byla získána s pomocí spektrometru Bruker IFS 113v s Fourierovou transformací.

Chemické složení vrstev bylo získáno pomocí Rentgenové mikroanalyzační sondy (EPMA), konkrétně na sestavě JEOL JXA-733 s mikroanalyzárem Kevex Delta Class

V. Elementární mapy v oblasti reziduálních vrypů byly zkoumány s pomocí EDS (electron dispersive spectroscopy) chemické analýzy elektronového mikroskopu. Tloušťka vrstev byla přeměřena v téže oblasti s využitím 3D měření konfokálního mikroskopu Olympus LEXT OLS 3100 o maximálním zvětšení 2400x s optickým zoomem až 6x [78]. Tato data doplnila předchozí měření tlouštěk původních nežíhaných vrstev s pomocí ALFA-STEP profilometru.

Hlavním cílem této práce bylo sledovat změny mechanických vlastností (tvrdost, modul pružnosti či spotřebovaná elastická a plastická práce) a tribologické odolnosti vrstev po vystavení vysokým teplotám. K tomu byl využit přístroj Nanotest Platform3 od společnosti MicroMaterials Ltd. (Wrexham, Wales, VB) schopný provádět oba dva typy zkoušek. Přenos zatížení na vzorek je uskutečněn prostřednictvím keramického kyvadla s hrotem, jehož pohyb je řízen napětím přivedeným na cívku, působící oproti magnetickému poli permanentnímu magnetu. Okamžitá výchylka hrotu při experimentech je detekována díky kapacitnímu snímači, umístěnému ihned za tělem hrotu. Přístroj využívá velmi malých hrotů se submikronovou kontaktní plochou, čímž zajišťuje lokálnost experimentů. Hrot proniká do vzorku, jenž je na držáku nalepen ve vertikální orientaci.

Mechanické vlastnosti byly změřeny nanoindentační zkouškou na přístroji NanoTestP3 s pomocí diamantového hrotu Berkovich tvaru trojstěnné pyramidy. Parametry testu, který byl vyhodnocen pomocí standardního přístupu Oliver & Pharr (viz kapitola 3.1.) [93] jsou uvedeny níže:

- Indentační zátěž 10, 20, 50 a 100 mN
- Kontaktní zátěž: 0,03 mN
- Doba zatěžování - držení na max. zátěži - odlehčování: 20 - 10 - 20 s
- Časová perioda pro tepelný drift: 60 s
- Počet vtisků: 5x
- Mezery mezi vtisky: 50 - 100 μm

Scratch testy byly na stejném přístroji provedeny ve dvou variantách – scratch testu s progresivním zatěžováním a jako vícepřejezdová zkouška opotřebení (metody viz kapitoly 4.2.1 a 4.2.3.). Cílem bylo testování různých aspektů tribologické odolnosti.

Scratch test s progresivním zatěžováním (PLST) byl proveden pomocí sferokonického hrotu Rockwell o průměru $R = 5 \mu\text{m}$, jelikož tupější varianty (s větším poloměrem hrotu) nevyvolaly ani při maximální zátěži kritické selhání většiny měřených vrstev. Posloupnost každého testu odpovídá tomu, že po úvodním topografickém přejezdu byl proveden vryp pod zátěží a po něm opět topografický sken rozrušeného povrchu. Souhrnné parametry testu jsou uvedeny zde:

- Rychlost pohybu hrotu: 10 $\mu\text{m/s}$,
- Maximální zátěž P_{max} : 500 mN
- Rychlost zatěžování hrotu: 13 mN/s,
- Celková délka scratch testu: 450 μm ,
 - z čehož je délka úvodní topografie: 50 μm ,
- Topografická zátěž: 0,02 mN,

- Posloupnost jednoho testu: topografie-scratch-topografie (T-S-T)
- Počet opakování každého testu: 3 - 6x

Vícepřejezdová zkouška opotřebení (MPWR) byla provedena s pomocí hrotu Rockwell o větším poloměru $R = 10 \mu\text{m}$, aby byla vrstva namáhána spíše otěrem než větší deformací vyvolanou ostřejším hrotem. Její posloupnost byla zvolena tak, že po úvodním topografickém přejezdu byly ve stejné trase provedeny jeden a druhý zátěžový přejezd a po nich následovala topografie. To se opakovalo do celkového počtu šestnácti přejezdů, z nichž deset bylo zátěžných a šest topografických. Souhrnné parametry testu jsou uvedeny zde:

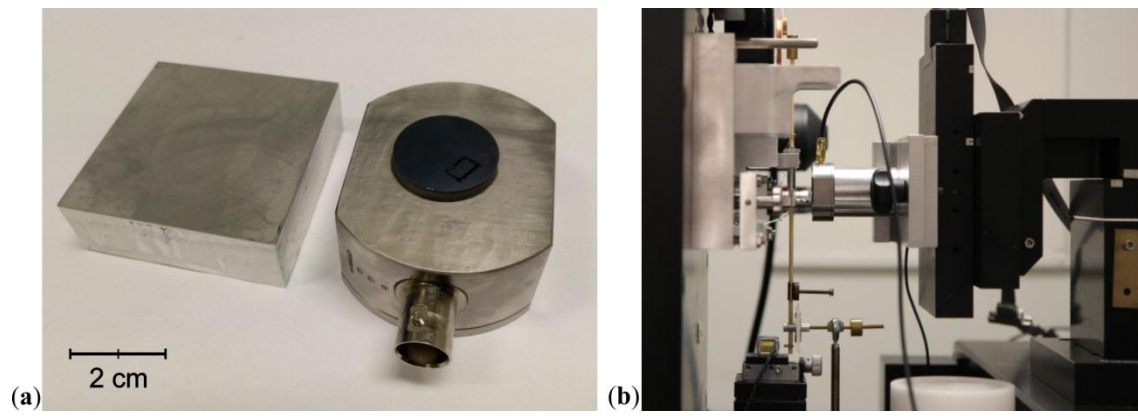
- Rychlost pohybu hrotu: $10 \mu\text{m/s}$,
- Maximální zátěž P_{max} : 300 mN
- Rychlost zatěžování hrotu: 60 mN/s ,
- Celková délka scratch testu: $450 \mu\text{m}$,
 - z čehož je délka úvodní topografie: $50 \mu\text{m}$,
- Topografická zátěž: 0,02 mN,
- Posloupnost jednoho testu: T-S-S-T-S-S-T-S-S-T-S-S-T
- Pojmenování přejezdů: T0-S1-S2-T1-S3-S4-T2-S5-S6-T3-S7-S8-T4-S9-S10-T5
- Počet opakování každého testu: 2x

Vyhodnocení vrypových zkoušek probíhalo prostřednictvím tradičních metod: (i) záznamu hloubky vrypu, (ii) mikroskopické analýzy reziduálního vrypu a též (iii) simultánního záznamu akustických emisí.

Záznam hloubky vrypu bylo možno analyzovat v přiloženém softwaru přístroje Nanotest nebo exportovat data a zpracovat je v externím programu – k čemuž jsme využili program MS Excell.

S cílem dosažení kvalitního obrazového záznamu reziduálního vrypu byl k mikroskopické analýze využit laserový skenovací konfokální mikroskop OLS LEXT 3100 (Olympus, Tokio, Japonsko). Ten využívá ke skenování povrchu laser vlnové délky 408 nm (fialová), díky čemuž získává obraz výrazně lepšího rozlišení, než přináší tradiční techniky světelné mikroskopie. Pro důkladnější analýzu byl obraz porovnáván jak v konfokálním módu, tak i v bílém světle v režimu tradiční mikroskopie ve světlém poli, kterou LEXT taktéž disponuje [244].

Pro získání nejpřesnějších dat o dynamice selhání v systému vrstva-substrát byla při scratch testech nahrávána akustická emise (viz kapitola 4.2.4.) s pomocí sestavy, na jejímž vývoji se podílíme [118]. Za tím účelem byly vzorky nalepeny na specializovaný držák s vestavěným piezoelektrickým senzorem AE (viz Obr.26). Řídící a záznamová jednotka DAKEL IPL [245] prováděla online nahrávání a digitalizaci AE signálu s pomocí čtyř samostatných kanálů. Každý z nich byl nastaven na jiné zesílení (0 až 50 dB) tak, aby byl pokryt rozsah od nejsilnějších signálů AE, až po ty nejslabší těsně nad úrovní šumu. Tím byly odhaleny počátky selhání v systému vrstva-substrát, které jsou v někdy mimo detekční schopnosti předchozích tradičních metod.



Obr.26 (a) Porovnání klasického pasivního 5x5 cm držáku vzorku (vlevo) a držáku se zabudovaným AE senzorem a předzesilovačem. **(b)** Umístění AE držáku se vzorkem při nanoindentaci či scratch testu na přístroji NanoTest Platform3 od Micromaterials.

6. VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH MĚŘENÍ

Analýza složení a struktury vrstev bude diskutována na vzorcích před a po žihání. Obdobně bude zaměřena pozornost na studium mechanických vlastností, které má k tribologickým vlastnostem zásadní vztah. Hlavní část je věnována výsledkům komplexního měření tribologických vlastností. Ty jsou rozsáhle diskutovány a analyzovány vzorek po vzorku a sumarizovány po skupinách – tj. nejdříve pro vzorky před žiháním a poté pro každou ze zvolených variant žihání.

6.1. Složení vrstev

Složení vzorků bylo řízeno změnou průtoku dusíku v argonové atmosféře při depozici vrstev, čímž bylo získáno šest vrstev s významně odlišným podílem dusíku ve struktuře: od **00SiC** po **48SiCN**, viz Tab.8. Zatímco objemová koncentrace kyslíku ve vrstvě se držela pod 2% (v tabulce není uvedena), došlo směrem k vyšším koncentracím dusíku k poklesu poměru C/Si z 1,16 na cca 1,0. To lze vysvětlit částečným zformováním relativně těkavého C_2N_2 , který je z vrstvy desorbován urychlenými ionty již při samotném depozičním procesu.

Žihání vrstev na vzduchu při 700, 900 a 1100 °C vedlo k tvorbě oxidačního filmu tvořeného SiO_x , jehož tloušťka rostla přímo úměrně žihací teplotě a koncentraci dusíku ve struktuře vrstvy. To má patrný efekt změny barvy do tmavších odstínů hnědé a modré (viz Obr.27). Tloušťka oxidačního filmu dosahovala v maximu pouze 3% tloušťky samotné a-SiC_xN_y vrstvy.

Vyšší teploty žihání vedly k poklesu koncentrací dusíku a uhlíku, které se ze struktury a-SiC_xN_y vrstev uvolňovaly stejnou měrou, tudíž atomový poměr C/N zůstal téměř nezměněn pro všechny teploty žihání s výjimkou vzorku o nejvyšší koncentraci **48SiCN**. Lze tedy říci, že struktura s jednoduchou vazbou C-N je nejvíce náchylná k oxidaci. V případě čistého SiC (zde označeného **00SiC**) se v publikacích uvádí teplota dekompozice ve vakuovém prostředí 1800 °C [246]. U tohoto vzorku byla po žihání na 700 °C na vzduchu (tj. mluvíme o vzorku **00SiC700**) naměřena nejmenší koncentrace kyslíku (2,5 at.% O), zatímco nejvyšší hodnoty koncentrace kyslíku měly vzorky s nejvyšším obsahem dusíku **32SiCN700** a **48SiCN700** (18 at.% O). Shodný trend byl pozorován i u vyšší teploty žihání na 900 °C, přičemž u nejvyšší teploty 1100 °C došlo ke skokovému navýšení kyslíku až k 42 at.% (tj. ve vzorku **48SiCN1100**). Po nejvyšší teplotě žihání je již přítomnost SiO_x dominantní u všech vrstev. To podporuje dřívější publikace [61], uvádějící formování oxidačního SiO_x filmu po žihání a-SiCN vrstev teplotou 1350 °C na vzduchu.

Změny složení ve vrstvách po žihání lze shrnout do několika bodů – (i) atomový poměr O/Si roste, zatímco C/Si a N/Si současně klesá. (ii) Pro vzorky vrstev o různém složení zůstává poměr N/C stabilní i po žihání, což je pravděpodobně způsobeno uvolňováním těkavého C_2N_2 z materiálu vrstvy. (iii) Odolnost proti oxidaci klesá s rostoucí koncentrací dusíku ve struktuře vrstvy.

T, °C anneal	N ₂ /Ar					
	0	0,04	0,08	0,16	0,32	0,48
25 = RT	<i>00SiC</i>	<i>04SiCN</i>	<i>08SiCN</i>	<i>16SiCN</i>	<i>32SiCN</i>	<i>48SiCN</i>
900	<i>00SiC</i> <i>700</i>	<i>04SiCN</i> <i>700</i>	<i>08SiCN</i> <i>700</i>	<i>16SiCN</i> <i>700</i>	<i>32SiCN</i> <i>700</i>	<i>48SiCN</i> <i>700</i>
900	<i>00SiC</i> <i>900</i>	<i>04SiCN</i> <i>900</i>	<i>08SiCN</i> <i>900</i>	<i>16SiCN</i> <i>900</i>	<i>32SiCN</i> <i>900</i>	<i>48SiCN</i> <i>900</i>
1100	<i>00SiC</i> <i>1100</i>	<i>04SiCN</i> <i>1100</i>	<i>08SiCN</i> <i>1100</i>	<i>16SiCN</i> <i>1100</i>	<i>32SiCN</i> <i>1100</i>	<i>48SiCN</i> <i>1100</i>

Obr.27 Seznam všech měřených vzorků před a po žihání na vzduchu (tzn. vyjma žihání při 900 °C ve vakuu) a současně přehled vlivu žihání na změnu barvy povrchové vrstvy vlivem růstu SiO_x filmu [6].

6.2. Struktura vrstev

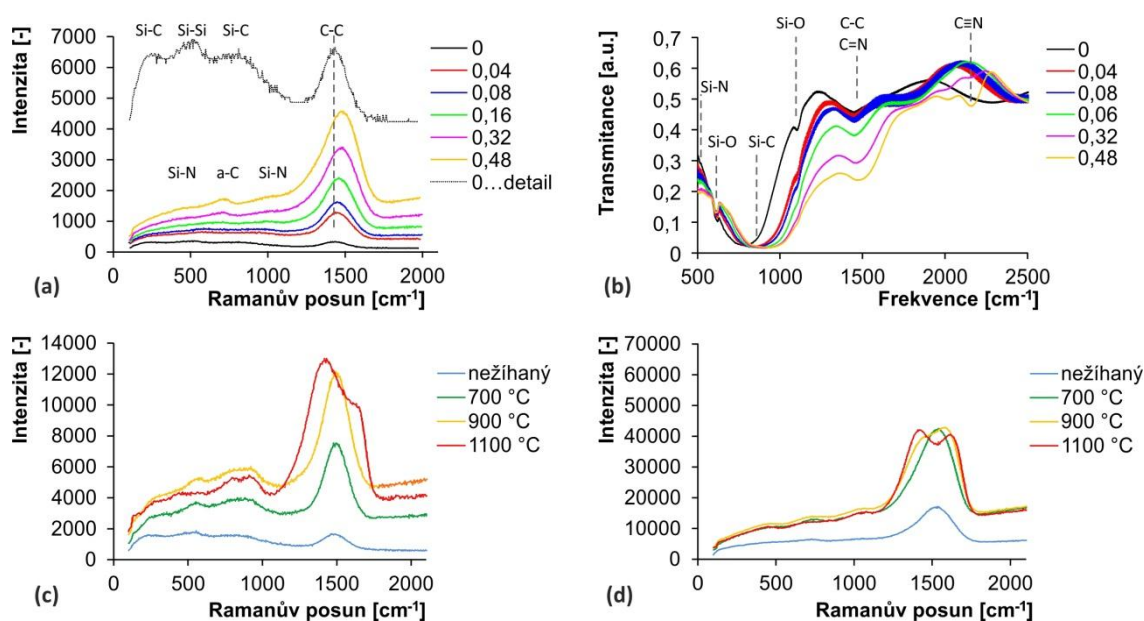
Stupeň uspořádání struktury vrstev byl sledován pomocí mikro-Ramanovské spektroskopie. Ve spektru vzorku *00SiC* bez dusíku (viz Obr.28a) lze vidět koexistenci Si a C regionů s SiC klastry [6, 101]. Vyšší intenzita uhlíkových pásů ve spektru je zapříčiněna vyšší polarizovatelností C-C vazeb [247]. Zavedení dusíku do vrstvy při depozici nevyhnutelně vede k vytvoření C-N a Si-N vazeb, přičemž obzvláště druhé zmíněné jsou preferovány díky výraznému rozdílu elektronegativit obou prvků. Zvýšením koncentrace dusíku (vrstvy *08SiCN* a dále) se zvyšuje celkový rozptyl světla, což poukazuje na růst poměru C-N a C=N vazeb [6]. Preferencí Si-N vazeb je taktéž potlačen vývoj Si-C vazeb, což potvrzují i IR spektra.

Žihání vrstev vedlo ke zvýšení uspořádání na krátkou vzdálenost při stálém zachování amorfni struktury. Jedinou výjimkou byl vzorek *00SiC* bez dusíku, kde bylo po nejvyšší teplotě žihání na 1100 °C pozorováno rozdělení SiC píku na příčnou a podélnou složku optických fononů obvykle pozorovanou v SiC krystalech [248]. Struktura vrstvy tak vykazuje kombinované složení z nanokrystalů SiC a amorfni a-C fáze, podobně jako u [101], což vede k růstu tvrdosti a modulu pružnosti vrstvy.

Pro vrstvy s vyšší koncentrací dusíku (**04SiCN** a dále) byl po žíhání pozorován posuv maxima píků Si, C a SiC směrem k vyšším frekvencím, nicméně nedocházelo k objevu pásů nových. To značí stálé setrvání amorfnní struktury.

U vrstev s nejvyšším obsahem dusíku žíhaných při teplotě 900 °C (**32SiCN900** a **48SiCN900**) bylo pozorováno rozdělení uhlíkového píku na G a D komponenty při ~ 1550-1580 cm⁻¹, respektive ~ 1355 cm⁻¹. Dochází zde k uspořádání na krátkou vzdálenost v uhlíkových klastrech formou grafítizace. Ta má oproti krátkodosahovému uspořádání v SiC klastrech za následek pokles tvrdosti. Rozdělení píků je tím výraznější, čím vyšší je obsah dusíku ve struktuře vrstvy. U vysoko-dusíkových vrstev pak tento jev též nastává při nižších teplotách (porovnejte Obr.28c a Obr.28d). Zavedení dusíku do systému tedy zvráží uspořádání v uhlíkových klastrech.

Změny v Ramanových spektrech a s tím související strukturální změny se prakticky neliší v závislosti na žíhání na vzduchu nebo ve vakuu. To znamená, že struktura samotných a-SiC_xN_y vrstev není ovlivněna výskytem oxidačního filmu.



Obr.28 IR transmisní a Ramanova spektra pro (a,b) všechny nežíhané a-SiC_xN_y vrstvy. Ramanova spektra v závislosti na žíhání pro (c) **00SiC** vrstvu bez dusíku a (d) **32SiCN** vrstvu deponovanou při N₂/Ar = 0,32. Všimněte si různé škály na Obr. (c) a (d). Detail **00SiC** vrstvy je na Obr. (a) prezentován s prodlouženou osou y.

Transmisní IR spektra pro nežíhané vzorky s vyznačenými charakteristickými pásy jsou uvedena na Obr.28b. Ve spektru vzorku **00SiC** se ukazují silné pásy kolem 780 cm⁻¹ a 1450 cm⁻¹, charakteristické pro Si-C a C-C vazby. Dále lze odhalit dva slabší pásy v 610 cm⁻¹ a 1100 cm⁻¹ odpovídající Si-O vibracím oxidu křemičitého, přirozeně vytvořeném na Si substrátu. Zavedení dusíku do struktury je provázeno rozšířením a posunem Si-C pásu na 850-910 cm⁻¹, vyvolané formováním preferovaných Si-N vazeb [249], kde N nahrazuje C. Existence tohoto širokého pásu naznačuje zformování kompaktní amorfnní Si-C-N struktury. Silný pokles transmittance v oblasti 500 cm⁻¹ taktéž dokládá tvorbu SiN vazeb, výrazný obzvláště u vrstev s vyšší koncentrací N. Další pokles transmittance v oblasti 1450 cm⁻¹ a jeho posun může být spojen s růstem četnosti C=N vibrací. Tento efekt odpovídá silnému nárůstu intenzity rozptylu

v hlavním C pásu Ramanova spektra (viz Obr.28a). V kontrastu s Ramanovými spektry je trojná vazba $C\equiv N$ patrná pro a-SiC_xN_y vrstvy s nejvyšší koncentrací dusíku nad 36 at.%, což dokazuje pás kolem 2175 cm⁻¹ [250]. Je třeba poznamenat, že právě tvorba vícenásobných vazeb má značný vliv na mechanické a tribologické vlastnosti a-SiC_xN_y vrstev. Obzvláště trojná vazba $C\equiv N$ zabraňuje zesíťovanému propojení atomů C a tím i vytvoření silné 3D struktury.

Pro shrnutí tedy – (i) vysoká teplota žhání vede k celkovému růstu uspořádání na krátkou vzdálenost ve všech typech klastrů, přičemž v uhlíkových je nejvýraznější skrze grafitizaci. (ii) Taktéž dochází k oxidaci na povrchu vrstvy. Zvýšený obsah dusíku (dle N₂/Ar při depozici) podporuje oba tyto jevy

Tloušťky vrstev (odlišné dle chemického složení vzorku, viz Tab.8) zůstávaly po žhání prakticky stabilní, s naměřenou změnou do 4%.

6.3. Mechanické vlastnosti

Indentace při různých zátěžích 10, 20, 50 a 100 mN umožnila sledovat vývoj mechanických vlastností v různých hloubkách. Tím lze taktéž odlišit vlivy krátkodosahového strukturního uspořádání a povrchovou oxidace na mechanické vlastnosti vzorků.

Při indentaci nežháných vzorků o zátěži 10 až 100 mN bylo dosaženou hloubek vtisku v řádu 150 – 500 nm, přičemž hodnota tvrdosti (H) se prakticky nezměnila. Ani doplňující vyšší zátěž 200 mN s vtiskem do hloubky 800 nm nevedla k výrazné změně tvrdosti. Tyto výsledky ukazují na strukturní homogenitu vrstev, přičemž stále není patrný vliv podložního substrátu. Naměřená tvrdost u vzorku **00SiC** odpovídá typické hodnotě pro a-SiC filmy [101]. Oproti tomu redukovaný modul (E_r) je silně ovlivněn podložním substrátem ze Si(111). Jeho hodnota klesá s rostoucí indentační zátěží (a tedy hloubkou průniku), kdy hodnota z mělkých vtisků 293 GPa poklesla pro hlubší vtisky na 244 GPa, čímž s přibližuje hodnotě modulu 190 GPa pro Si(111) substrát. Obecně lze říci, že redukovaný modul je na příspěvek od podložního substrátu více citlivý než tvrdost, jelikož elastické deformační pole není omezeno na oblast pod pronikajícím indentorem a má mnohem větší dosah, čímž obzvláště pro tenké vrstvy zvyšuje svou šanci výrazně zasáhnout až do substrátu [251]. Je třeba se uvědomit, že tvrdost a redukovaný modul jsou dva rozdílné parametry popisující rozdílné aspekty chování materiálu. Kvůli výše uvedeným faktům se pro studium povrchových jevů na vrstvě a sledování vlivu strukturních změn v materiálu lépe hodí parametr tvrdosti.

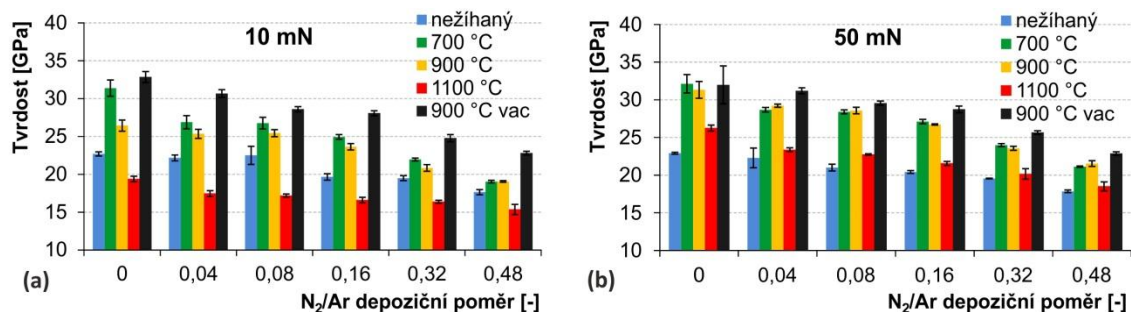
Zavedením dusíku do struktury vrstev dochází k velmi mírnému poklesu tvrdosti (H) až do vzorku **08SiCN** s obsahem dusíku zhruba 20 at.%. Pro vyšší koncentrace (**16SiCN**, **32SiCN** a **48SiCN**) je už pokles tvrdosti výraznější. Redukovaný modul (E_r) následuje stejný trend. Pro porovnání, rozdíl hodnot získaných při 10 mN indentaci v případě vrstev obou extrémních složení je $H = 23$ GPa a $E_r = 293$ GPa pro vzorek **00SiC** bez dusíku oproti $H = 18$ GPa and $E_r = 242$ GPa pro vrstvu **48SiCN** s maximálním podílem dusíku (40 at.%). Tyto hodnoty jsou mnohem vyšší než pro SiCN keramiku připravenou chemickými metodami založenými na polymerních prekurzorech (sol-gel) [66, 252].

Žihání vzorků při 700 °C na vzduchu vedlo k výraznému nárůstu tvrdosti i redukovaného modulu, přičemž nejvíce patrné bylo pro vzorky se spíše nižšími obsahy dusíku. Podíváme-li se na mělké indentace o nejmenší zátěži 10 mN, je v rámci celé sady vzorků (*00SiC700*, *04SiCN700*, *08SiCN700*, *16SiCN700*, *32SiCN700* a *48SiCN700*) pozorován nárůst tvrdosti o 38%, 21%, 19%, 27%, 13% a 8% v porovnání s kompletní sadou vzorků před žiháním (viz Obr.29). Tento nárůst je výsledkem proti sobě působícím jevům uspořádání struktury na krátkou vzdálenost a povrchové oxidace. Zatímco první proces vyvolává růst hodnot sledovaných mechanických vlastností, druhý naopak vede k jejich poklesu vlivem růstu měkkého SiO_x filmu. Povrchová oxidace se nejvíce projevuje při mělkých hloubkách, lze ji tedy upozadit hlubšími indentacemi, které více vypovídají o strukturních změnách ve vrstvě samotné. Provedený indentační test s vyšší zátěží 50 mN ukazuje výraznější nárůst tvrdosti oproti vzorkům před žiháním, jmenovitě 40%, 29%, 35%, 33%, 23% a 18% pro vrstvy od *00SiC700* po *48SiCN700*.

Vyšší teplota žihání při 900 °C na vzduchu vedla k zvýraznění povrchového efektu měkkého oxidačního filmu. I tak byla hodnota tvrdosti získaná z indentací o nejmenší zátěži u všech vrstev stále vyšší než u vzorků před žiháním. Vyšší indentační zátěž 50 mN pak opět upozadila vliv oxidačního filmu, nicméně menší hodnoty tvrdosti ukazují jeho výraznější efekt než v předchozím případě žihání při 700 °C na vzduchu. Vliv oxidačního filmu na gradientní změnu tvrdosti s hloubkou byl potvrzen dalším žiháním na 900 °C ve vakuu. Bez atmosféry nemohlo dojít k oxidaci povrchu, tudíž byla tvrdost prakticky stejná pro různé indentační zátěže (= hloubky). Bez oxidace bylo jediným mechanismem vedoucí ke změně mechanických vlastností uspořádání struktury na krátkou vzdálenost, které vedlo k ještě většímu růstu tvrdosti vůči původně deponovaným vrstvám než u obou žihání na vzduchu při 700 °C a 900 °C. Konkrétně šlo o růst tvrdosti o 45%, 38%, 27%, 43%, 27% a 29%, pro jednotlivé vzorky vrstvy od *00SiC900vac* po *48SiCN900vac* seřazené podle vzrůstající koncentrace dusíku. Žihání tak vyvolává homogenní uspořádání struktury ve všech vzorcích nezávisle na poměru dusíku.

Žihání o nejvyšší zvolené teplotě 1100 °C na vzduchu přirozeně vedlo k ještě výraznější oxidaci povrchu vrstvy, která se projevila růstem tloušťky SiO_x filmu. Zde byl vliv oxidačního filmu již tak patrný, že tvrdost při nejmenší indentační zátěži vyšla menší, než v případě vrstev před žiháním. Až vyšší indentační zátěže vedly k dostatečným průnikům do povrchu, aby se opět projevila zlepšená struktura vrstev, tudíž při indentaci o 50 mN zátěži dostáváme opět o 4-8 % vyšší tvrdosti než u nežiháných vrstev pro všechny případy kromě jediného – vzorek *00SiC1100* bez dusíku má o 15 % vyšší tvrdost než nežiháný vzorek *00SiC*. Modul pružnosti u $\text{a-SiC}_x\text{N}_y$ vrstev po žihání na 1100 °C znatelně klesá v porovnání s případy na 900 °C. Na druhou stranu, čistá SiC vrstva si zachovává vysoký modul i po této teplotě díky částečné krystalizaci, která dokáže kompenzovat menší moduly oxidačního SiO_x filmu a taktéž menší modul podložního Si(111) substrátu. Modul pružnosti krystalického SiC je výrazně vyšší než u amorfního případu [101]. Částečná krystalizace u žiháných vrstev je potvrzena měřením na Ramanově spektrometru z dvou výrazných pásů ve spektru na ~ 760 a $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$.

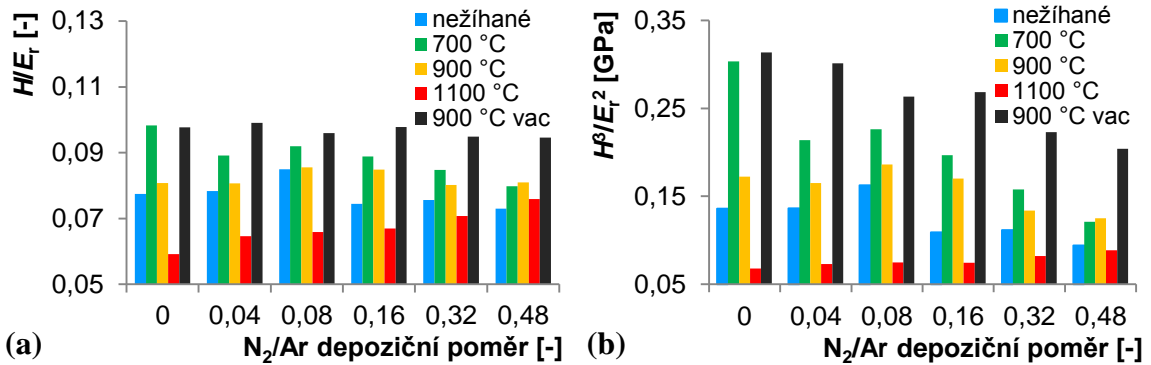
Oxidace dominuje na povrchu vrstev a mírně pod povrchem, zatímco krystalizace SiC se děje ve vnitřních částech vrstvy. Malé SiC krystality mohou kvůli jejich vysokému modulu pružnosti působit jako koncentrátoři napětí, vedoucí ke křehkému chování *00SiC* vzorku v podobě radiálních prasklin při indentaci. Oproti tomu vrstvy s nenulovým obsahem dusíku praskliny nevykazovaly, čímž potvrzují zjištění z Ramanovy spektroskopie, že v jejich případě po žíhání nedochází ke krystalizaci.



Obr. 29 Výsledky měření tvrdosti vzorků pro nanoindentační zátěž (a) 10 mN a (b) 50 mN pro každý ze vzorků seskupený dle jejich chemického složení, přičemž je sledován vliv žíhání na každý z jednotlivých vzorků.

Mimo tvrdosti (H) a redukovaného modulu (E_r) podává zajímavou informaci o charakteru materiálu jejich poměr H/E_r , který je podrobně popsán v kapitole 4.6.. Bylo dokázáno, že parametr H/E_r je v některých praktických případech povrchů namáhaných otěrem lepším parametrem hodnotící tribologickou odolnost než tvrdost samotná, jelikož při deformaci vrstev je pro zabránění šíření prasklin potřeba i dostatečná úroveň houževnatosti (malé E_r). Hodnoty H/E_r pro indentace při nejmenší zátěži 10 mN pro testované vzorky jsou uvedeny v Obr.30. Na výsledných hodnotách poměru se pochopitelně projevuje efekt výše popsaných změn mechanických vlastností vlivem žíhání – růstu povrchového oxidačního filmu a uspořádání struktury vrstvy na krátkou vzdálenost. Současně je též patrný efekt různé povrchové citlivosti parametrů tvrdosti (H) a redukovaného modulu (E_r). Do velikosti modulu se vlivem dalekosahového elastického pole výrazněji promítá vliv substrátu, zatímco povrchově citlivější tvrdost je v případě žíhaných vzorků silně ovlivněna přítomností měkkého oxidačního filmu SiO_x . Na Obr.30a lze tedy vidět, prakticky stejný trend u všech vzorků *00SiC-48SiCN* nezávisle na chemickém složení. Po žíhání při teplotě 700 °C na vzduchu výrazně u všech vzorků vzrostla hodnota poměru H/E_r oproti nežíhaným vzorkům. Vyšší teplota žíhání při 900 °C na vzduchu naopak vedla k opětovnému poklesu hodnot poměru H/E_r , s jediným rozdílem vzorku s nejvyšším obsahem uhlíku *48SiCN900*, který měl mírně vyšší hodnotu než vzorek *48SiCN700* z předchozího žíhání. Žíhání na maximální teplotu 1100 °C na vzduchu pak sráží hodnotu H/E_r na minimum u každého ze vzorků, nejvýrazněji pro vzorek *00SiC* bez dusíku. Ze vzájemného porovnání různých vzorků lze vidět postupně se zmenšující rozdíly mezi jednotlivými žíhacími teplotami s rostoucí koncentrací dusíku ve vrstvě. Konečně u vzorku *48SiCN* pozorujeme relativně stabilní velikost H/E_r pro všechny případy žíhání na vzduchu, což se ostatně projevuje i v později uváděných výborných výsledcích tribologických testů na stejném vzorku (viz kapitola 6.4.).

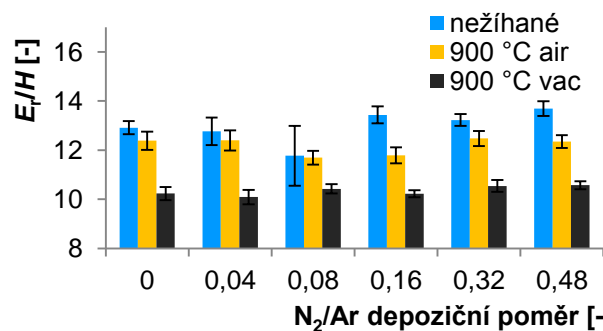
Alternativně se v publikacích [233, 234] objevuje poměr H_c^3/E_c^2 , uváděný jako odolnost proti plastické deformaci. Jeho velikost je oproti poměru H/E_r logicky více citlivá na velikost tvrdosti, jelikož je zde H ve třetí mocnině. Výsledky na Obr.30b tak korespondují s růstem měkkčí oxidačního SiO_x filmu na povrchu, který je výraznější pro vrstvy s vyšším obsahem dusíku a pro vyšší žihací teploty, kde překonává svým vlivem uspořádání struktury po žihání. Nejmenší rozdíly ve velikosti H^2/E_r^3 lze pak vypořádat opět u vzorku **48SiCN** s maximální koncentrací dusíku.



Obr.30 poměry (a) H/E a (b) H^3/E^2 měřené sady a- SiC_xN_y vrstev rozdělené dle chemického složení, přičemž je sledován efekt žihání.

V rámci vyhodnocení hodnot poměrů H/E_r doposud nebyl diskutován speciální případ žihání při 900 °C ve vakuu. Při takovém žihání nedošlo k vytvoření měkkého oxidačního filmu, který by snižovala hodnotu tvrdosti. Hodnoty poměrů H/E_r i H^3/E_r^2 jsou po tomto žihání proto maximální pro všechny vzorky nezávisle na jejich chemickém složení.

V praxi se též často uvažuje převrácená hodnota poměru ve formě E_r/H , vypovídající o lomové houževnatosti neboli křehkosti vzorku [236, 237]. Hodnoty poměru E_r/H získané z indentační zkoušky o nejmenší zátěži 10 mN jednoznačně odlišují vzorky žihané na vzduchu a ve vakuu, viz Obr.31. Jestli žihání při 900 °C na vzduchu vyvolalo mírný pokles hodnoty E_r/H u všech vzorků, tak žihání ve vakuu vedlo k poklesu mnohem výraznějšímu, a to opět kvůli nepřítomnosti měkkého oxidačního filmu. S tím spojený růst křehkosti vzorků se projevil poklesem tribologické odolnosti, což bude diskutováno v kapitole 6.4.4.. Z hlediska tribologie naopak výskyt oxidačního filmu vede ke zlepšení odolnosti skrze pokles třecí síly.



Obr.31 Srovnání hodnot poměru E_r/H měřené sady a- SiC_xN_y vrstev před a po žihání při 900 °C na vzduchu a ve vakuu.

6.4. Tribologické vlastnosti

Při známých parametrech progresivního scratch testu (poloměr hrotu $R = 5000$ nm, maximální zátěž $P_{\max} = 500$ mN) i vícepřejezdového testu opotřebení ($R = 10000$ nm, $P_{\max} = 300$ mN) lze vyhodnotit polohu maxima Von Misesových napětí. Tloušťka vrstev je uvedena v Tab.8 a veličiny h_t a h_r jsou získány ze záznamů hloubky vrypů. Výpočty dle Hertzových rovnic [26, 115] vedou k závěru, že u všech vrstev se maximum Von Misesových napětí pohybuje během progresivního scratch testu zhruba 1400-1500 nm pod volným povrchem, což je téměř polovina tloušťky daných vrstev. Nižší normálové zatížení a větší poloměr hrotu při vícepřejezdových zkouškách opotřebení vedlo k přemístění maxima napětí blíže volnému povrchu, který je tak 1100 nm pod ním. S ohledem na zmíněné výsledky jsou obě varianty scratch testů vhodně navrženy jak pro testování adheze vrstev k substrátu, tak i kohezní pevnosti vrstev samotných.

V praxi jsou scratch testy mnohdy vyhodnocovány pouze prostřednictvím mikroskopické analýzy reziduálních vrypů a/nebo ze záznamu hloubky vrypu. Metoda analýzy akustických emisí se využívá spíše okrajově. Využití pouze základních metod roste šance chybného určení počátků kritických zátěží vedoucí k mylnému vyhodnocení odolnosti zkoumaného systému. Toto je názorně předvedeno na komplexní analýze prvního vzorku v následující kapitole 6.4.1., kde nastal zpětný lom vrstvy (viz Obr.32).

Síla technik pro analýzu scratch testu je hlavně v jejich kombinaci, pomáhající získat maximum informací o dynamice selhání studovaného systému vrstva-substrát. Při progresivních scratch testech (PLST) na všech měřených vzorcích tak byly pečlivě porovnány tři metody vyhodnocení scratch testu: (i) záznam změny hloubky vrypu, (ii) pozorování reziduálního vrypu konfokálním mikroskopem a (iii) simultánní záznam akustických emisí (AE). V praxi bychom konsenzem z těchto tří technik určili jednu či více kritických zátěží. Nicméně, v této práci se zaměříme i na rozdíly citlivostí jednotlivých evaluačních technik. V souhrnných výsledcích kritických zátěží při PLST (viz např. Obr.39) jsou ve sloupcích barevně odlišeny dva typy kritických zátěží: fialově je vyznačena kritická zátěž L_{C1} , při které došlo ke vzniku prvotních prasklin ve vrstvě či v substrátu; žlutě je vyznačena kritická zátěž L_{C2} vedoucí k delaminaci vrstvy. Odlišení evaluačních technik je pak provedeno sytostí odstínů barev a poznámkou v dolním indexu takto: L_{Cvis} je určena z mikroskopického záznamu, L_{Cdepth} je určena ze záznamu hloubky vrypu a konečně L_{CAE} je odvozena ze záznamu akustických emisí.

Po PLST testech byly provedeny vícepřejezdové zkoušky opotřebení (MPWR) při menší konstantní zátěži a s tupějším hrotem. Vyhodnocení probíhalo primárně skrze studium záznamu hloubky vrypu a sekundárně z mikroskopického pozorování reziduálního vrypu.

Každý test byl pro nutnost dostatečné statistiky proveden vícekrát. Vzorky žíhané za vyšších teplot na vzduchu byly navíc proměřeny pomocí elektronové mikroskopie, jejíž EDS mód pomohl odlišit oblasti stržené vrstvy oproti oblastem se setřeným filmem z SiO_x , jež se vytvořil vlivem oxidace povrchu.

Analýza obou typů scratch testů je v následujících kapitolách diskutována z pohledu změny chemického složení při konstantní tepelné zátěži.

6.4.1. Původní vzorky před žiháním

V první skupině vzorků před žiháním je možné sledovat vlastní vliv chemického složení vrstev na jejich mechanické a tribologické vlastnosti. První měřenou skupinou byly původní deponované vzorky bez žihání. Jednalo se o šest chemicky odlišných vzorků *00SiC*, *04SiCN*, *08SiCN*, *16SiCN*, *32SiCN*, *48SiCN* s rostoucí koncentrací dusíku ve struktuře dle Tab.8.

Výsledky scratch testu s postupným zatěžováním

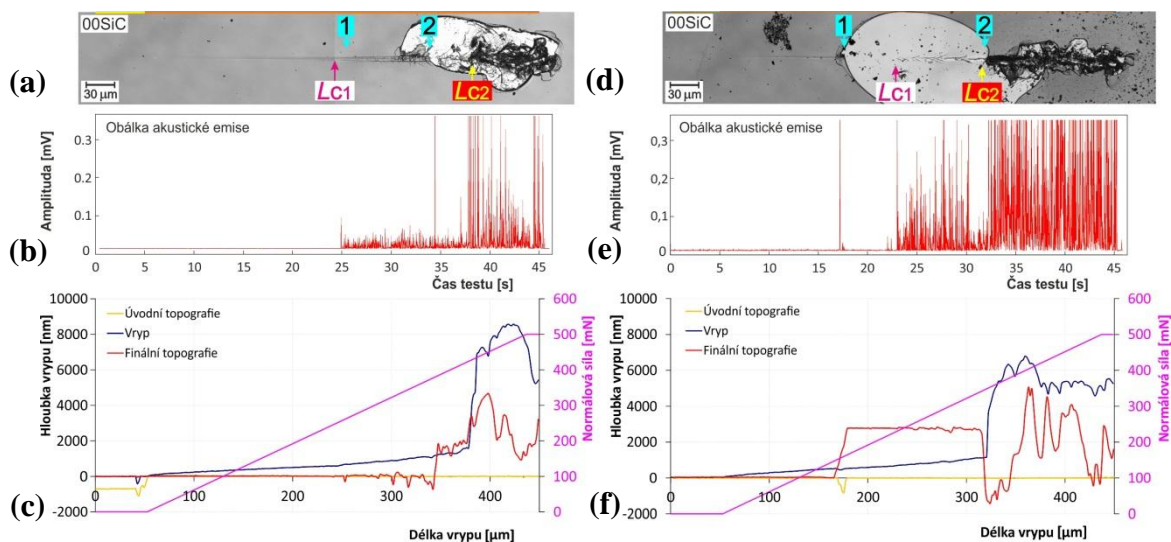
U vzorků bez žihání bylo provedeno více repeticí scratch testů, než čtyři plánované jako u žihaných vzorků. Důvody jsou historické, protože tyto vzorky již byly testovány dříve pro jiné účely, avšak za stejných podmínek jako současné testy, tudíž jsou starší data započítána do průměrných hodnot. Jednotlivé vzorky byly taktéž vyrobeny ve více kusech, čímž mohla být ověřena reprodukovatelnost depozičního procesu. Větší množství scratch testů se u vzorků *00SiC*, *04SiCN*, *08SiCN*, *16SiCN* osvědčilo, protože ty vykazovaly jak kompletní delaminaci vrstvy u některých vrypů, tak jen příčné kohezní praskání vrstvy menšího rozsahu bez delaminace u jiných vrypů.

Různorodost odezvy na vrypové namáhání bude předvedena na dvou odlišných vrypech u vzorku bez dusíku *00SiC*. Příklad ukazuje sílu, ale i nutnost použití kombinovaného vyhodnocení scratch testu pro hledání kritických zátěží, které by jinak bez metody akustických emisí (AE) byly určeny chybně.

Na mikroskopickém obrázku u vrypu vlevo lze vidět rozsáhlé odlupování vrstvy začínající v bodě označeném číslem „2“ v modrém čtverci (viz Obr.32a). Zobrazení mikroskopem při větším zvětšení (není zde ukázáno) odhalilo malé praskliny uvnitř reziduálního vrypu již v předešlé části vrypu, s počátkem v bodě označeném číslem „1“ v modrém čtverci. Tradiční vyhodnocování scratch testu by tímto skončilo a byly by určeny dvě kritické zátěže dvou typů selhání. Nicméně až následná analýza záznamu AE ukazuje doplňující informace ukazující správnou dynamiku procesu selhání vrstvy. V záznamu AE lze vidět nárůst amplitudy ve 25. sekundě (viz Obr.32b), označující kritickou zátěž L_{C1} pro prvotní selhání v systému vrstva v mírně dřívějším bodě, než bylo odhaleno praskání na povrchu vrstvy pomocí mikroskopu. Analýza záznamu změny hloubky (viz Obr.32c) ukazuje, že i bod „2“ spojený s rozsáhlým odlupováním byl označen chybně. Červená křivka finální topografie ukazuje počátek rozrušení vrstvy kolem 340. mikrometru dráhy vrypu, avšak modrá křivka označuje náhlý skok ve změně hloubky později v 380 mikrometru dráhy. Lze tak konečně určit správnou dynamiku selhání tak, že odlupování vrstvy nastalo právě až v 380. mikrometru dráhy (nyní označeném jako L_{C2}) a to jak ve směru dopředném tak zpětně až do bodu „2“.

Pravý vryp je podobným případem, navíc však přináší díky příhodné delaminaci vrstvy rozhodující informaci o dynamice selhání v systému vrstva-substrát vzorku *00SiC* a vlastně i vzorků ostatních. Analýza tohoto vrypu pouze s pomocí mikroskopického záznamu reziduálního vrypu (viz Obr.32d) nevyhnutelně vede k předpokladu, že výrazná delaminace vrstvy započala v bodě označeném číslem „1“ v modrém čtverci a šířila se až do bodu označeného číslem „2“. Vrstva se pak po druhém bodu dále odlamuje po menších kouscích. Nicméně záznam změny hloubky

vrypu (viz Obr.32f) poukazuje na jinou dynamiku selhání vrstvy. Průběh modré křivky zátěžného vrypu ukazuje mírně se zvyšující elasto-plastickou deformaci při růstu zatížení hrotu až po náhlý a výrazný skok na 320. mikrometru dráhy do hloubky cca 8 μm . Následující topografický přejezd reprezentovaný červenou křivkou ukazuje překvapující informaci – na 180. mikrometru křivka náhle poskočí do hloubky 2 mikrometrů (označeno bodem „1“) a pokračuje zcela vodorovně až do bodu „2“, který odpovídá již dříve zmíněnému skoku modré zátěžné křivky. Na základě předchozích zjištění lze stanovit, že k delaminaci vrstvy ve skutečnosti došlo v bodě „2“ (nyní proto označeném kritickou zátěží L_{C2}). Vrstva se v tomto bodě velkoplošně odlomila obzvláště ve zpětném směru až do oblasti bodu „1“. Poslední kousek informace pro plné porozumění dynamiky selhání systému vrstva-substrát při tomto vrypu dodává akustická emise – v záznamu AE (viz Obr.32e) lze spatřit jediný pík kolem 17. sekundy způsobený ojedinělou prasklinou, jehož pozice odpovídá bodu „1“ z mikroskopického záznamu na Obr.32d. Příčinu této události lze najít v póru či nečistotě na povrchu, což bylo odhaleno již v úvodní topografii (žlutá křivka v Obr.32f). Právě tato prasklina způsobila zastavení zpětného odlomení vrstvy, které započalo v bodě „1“ (= L_{C2}). Velmi zajímavou částí AE záznamu je opětovný, nyní již kontinuální vzrůst signálu ve 23. sekundě. Při pohledu na mikroskopickém záznamu (na Obr.32d) lze vidět, že v tomto bodě začalo praskání substrátu, který byl v tuto dobu ještě stále kryt vrstvou (jak bylo vysvětleno výše). V záznamu je tato pozice označeno jako kritická zátěž L_{C1} . Vzhledem k tomu, že tato pozice (a zátěž) odpovídá kritické zátěži L_{C1} z předchozího vrypu (na Obr.32a), lze iniciaci prasklin v krytém substrátu či na rozhraní vrstva-substrát pod jejím povrchem považovat za prvotní typ selhání sledovaného vzorku 00SiC a dle dalších pozorování i ostatních vzorků ze studovaných a-SiC_xN_y vrstev v této práci. Popisovaná dynamika selhání byla odhalena jen díky kombinovanému vyhodnocení scratch testu. Toto téma bylo dále rozvinuto v publikaci [253].

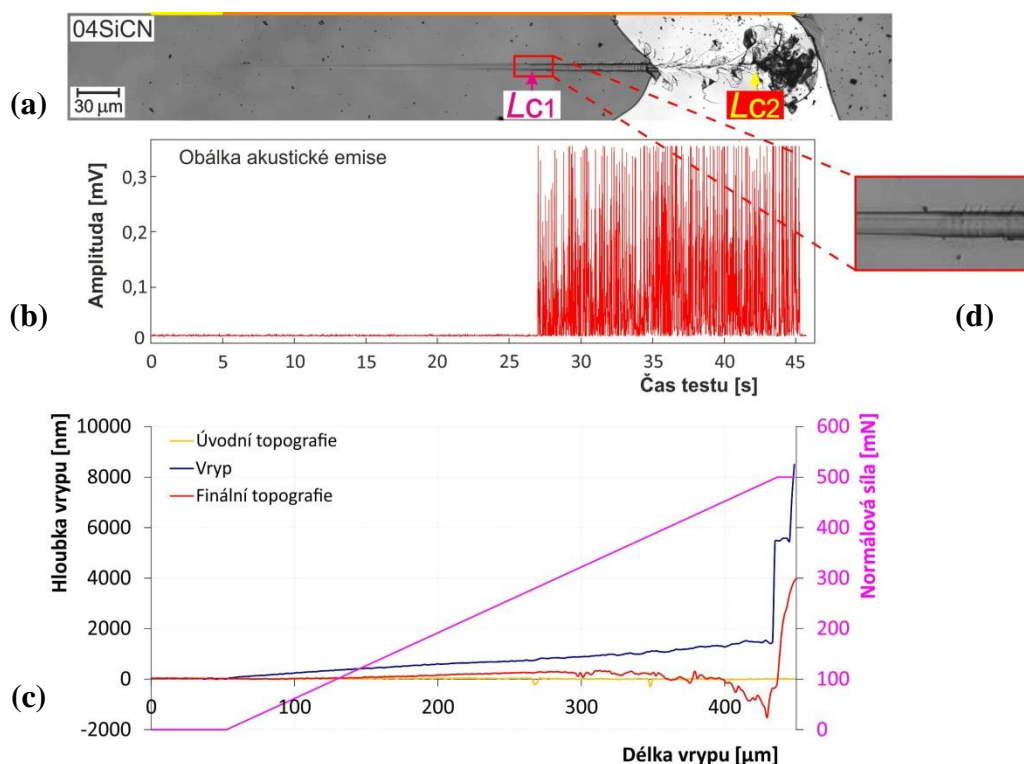


Obr.32 Komplexní analýza dvou vybraných scratch testů na vzorku 00SiC s pomocí (a,d) mikroskopického záznamu, (b,e) záznamu akustické emise a (c,f) záznamu změny hloubky vrypu.

Další vzorky ze sady nežíhaných vrstev ve své struktuře obsahovaly dusík s rostoucí koncentrací (viz Tab.8), což vedlo k postupnému zlepšování jejich odolnosti při

progresivním scratch testu (viz Obr.39). Před porovnáním kompletní sady vzorků však ještě proberme každý vzorek jednotlivě při podrobném náhledu pomocí všech tří metod vyhodnocení scratch testu:

Vzorek **04SiCN** s 14 at.% dusíku vykazoval podobně jako vzorek **00SiC** oblasti s větším odhalením substrátu při progresivním scratch testu, přičemž i způsob selhání vrstvy se oproti předchozímu neměnil. Vybraný reprezentativní vryp lze vidět na Obr.33. Prvním typem detekovaného selhání bylo jako v případě předchozího vzorku pravděpodobně praskání substrátu či v rozhraní vrstva-substrát, pod stále ještě povrchově nenarušenou vrstvou, detekované především ze záznamu akustických emisí Obr.33b. Tato oblast byla tedy označena jako kritická zátěž L_{C1} . Projevy prvotního praskání substrátu se šířily až na povrch vrstvy ve formě příčných prasklin u okraje vrypu, jak je patrné z detailu mikroskopického záznamu (viz červený obdélník, Obr.33d). Až mnohem později nastala velkoplošná delaminace vrstvy při L_{C2} i ve zpětném směru – to je patrné ze záznamu změny hloubky (viz Obr.33c), kde lze z modré křivky zatíženého vrypu vidět skok právě až v bodě L_{C2} , avšak finální topografie (červená křivka) a též mikroskopický obrázek na Obr.33a ukazují delaminovanou vrstvu již dříve.



Obr.33 Reprezentativní vryp na vzorku **04SiCN** a jeho analýza pomocí (a) mikroskopického pozorování a záznamů (b) akustické emise a (c) změny hloubky vrypu. Oblast kritické zátěže L_{C1} je zobrazena i ve větším zvětšení v detailu (d).

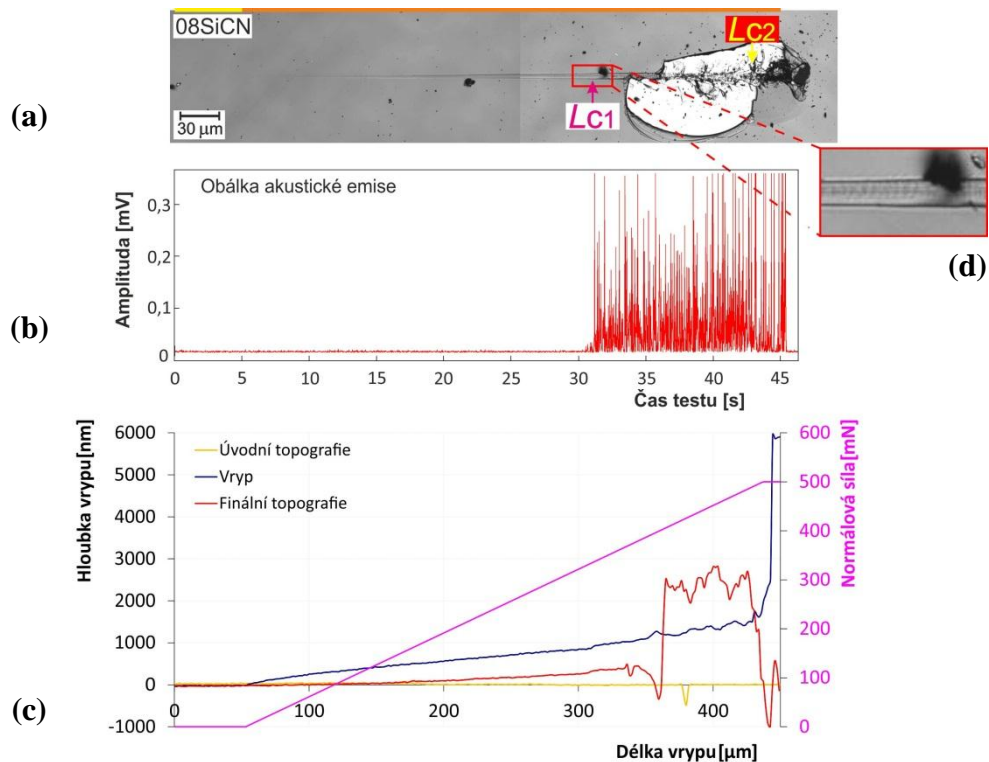
Vrstva **08SiCN** s obsahem dusíku 20 at.% též vykazovala delaminaci vrstvy o stejné dynamice selhání, nicméně o menším plošném rozsahu odhaleného substrátu než v předešlých dvou případech. Na záznamu akustických emisí (viz Obr.34b) lze vidět vzestup signálu po 30. sekundě, což dle zkušeností z předchozích vrstev vyvolala iniciace prasklin na rozhraní vrstva-substrát či v substrátu samotném pod stále pevnou

vrstvou. Na povrchu vrstvy se pak tato ztráta podpory projevila drobným kohezním praskáním uvnitř vrypu L_{C1} , které lze obtížně spatřit i v detailu mikroskopického záznamu (viz Obr.34a). Právě proto je výhodné využít záznam akustických emisí (viz Obr.34b) pro odhalení tohoto prvotního selhání. Pohled na křivku zátěžného vrypu ze záznamu hloubky vrypu (viz Obr.34c) ukazuje, že k odlomení vrstvy došlo až ke konci vrypu v bodě L_{C2} . Toto selhání bylo způsobeno větší ztrátou podpory substrátu, který se začal ve stejném bodě vrypu odštěpovat, přičemž vrstva se odlomila výrazně i zpětně.

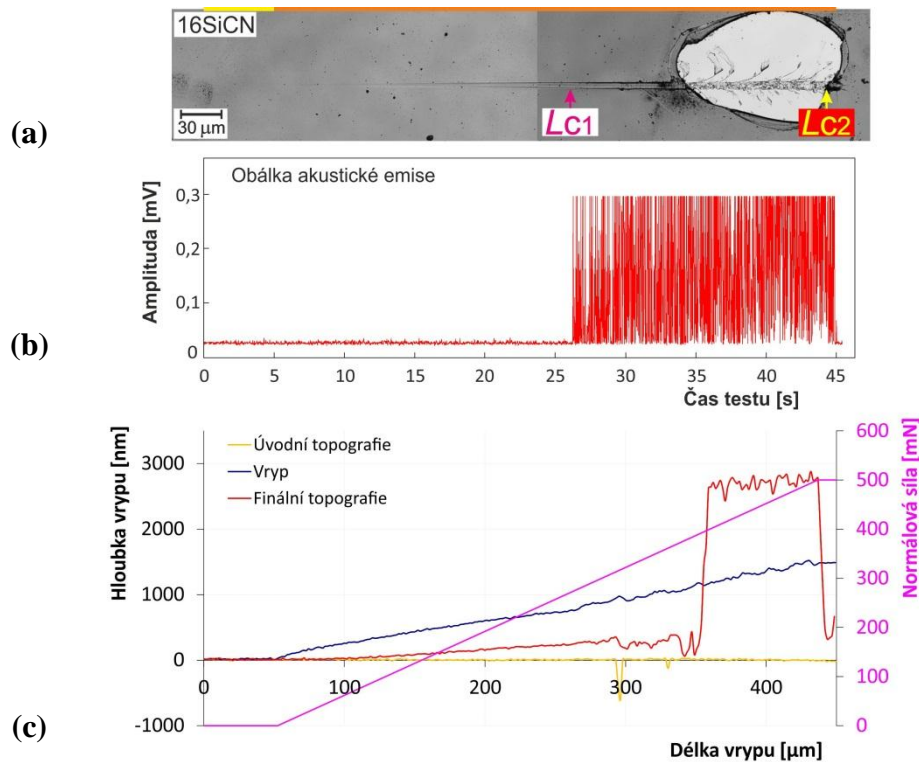
Scratch testy na vrstvě **16SiCN** s obsahem dusíku 27 at.% pokračovaly v trendu menšího počtu vrypů s kompletním selháním vrstvy. Kritická zátěž L_{C1} , vyvolaná pravděpodobně praskáním substrátu či na rozhraní vrstva-substrát, byla tentokrát provázena praskáním na povrchu vrstvy a opět silným signálem AE (viz Obr.35b). Jeho hodnota je v průměru stejná jako u předchozích vzorků. Delaminace vrstvy nastala v průměru naopak při vyšších kritických zátěžích L_{C2} než u předchozích vzorků; záznam hloubky (viz Obr.35c) zde opět odhaluje zpětné odlomení vrstvy při finální topografii.

V případě vzorku **32SiCN** s obsahem dusíku 36 at.% již nebyla pozorována kompletní delaminace vrstvy, i když prvotní praskání mělo průměrně stejně velké hodnoty kritické zátěže L_{C1} jako u předchozích vzorků. Na detailu mikroskopického záznamu (viz Obr.36d) lze vidět zvětšení hloubky substrátu, v tomto bodě pravděpodobně způsobeném praskáním podložního substrátu ($L_{C_{sub1}}$). Lze říci, že tato vrstva je odolnější, než předchozí s menším obsahem N ve struktuře.

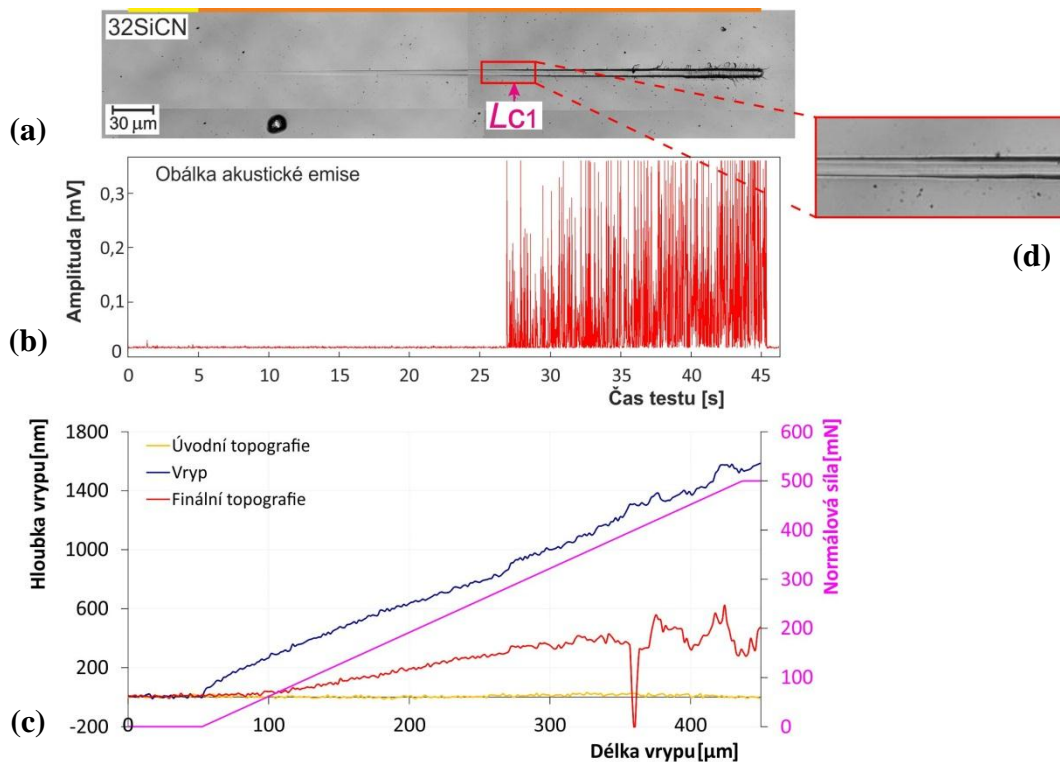
Ještě lepšího výsledku bylo dosaženo u vzorku **48SiCN** s 40% obsahem dusíku, kde taktéž nedošlo k delaminaci vrstvy. Prvotní kritická zátěž L_{C1} se též projevila změnou hloubky vrypu, patrně především ze záznamu hloubky (viz Obr.37c) a též z vizuální změny ve vrypu (viz Obr.37a). Její hodnoty jsou v průměru vyšší než u předchozích vzorků.



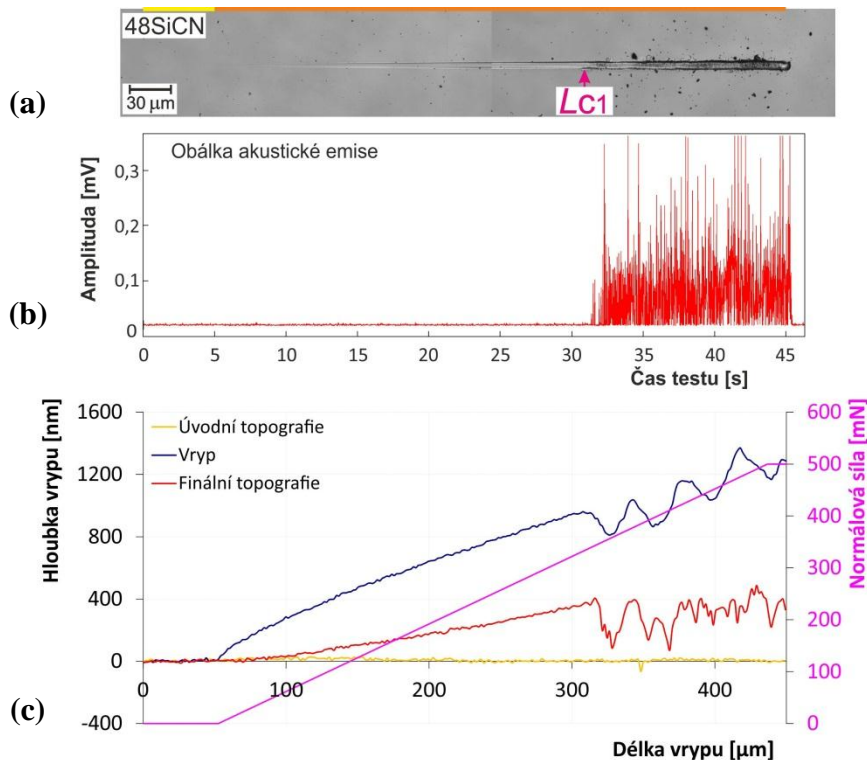
Obr.34 Reprezentativní vryp na vzorku *08SiCN* a jeho analýza pomocí (a) mikroskopického pozorování a záznamů (b) akustické emise a (c) změny hloubky vrypu. Oblast kritické zátěže L_{C1} je zobrazena i ve větším zvětšení v detailu (d).



Obr.35 Reprezentativní vryp na vzorku *16SiCN* a jeho analýza pomocí (a) mikroskopického pozorování a záznamů (b) akustické emise a (c) změny hloubky vrypu.

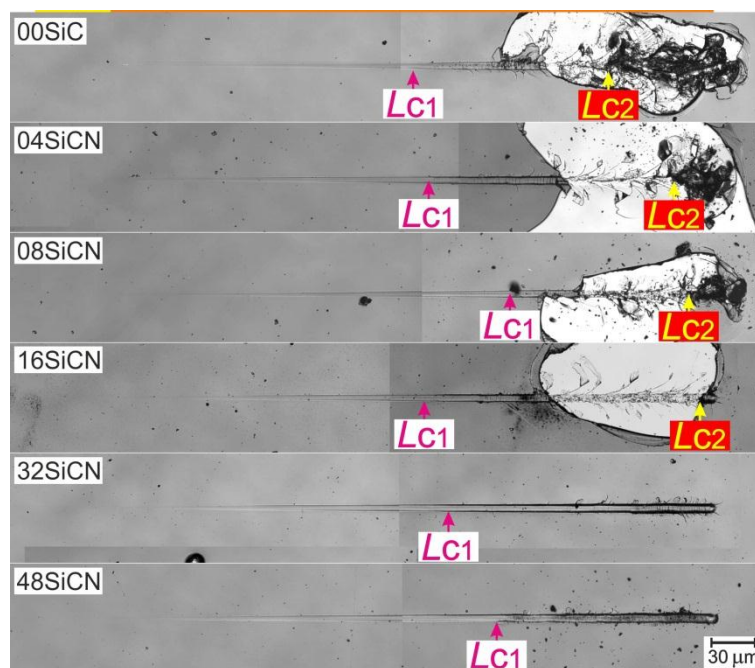


Obr.36 Reprezentativní vryp na vzorku $32SiCN$ a jeho analýza pomocí (a) mikroskopického pozorování a záznamů (b) akustické emise a (c) změny hloubky vrypu. Oblast kritické zátěže LC_1 je zobrazena i ve větším zvětšení v detailu (d).



Obr.37 Reprezentativní vryp na vzorku $48SiCN$ a jeho analýza pomocí (a) mikroskopického pozorování a záznamů (b) akustické emise a (c) změny hloubky vrypu.

Na Obr.38 lze konečně vidět porovnání mikroskopických záznamů vybraných reprezentativních vzorků s pomocí laserového konfokálního mikroskopu LEXT.

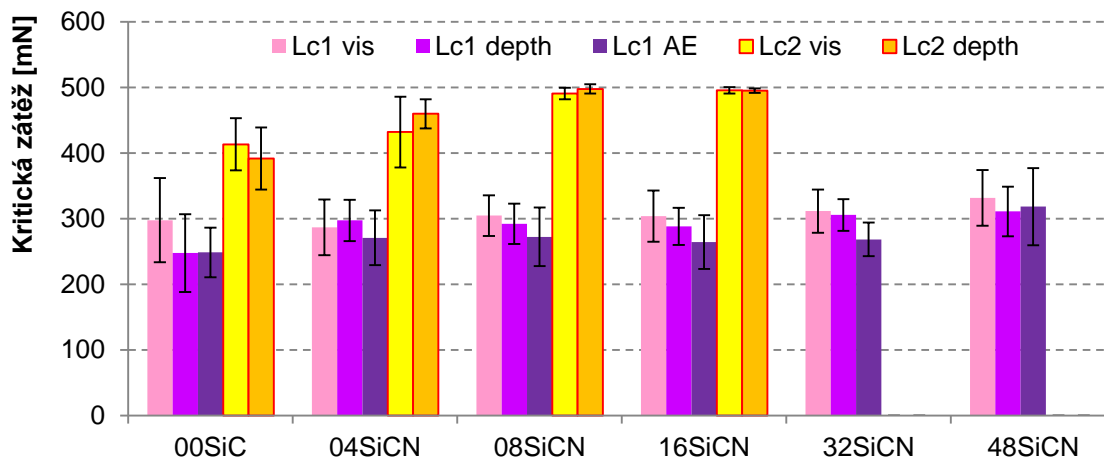


Obr.38 Porovnání mikroskopických záznamů testované sady deponovaných nežíhaných vzorků.

Zatímco předchozí výběr je pouze ukázkou reprezentativních vrypů, nejpodstatnější je shrnutí průměrných výsledků kompletní sady měřených vzorků nežíhaných vrstev. Tento souhrn je uveden v grafu na Obr.39, kde jsou ve sloupcích barevně odlišeny dva typy kritických zátěží: fialově kritická zátěž L_{C1} , prvotního poškození v systému vrstva-substrát a žlutě kritická zátěž L_{C2} vedoucí k delaminaci vrstvy. Jednotlivé evaluační metody jsou odlišeny odstíny zmíněných barev a poznámkami dolním indexu. V grafu je navíc odlišeno, kterými metodami byly jednotlivé kritické zátěže L_C odečteny.

Nejviditelnější projevy prvotního praskání i na povrchu vrstvy lze pozorovat na okrajích vrypů u vzorků **00SiC** a **04SiCN**, přičemž u tří dalších vzorků bylo z mikroskopického záznamu spíše hůře rozpoznatelné. Na porovnání jednotlivých metod je vidět že metoda detekce akustických emisí ve všech případech předbíhá co do detekční rychlosti obě klasické metody – vizuální detekci i analýzu záznamu hloubky vrypu.

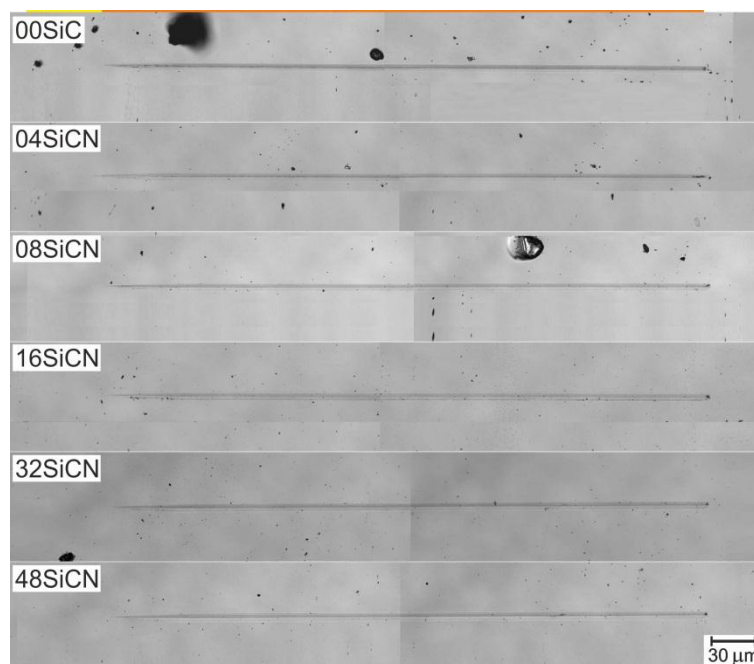
Úplné selhání vrstvy, označené kritickou zátěží L_{C2} , bylo pozorováno u prvních čtyř vzorků, přičemž u posledních dvou **32SiCN** a **48SiCN** k ní nedošlo. Navíc lze říci, že s rostoucí příměsí dusíku se zmenšoval poměr vrypů s detekovaným L_{C2} oproti těm, kde k němu nedošlo (tzn. všechny vrypy v rámci každého ze vzorků nedopadly stejně, je zde patrná nehomogenita vzorků). Zatímco u **00SiC** a **04SiCN** došlo k delaminaci u 77%, resp. 84% z pozorovaných vrypů, u vzorku **08SiCN** to bylo v 38% a u vzorku **16SiCN** jen v 25% z vyhodnocovaných vrypů. L_{C2} pak byla detekována pomocí mikroskopického záznamu a změny hloubky vrypu, jelikož ze záznamů obálek akustických emisí, získaných na kanálu IV s nejvyšším zesílením 50 dB, nešlo tento bod odlišit z okolního signálu (viz např. Obr.35). Lépe již pomohou záznamy obálek ze zbylých tří kanálů, získaných s menším zesílením. Přejít k L_{C2} se zde projevil událostmi, jako jsou zvýšení amplitudy signálu či zhuštění signálu, nicméně tyto změny nastávají i v jiných částech AE záznamu a nelze je tak brát za průkazné.



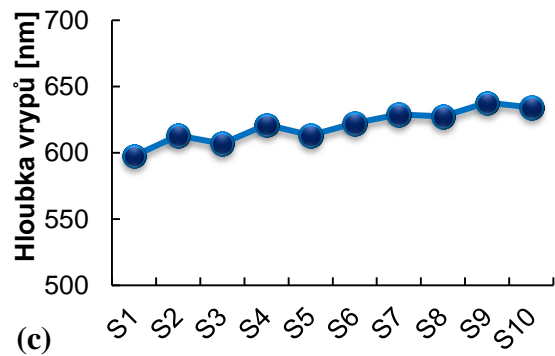
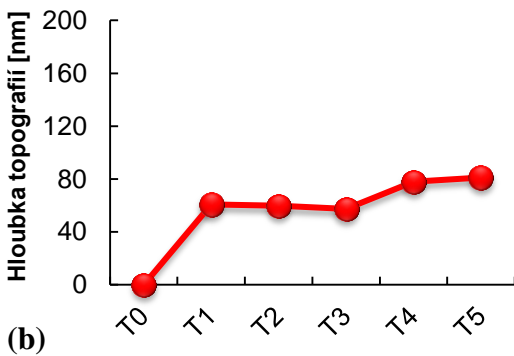
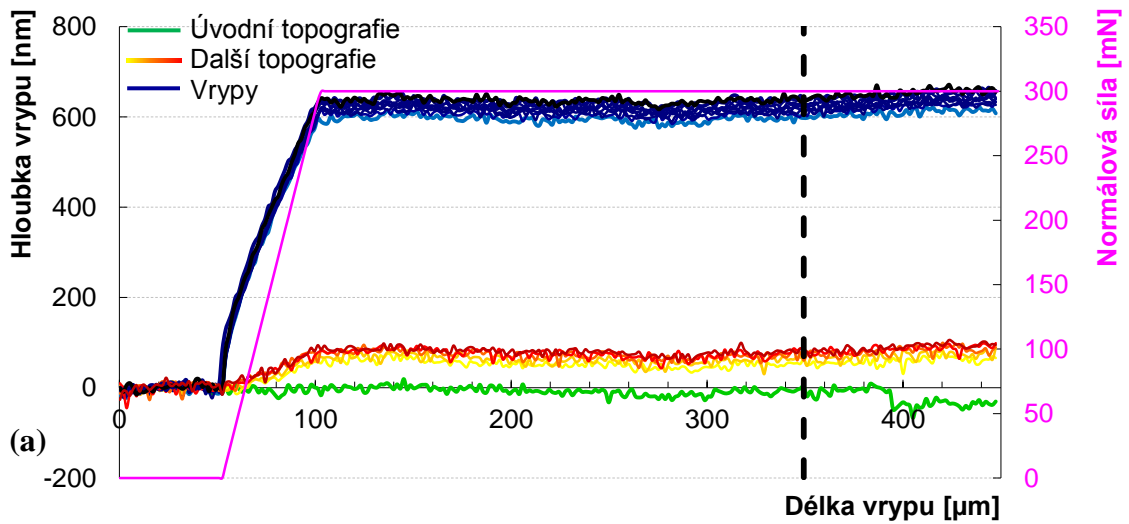
Obr.39 Souhrn výsledků progresivních scratch testů na sadě nežíhaných vzorků. Prvotní praskliny v systému vrstva-substrát L_{C1} jsou značeny fialově a finální delaminace vrstvy L_{C2} žlutě. Dolními indexy „vis, depth a AE“ jsou odlišeny evaluační metody mikroskopického záznamu, hloubky vrypu, resp. akustických emisí.

Výsledky MPWR

Vícepřejezdová zkouška opotřebení (MPWR) je vyhodnocena pomocí dvou metod – mikroskopického záznamu reziduálního vrypu a záznamu hloubky vrypu. Zatímco první metoda ukazuje vrypy až po provedení testu (viz Obr.40), zajímavější je sledovat postupný otěr, příp. degradaci vrstvy mezi jednotlivými přejezdy, jak je uvedeno v popisu metody v teoretické části této práce (viz kapitola 4.2.3. a Obr.9, Obr.10).



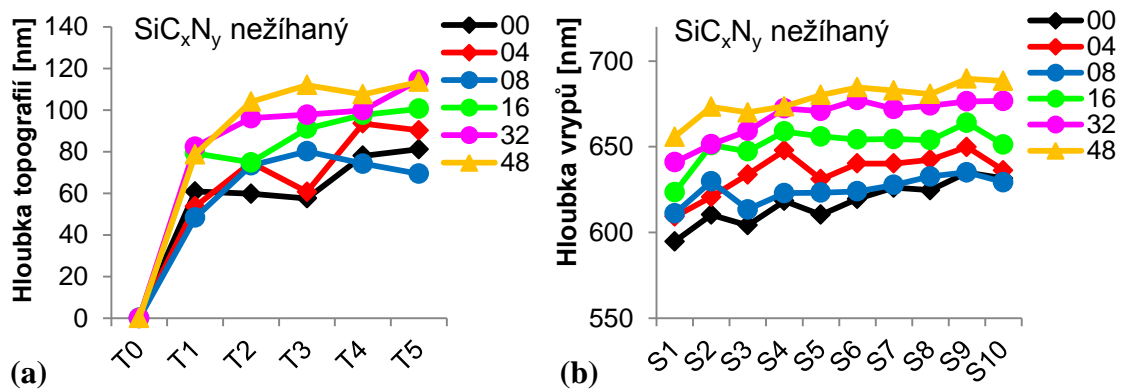
Obr.40 Mikroskopické záznamy vybraných reziduálních vrypů po MPWR testech.



Obr.41 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení na vzorku *00SiC*. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod dráhy vrypu, kde je sledován (b) vývoj hloubky následných topografií a (c) vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.

Na Obr.41 je zobrazen kompletní záznam vícepřejezdového testu opotřebení na vzorku *00SiC*. Jde vidět, že v průběhu testu nedošlo ke kompletnímu selhání, pouze k postupnému prohlubování vrypu vlivem otěru.

Ani u ostatních pěti vzorků nedošlo při daném testu ke kritickému selhání, tudíž není nutné podrobněji se zabývat jejich kompletními záznamy všech šestnácti přejezdů. Hodnotnější informaci dodá souhrnné porovnání vývoje hloubky u všech testovaných vzorků na Obr.42.



Obr.42 Porovnání vývoje hloubky testů opotřebení sady nežíhaných vzorků pro (a) následné topografické přejezdy a (b) následné zátěžné vrypy.

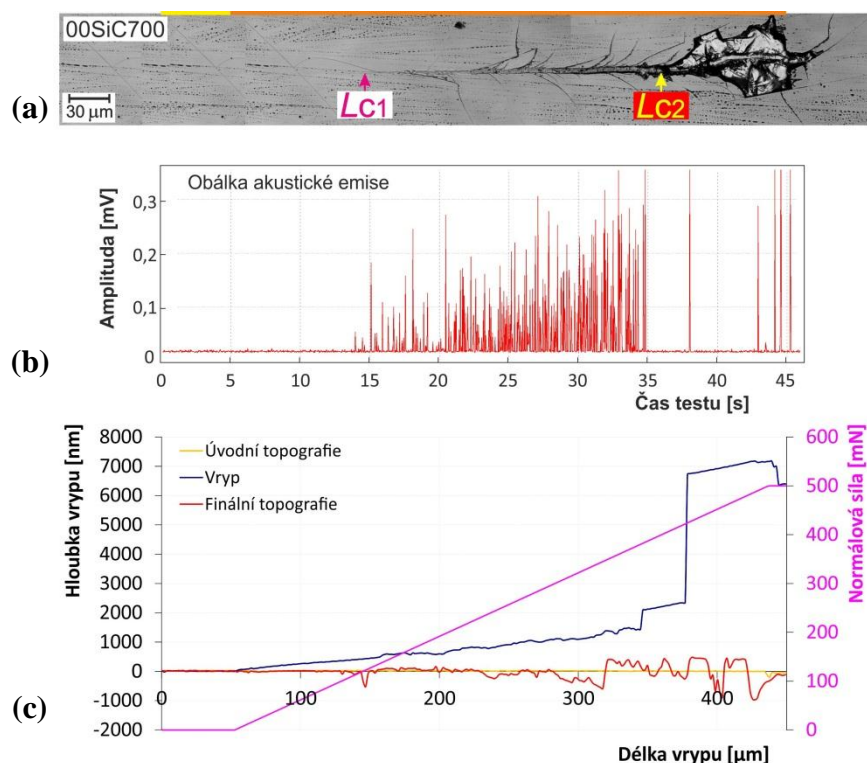
6.4.2. Vzorky žíhané 700° C ve vzduchu

Podstatou tohoto výzkumu je sledovat vliv tepelné zátěže na mechanické vlastnosti a-SiC_xN_y vrstev s různým obsahem dusíku. Šest vzorků chemicky shodných vrstev jako v předchozí kapitole 6.4.1. proto bylo vystaveno vyšším teplotám a poté testováno na změnu strukturních a mechanických vlastností. V prvním stupni byla zvolena žíhací teplota 700° C. Výsledné vzorky jsou pak označeny popořadě **00SiC700**, **04SiCN700**, **08SiCN700**, **16SiCN700**, **32SiCN700**, **48SiCN700**, podle průtoku dusíku při jejich depozici a žíhací teplotě.

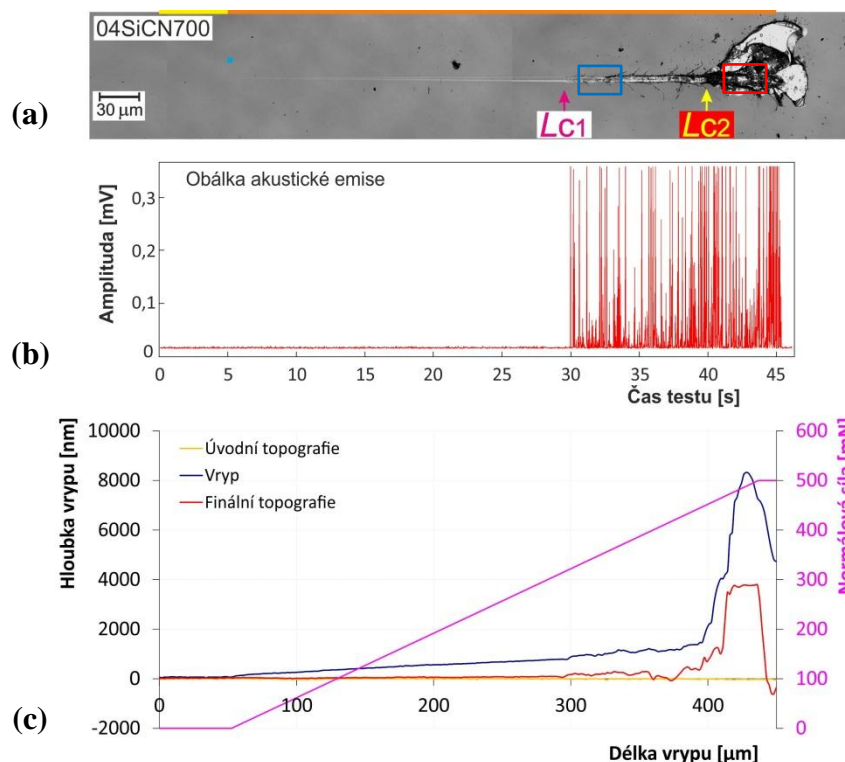
Výsledky scratch testu s postupným zatěžováním

V případě předchozí sady deponovaných nežíhaných vrstev vykazovaly výsledky scratch testů s postupným zatěžováním (PLST) mírný trend zlepšování odolnosti přímo úměrný obsahu dusíku v jejich struktuře. Žíhání vrstev na teplotu 700 °C tyto rozdíly ještě zvýraznilo. Výsledky jsou opět uvedeny pro každý vzorek samostatně prostřednictvím komplexní analýzy vybraného reprezentativního vrypu.

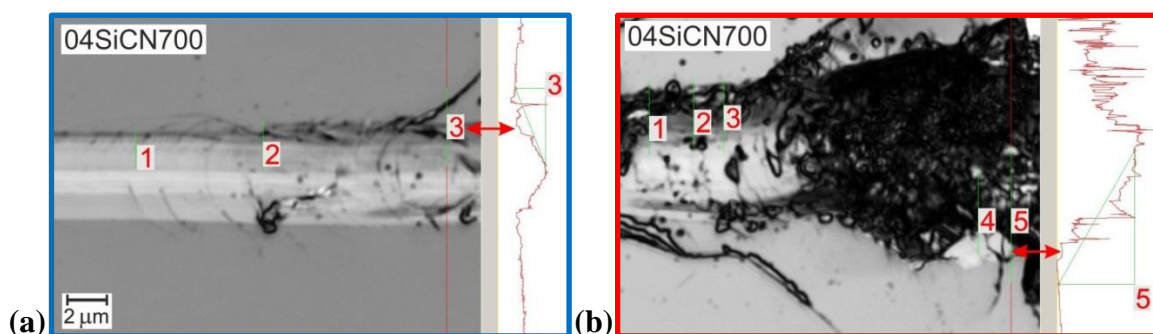
Vzorek **00SiC700** po žíhání na 700 °C vykazuje oproti originálně deponovanému **00SiC** zkřehnutí vrstvy (viz Obr.43) – výrazné kohezní praskliny ve vrstvě s počátkem v L_{C1} dosahují daleko za okraj vrypu v úhlu zhruba 45° vůči směru pohybu. Konečná delaminace vrstvy je při kritické zátěži L_{C2} výrazná, ačkoliv odhalený substrát dosahuje menší plochy než v případě originálního vzorku **00SiC**. Lze říci, že žíhání způsobilo jednoznačně nárůst křehkosti vrstvy.



Obr.43 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **00SiC700** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



Obr.44 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *04SiCN700* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

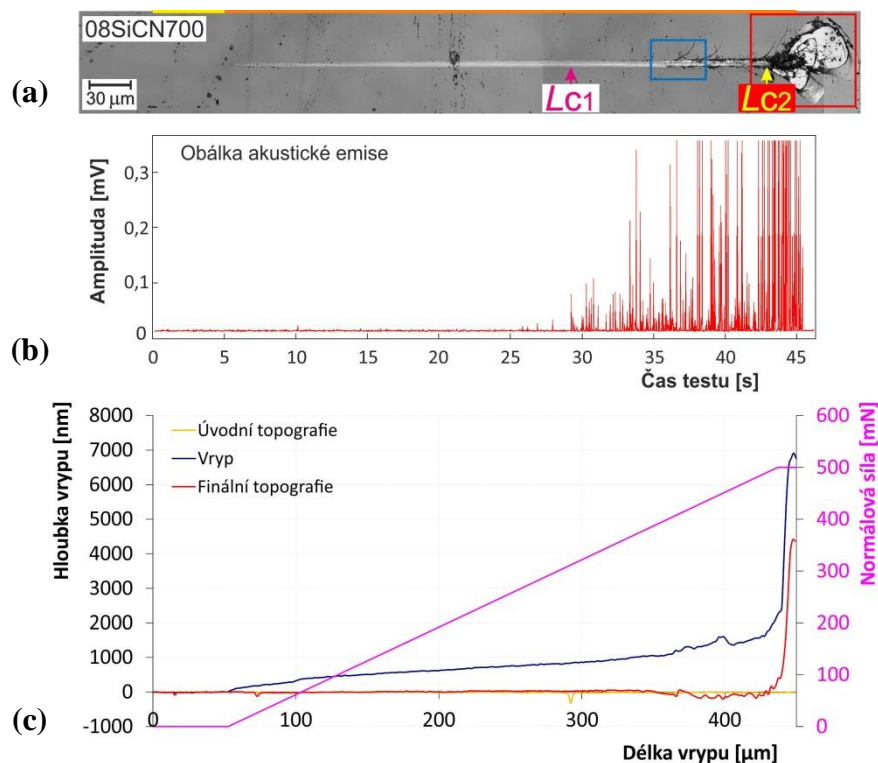


Obr.45 Detaily stejného vrypu vzorku *04SiCN700* s vyznačenými profily měření hloubky. (a) Modrý výřez oblasti počátku L_{C1} a (b) červená výseč oblasti úplného selhání vrstvy L_{C2} .

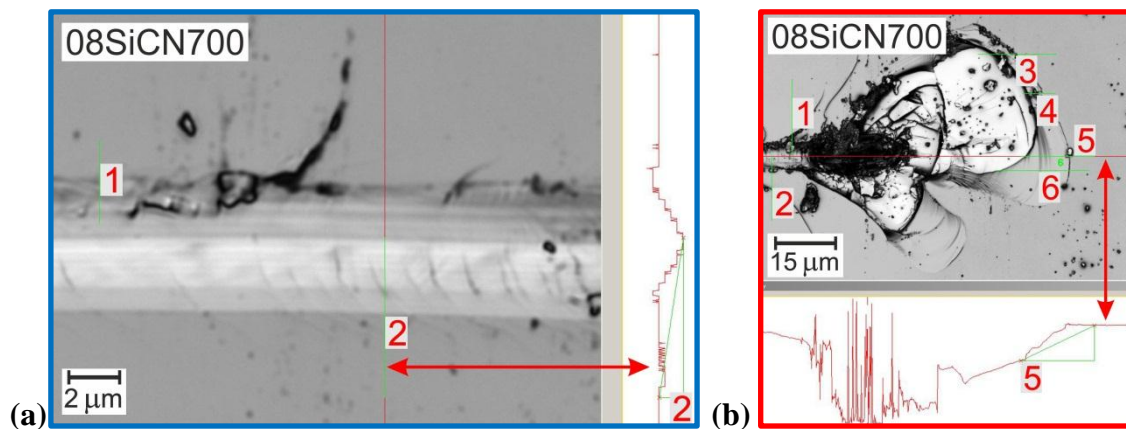
Následující vzorky se zvyšujícím obsahem dusíku vykazovaly co do prvotního selhání L_{C1} mnohem výraznější odolnost než vzorek *00SiC700*, což ukazuje pozitivní efekt dusíku na odolnost vrstev vystaveným vyšším teplotám. První z nich je vzorek *04SiCN700*, jehož počátečním typem selhání (L_{C1}) jsou méně výrazné praskliny na okraji vrypu, následované delaminací vrstvy při kritické zátěži L_{C2} (viz Obr.44). S pomocí detailnějšího zobrazení na Obr.45a lze odhalit, že při L_{C1} dochází ke vzniku malých půlkruhových tenzních prasklin za pohybujícím se hrotem, končících buď na okraji vrypu nebo procházející za něj ve formě výraznějších prasklin odchýlených 45° od směru pohybu hrotu. Z výrazného vzrůstu signálu akustických emisí (viz Obr.44b), který se zdá být příliš náhlý a silný na pouhé drobné tenzní praskliny, lze usoudit, že prvotní příčinou L_{C1} jsou jako v případě nežíhaných vrstev praskliny na rozhraní vrstva-substrát či v substrátu, které se pak šíří na povrch vrstvy. S využitím přesného 3D měření na konfokálním mikroskopu při větším zvětšení byly proměřeny profily vrypu,

což přináší doplňující informace pro analýzu. Pozornost se zaměřila na hloubku nejnižší části profilu oproti volnému povrchu, která se v případě modrého výřezu (viz Obr.45a) pohybovala kolem 0,3 μm . Profily 1, 2 a 3 v červeném výřezu (viz Obr.45b) s hloubkou 1 μm ukazují, že až později došlo k odlomení vrstvy. To potvrzují profily 4 a 5 s hloubkou kolem 3,7 μm .

Další vzorek **08SiCN700** má opět mírné posunutí kritické zátěže do vyšších hodnot oproti předchozímu vzorku. Počátek prvotního praskání vrstvy bylo obtížné odhalit pouze pomocí mikroskopického záznamu (viz Obr.46a), popř. bylo zcela nepozorovatelné v záznamu hloubky vrypu (viz Obr.46c). Velmi zde proto pomohl záznam akustické emise, odhalující velmi drobné praskání vrstvy nebo podložního substrátu (viz Obr.46b). Modrý výřez (viz Obr.47a) ukazuje v detailu oblast dále za kritickou zátěží L_{C1} , kde lze vidět dobře vyvinuté tahové praskliny z L_{C1} . Kontrolní hloubky profilů kolem 200 nm ukazují na 10% plastickou deformaci vrstvy v této oblasti. Druhý detail v červeném výřezu (viz Obr.47b) ukazuje závěrečnou oblast delaminace vrstvy. První dva profily s hloubkou do 1 μm ukazují přetrvávající vrstvy, která se pak odlomila v lasturovém tvaru. To potvrzují profily 3 – 6 s hloubkou 2,4 μm , což je více, než je tloušťka vrstvy.



Obr.46 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **08SiCN700** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

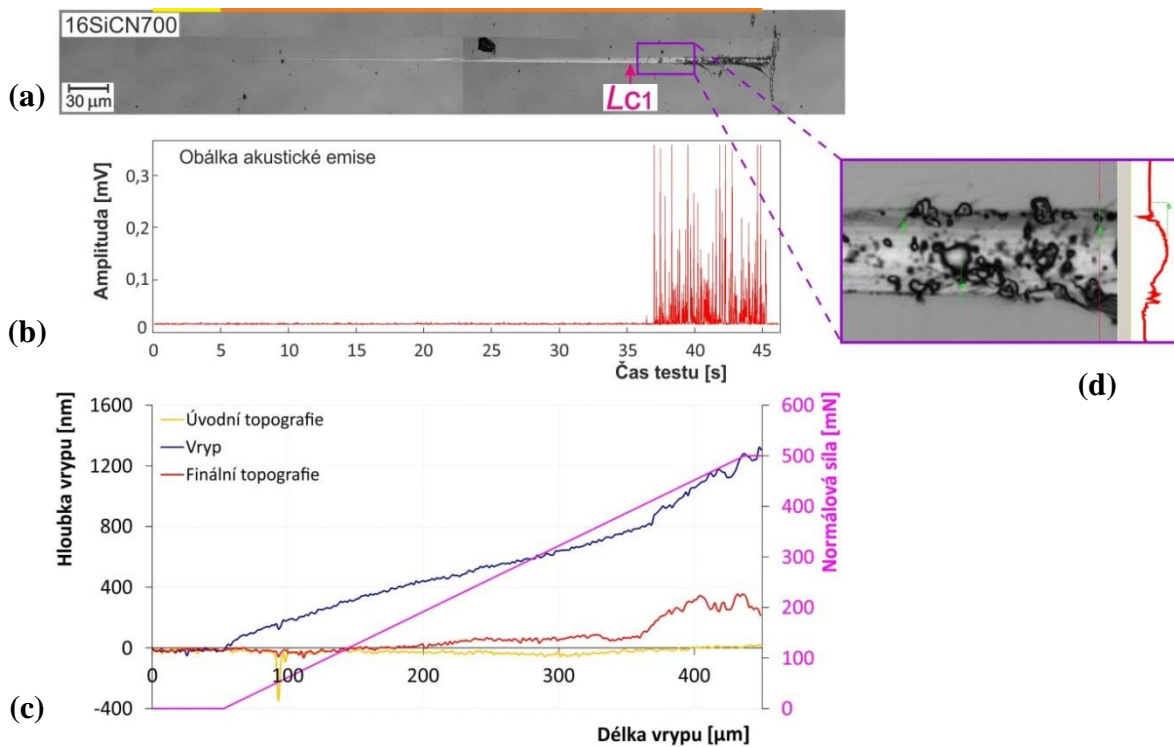


Obr.47 Detaily stejného vrypu vzorku *08SiCN700* s vyznačenými profily měření hloubky: (a) Modrý výřez oblasti výraznějšího praskání a (b) červený výřez závěrečné fáze vrypu.

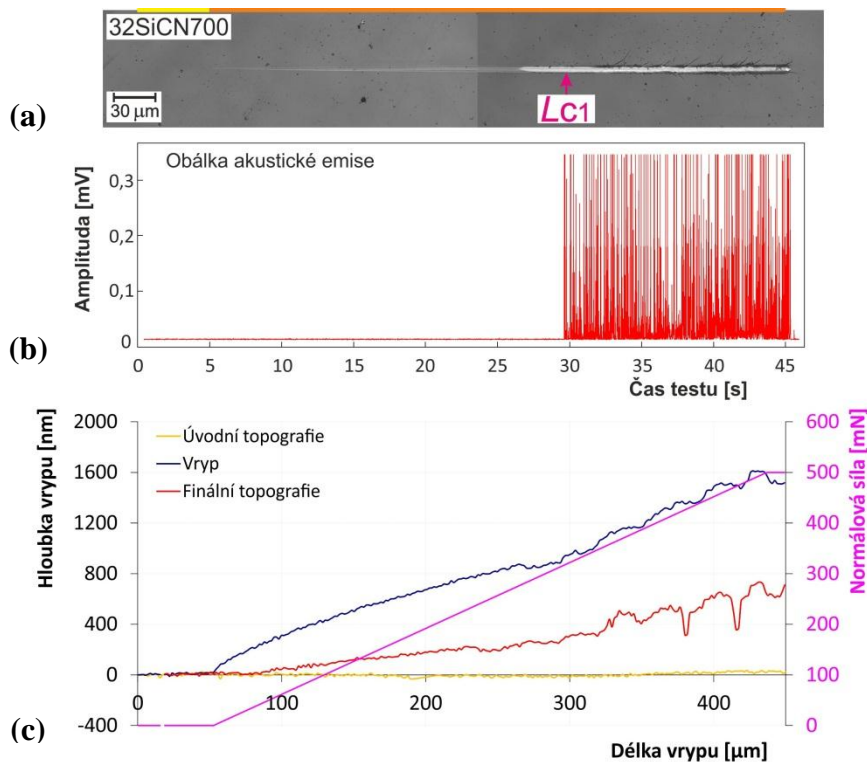
Následující vzorek *16SiCN700* vykazoval při scratch testu shodný trend zvýšené odolnosti s mírně posunutým počátkem praskání (L_{C1}), přičemž všechny tři analyzační metody se výborně shodovaly ve výsledku (viz vybraný vryp na Obr.48). Silný signál AE (viz Obr.48b) při nepříliš patrným prasklinám na povrchu vrstvy naznačuje, že by se opět mohlo jednat o tvorbu trhlin v substrátu či na jeho rozhraní s vrstvou. I tak vrstva vykazovala zvýšenou odolnost oproti předchozím s menším obsahem dusíku, jelikož v žádném z vrypů nenastala kompletní delaminace vrstvy (tudíž L_{C2} není určen).

Výsledky scratch testů na vzorku *32SiCN700* ukazují silný vzestup signálu AE, značící vznik povrchově nepozorovatelných prasklin na rozhraní vrstva-substrát či v substrátu pod stále ještě pevnou vrstvou (viz Obr.49b). Krátké 45° praskliny jsou o něco později patrné i z mikroskopického pozorování (viz Obr.49b). Hodně nápomocný je i záznam hloubky (viz Obr.49c), který se v tomto případě jeví podobně citlivě jako záznam AE.

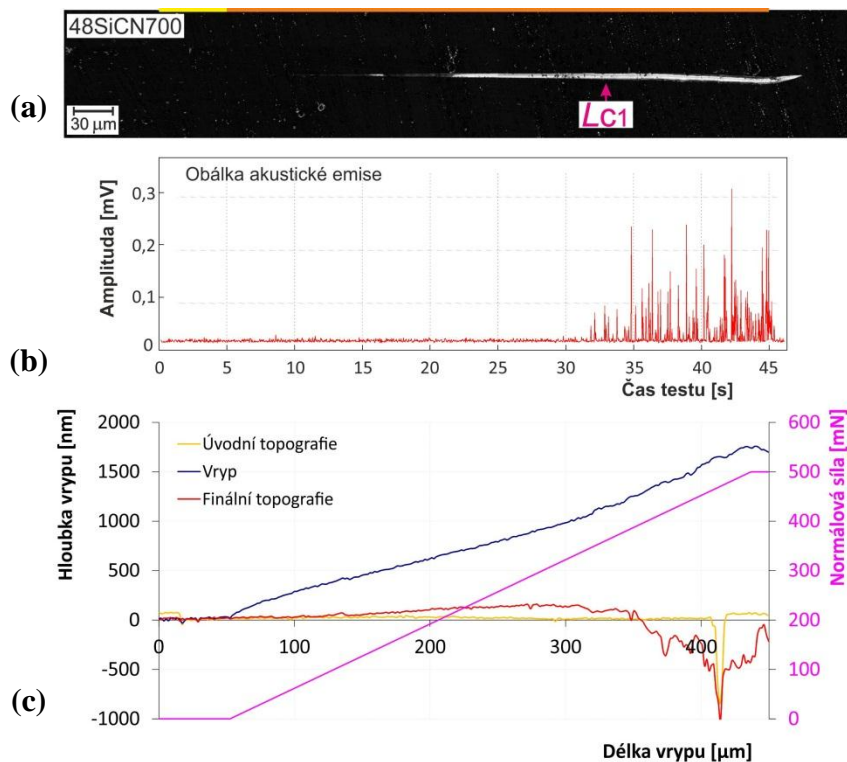
V porovnání s předchozími vzorky se vzorek *48SiCN700* s maximálním obsahem dusíku jevil poněkud odlišně. Temnější odstín na mikroskopickém záznamu na Obr.50a naznačuje výraznější oxidaci povrchu. Výsledný oxidační film zvyšuje odolnost vzorku, který tak oproti ostatním vykazoval jen mírné znaky poškození po scratch testu. Zjasnění uvnitř vrypu v mikroskopickém záznamu ukazuje setření tribofilmu, avšak prvotní praskání *48SiCN700* vrstvy nastává až později, jak je patrné hlavně ze záznamu akustických emisí Obr.50b a záznamu změny hloubky Obr.50c. Bližší pohled na druhý zmíněný ukazuje zajímavý výsledek v podobě negativního přírůstku hloubky finální topografie (červený průběh), značící pravděpodobně mírné vyboulení vrstvy nebo nahrnutí zbytků oxidačního filmu pod hrotem. Jelikož z mikroskopického záznamu Obr.50a není patrné žádné další výraznější selhání vrstvy, lze ji považovat za velmi kvalitní a tribologicky odolnou i po vystavení teplotě 700 °C.



Obr.48 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *16SiCN700* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu. Zvýrazněn je detail vrypu (d) s profilovým řezem (hloubky jdou od 330 nm do 420 nm).

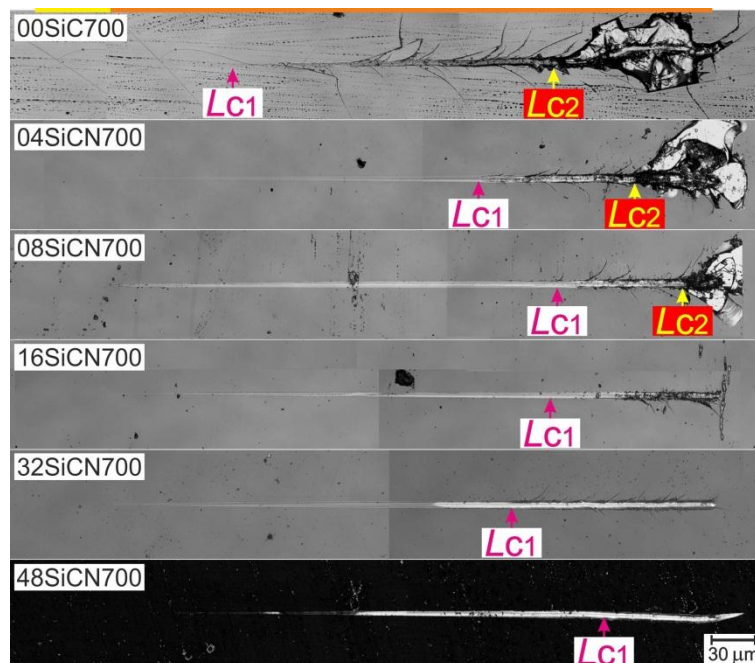


Obr.49 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *32SiCN700* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



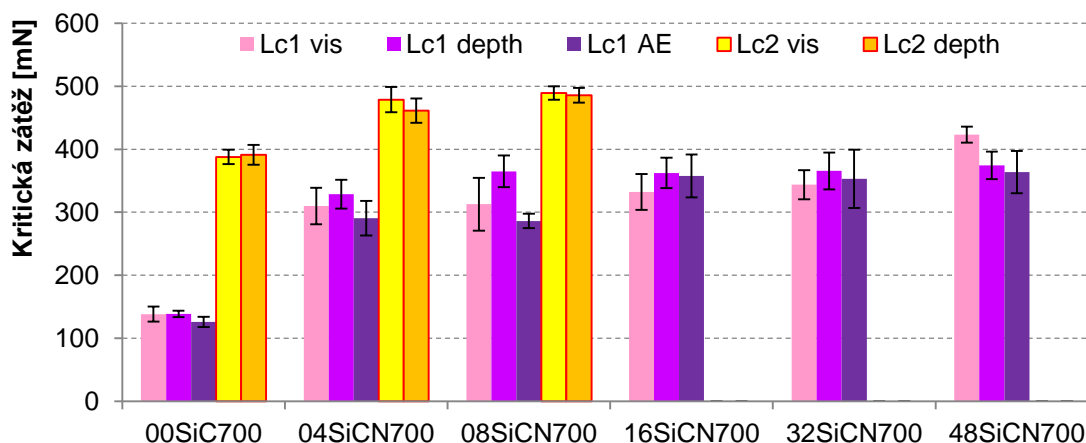
Obr.50 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **48SiCN700** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

Konečné porovnání mikroskopických záznamů vybraných reprezentativních vrypů na všech vzorcích lze vidět na Obr.51 v intenzitním módu laserového konfokálního mikroskopu LEXT.



Obr.51 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů testované sady vzorků žíhaných při 700°C intenzitním módu.

Souhrn kompletních výsledků progresivních vrypových zkoušek ve formě průměrných hodnot kritických zátěží je uveden v grafu na Obr.52. U obou kritických zátěží jsou odlišeny metody, kterými byly odečteny.



Obr.52 Souhrn výsledků progresivních scratch testů na sadě vzorků žíhaných při 700 °C na vzduchu. Prvotní praskliny v systému vrstva-substrát L_{C1} jsou značeny fialově a finální delaminace vrstvy L_{C2} žlutě. Dolními indexy „vis, depth a AE“ jsou odlišeny evaluační metody mikroskopického záznamu, hloubky vrypu, resp. akustických emisí.

Ze shrnujícího Obr.51 a grafu Obr.52 je patrné, že zdaleka nejmenší kritické zátěže má v porovnání s ostatními první vzorek **00SiC700**. Žihání na 700 °C vedlo pro SiC vzorky k výraznému snížení lomové houževnatosti, tj. vzrostla „křehkost“ vrstvy. To je patrné z velmi výrazných prasklin už od L_{C1} . Navíc docházelo ke vzniku „téměř nekonečných prasklin“, které se po jejich iniciaci šířily dále skrze povrch až do překřížení.

Následující dva vzorky s vyšším obsahem dusíku **04SiCN700** a **08SiCN700** již měly výrazně lepší výsledky se skokově vyššími hodnotami L_{C1} a L_{C2} . Praskliny při L_{C1} již byly prostorově omezené, což značilo zvýšenou lomovou houževnatost oproti **00SiC700**. Při L_{C2} došlo k odhalení substrátu po delaminaci vrstev o zhruba stejném rozsahu jako u **00SiC700**, ačkoliv hodnoty kritických zátěží byly výrazně vyšší.

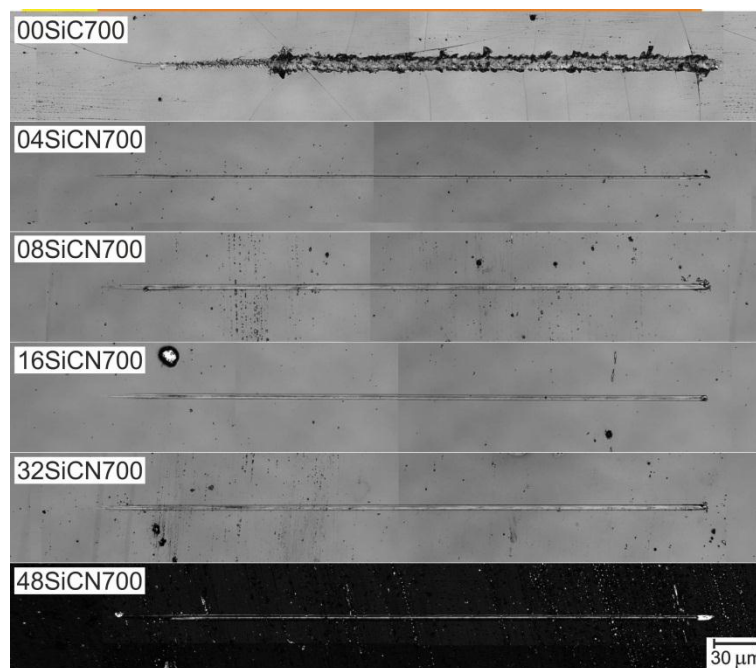
U vzorku **16SiCN700** byl trend zlepšování odolnosti se zvyšujícím se obsahem N potvrzen, kdy k delaminaci vrstev vůbec nedošlo a kritická zátěž pro vznik prvotních prasklin L_{C1} byla posunuta do vyšších hodnot. Výsledky na vzorku **32SiCN700** ukazují podobné hodnoty kritických zátěží a překvapivě výraznější praskání na konci vrypů, které však není skrze tloušťku vrstvy.

Nejllepších výsledků bylo dosaženo u vrstvy **48SiCN700**, kde byly detekovány jen velmi malé praskliny na okrajích vrypu (L_{C1}). Odolnost vrstvy významně podpořil tribofilm z SiO_x . Ten se projevil vizuálním efektem ztmavnutím povrchu vrstvy a jeho setření lze vidět na Obr.50. K dalšímu poškození vrstvy vedoucí k delaminaci vrstvy při scratch testu nedošlo.

Z pohledu procentního poměru byla delaminace vrstvy (L_{C2}) detekována ve 100 % vrypů u vzorku **00SiC700**. U dalších vzorků **04SiCN700**, **08SiCN700** nastala delaminace vrstvy v 75 % případech ze všech pozorovaných vrypů.

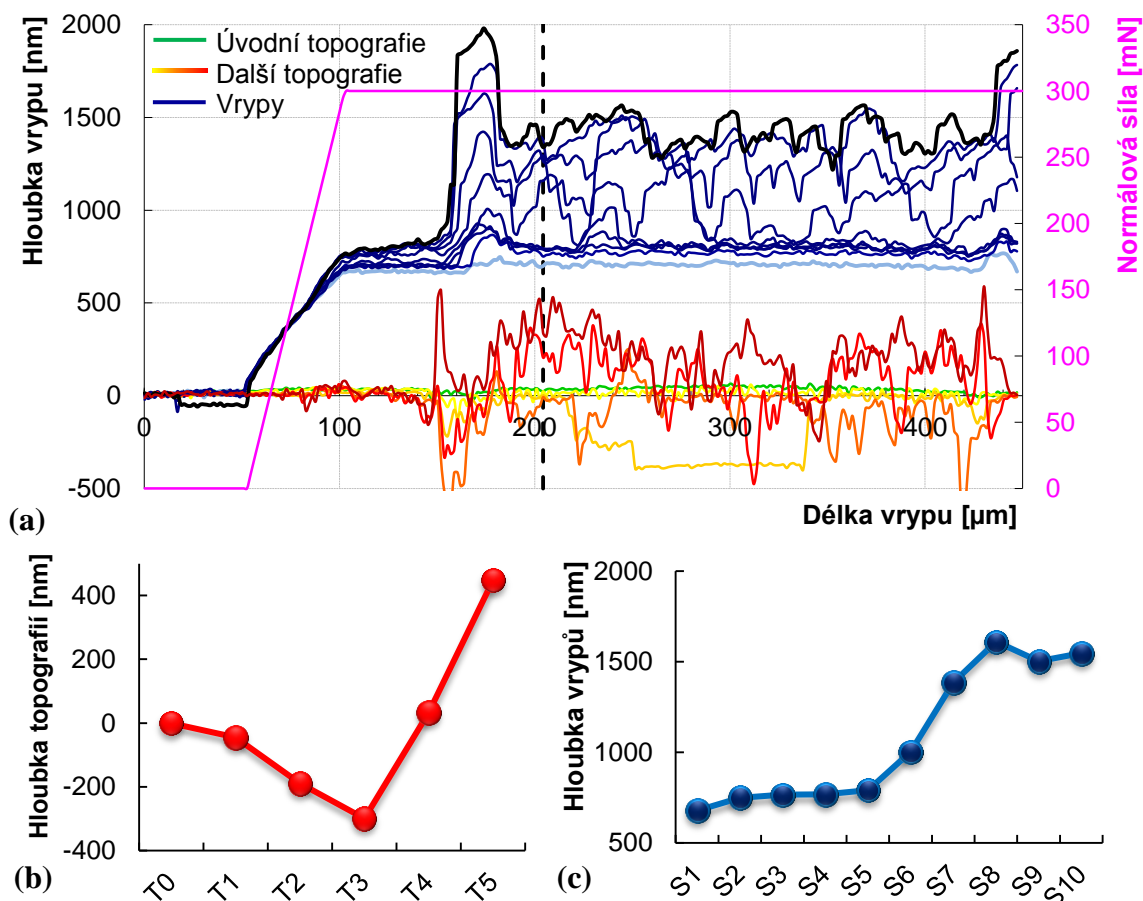
Výsledky MPWR

Reziduální vrypy po vícepřejezdové zkoušce opotřebení na sadě vzorků SiCN vrstev se zvyšující se koncentrací dusíku, žíhaných na 700°C na vzduchu, jsou uvedeny na Obr.53. Je patrné, že kromě prvního vzorku vydržely všechny ostatní vrstvy bez kritického poškození a pozorovatelná je jen plastická deformace reziduálního vrypu. Oproti tomu u prvního vzorku **00SiC700** lze vidět výrazné popraskání vrstvy, ačkoliv nedošlo k její delaminaci – to je patrné z porovnání s mikroskopickým záznamem na Obr.43, kde lze vidět výrazně odlišný odstín odhaleného substrátu. Toto zjištění je navíc upřesněno následnou analýzou záznamů změny hloubky Obr.54.



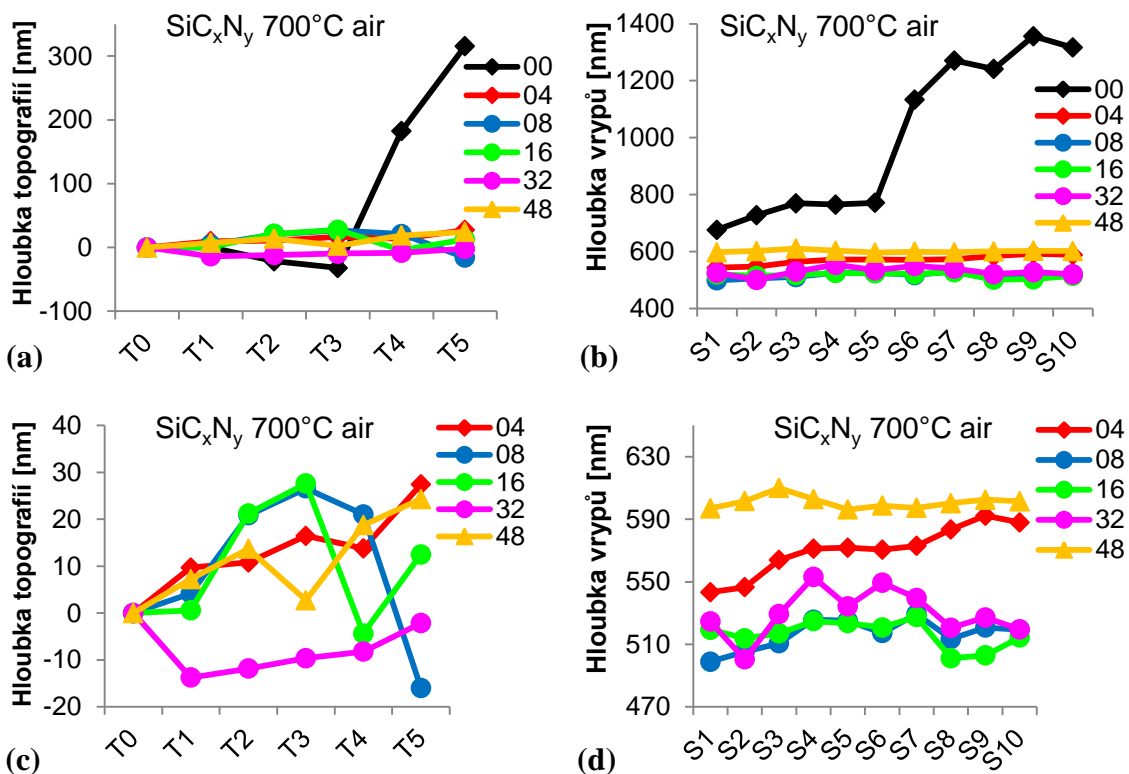
Obr.53 Mikroskopické záznamy vybraných reziduálních vrypů po MPWR testech.

Hodnotnější informace o průběhu vícepřejezdového testu podávají záznamy změny hloubky vrypů. Postupná degradace vzorku **00SiC700** je patrná z průběhů na Obr.54a. Modré průběhy označující zátěžné vrypy ukazují, že ještě u *čtvrtého* až *pátého* docházelo pouze k plastické deformaci. U *šestého* pak skokově vzrostla hloubka průniku hrotu do vrstvy a tato hloubka dále narůstala. Průměrně je rozdíl v hloubce průniku mezi prvním zátěžným vrypem (S1) a posledním (S10) 1,5 μm (výjimkou je pouze úplný začátek zatížené části vrypu, kde je deformační pík až do 2,5 μm). Názorně je vývoj přírůstků hloubek ukázán na Obr.54c. Nicméně, jak už bylo naznačeno při analýze mikroskopického záznamu reziduálního vrypu, nedošlo i přes výrazné poškození vrstvy k její delaminaci. Z přírůstků hloubek reziduálního vrypu Obr.54c i ze samotných křivek Obr.54a je patrné, že hloubka spíše kulminuje kolem hodnot ± 400 nm, což není srovnatelné s tloušťkou vrstvy kolem 2,2 μm. Lze tedy říci, že i přes výraznou elasticko-plastickou deformaci vrstvy (ze zátěžných vrypů) padá na trvalou plastickou deformaci v ojedinělých případech vrypu jen nejvýše třetina.



Obr.54 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení na vzorku *00SiC700*. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod dráhy vrypu, kde je sledován (b) vývoj hloubky následných topografií a (c) vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.

Vícepřejezdové testy opotřebení byly provedeny i na ostatních vzorcích, nicméně došlo pouze k plastické deformaci vrstvy bez jejího popraskání. Názorně to lze vidět na souhrnném porovnání přírůstků hloubek reziduálních vrypů při topografických přejezdech Obr.55a i zátěžných vrypů Obr.55b. Z grafů výrazně vystupují výsledky na vzorku *00SiC700* a jeho skokové změny hloubek vlivem výrazné plastické deformace podpořené praskáním vrstvy. Jelikož tento vzorek v grafech smazává rozdíly mezi ostatními hloubkami, je výhodné se podívat na ostatní výsledky ve větším přiblížení. To je ukázáno na Obr.55c a Obr.55d. Z přírůstků hloubky u zátěžných vrypů Obr.55d lze vidět největší elasticko-plastickou deformaci u vzorku *48SiCN700* s nejvyšším obsahem dusíku. Z grafu přírůstků reziduálních hloubek (viz Obr.55d) ale výsledky vzorku *48SiCN700* nijak nevystupují a kulminují mezi -10 nm a +20 nm. Vezmeme-li v úvahu mikroskopický záznam reziduálního vrypu na tomto vzorku (viz Obr.53), lze usoudit, že kulminaci hloubek způsobil ořez tribofilmu SiO_x z povrchu a ulpění jeho zbytků ve stopě vrypu. Ty byly následně smeteny, což však nikterak neprohloubilo celkovou plastickou deformaci vrstvy. Velké procento dusíku ve vrstvě *48SiCN700* tedy má za následek dosažení nejvyšší elastické deformace v porovnání s ostatními vzorky (pochopitelně vyjma vzorku *00SiC700*), která však při svém rozsahu neiniciovala jakékoliv trvalé poškození vzorku, čímž se kvalita této vrstvy řadí vysoko.



Obr.55 Porovnání vývoju hloubky testů opotřebení sady měřených vzorků vrstev žíhaných při 700°C na vzduchu pro (a) následné topografické přejezdy a (b) následné zátěžné vrypy. Vzhledem k výrazným přírůstkům u vrstvy 00SiC700 jsou ještě zobrazeny výsledky ostatních vrstev bez ní v detailech (c) a (d).

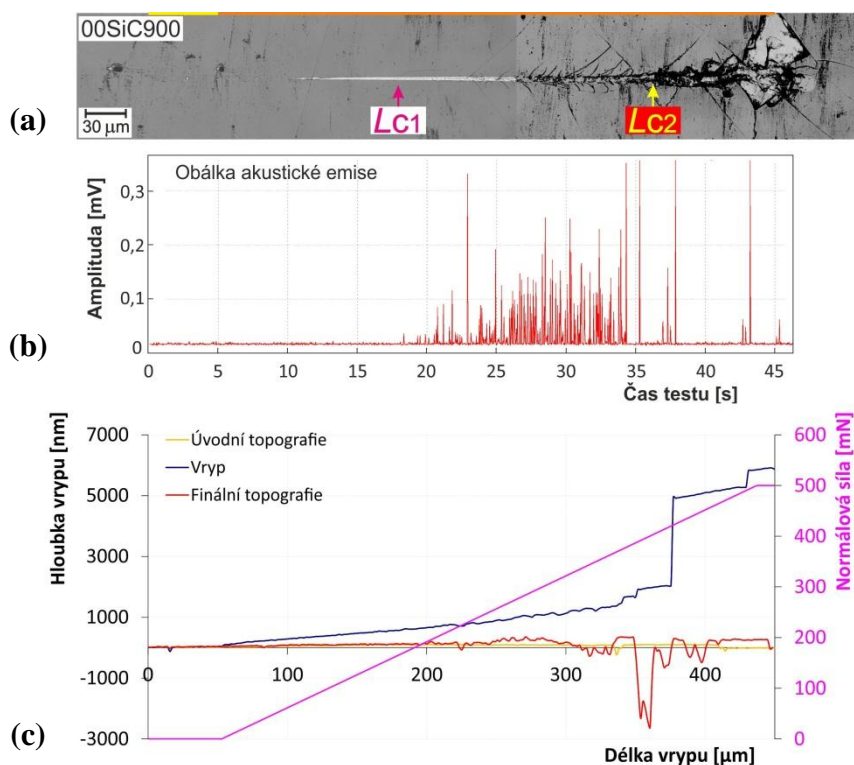
6.4.3. Vzorky žíhané 900° C ve vzduchu

Další skupinou měřených vzorků jsou vrstvy shodného chemického složení jako v předchozích případech, žíhané za vyšší teploty 900 °C opět na vzduchu. Provedená sada testů odpovídala předchozím případům. Vzorky jsou opět podle obsahu dusíku označeny popořadě 00SiC900, 04SiCN900, 08SiCN900, 16SiCN900, 32SiCN900, 48SiCN900. Tyto vzorky navíc byly prozkoumány v příčných řezech metodou FIB (viz kapitola 6.5.).

Výsledky scratch testu s postupným zatěžováním

Vzorek 00SiC900 bez dusíku ve struktuře vykazuje vlivem žíhání zhoršení odolnosti proti vrypovému namáhání. Z mikroskopického záznamu reziduálního vrypu (viz Obr.56a) lze vidět prvotní zesvětlení na počátku stopy způsobené setřením oxidačního filmu, která se u všech vrstev při žíhání vytvářela. Prvotní kritická zátěž L_{C1} odpovídá prvotnímu signálu v záznamu akustických emisí, jehož amplituda začala narůstat spíše postupně (viz Obr.56b). Na mikroskopickém záznamu při vyšším zvětšení (není zde ukázán) byla v této oblasti pozorována osamocená prasklina. Další výskyt prasklin s téměř neomezeným rozsahem, jejichž šíření se zastavilo až o další vryp či prasklinu, se objevuje až kolem 250. mikrometru vrypu. Potvrzuje se tak zjištění předchozí žíhací teploty o zvýšení křehkosti vrstvy (= poklesu lomové houževnatosti). Ze záznamu změny hloubky vrypu (viz Obr.56b) je patrná až oblast větších opakujících se prasklin, nikoliv prvotní praskání. Praskliny se v další části vrypu zhušťují, roste i hloubka

vrypu, až v bodě L_{C2} dojde ke kritickému odlomení vrstvy, které je dobře patrné z mikroskopického záznamu i záznamu změny hloubky. Zajímavý je pohled na záznam akustických emisí, kde v bodě L_{C2} dochází k útlumu signálu. To je způsobeno tím, že při dolomení vrstvy došlo k jednorázovému uvolnění superponované energie a dále už vryp probíhá pouze v křemíkovém substrátu, který místy praská.



Obr.56 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **00SiC900** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

Další vzorek **04SiCN900** s minimálním obsahem dusíku již na první pohled vykazuje méně výrazné poškození vrstvy při scratch testu než předchozí vzorek **00SiC900**. Na mikroskopickém záznamu reziduálního vrypu (viz Obr.57a) jde vidět hladký vryp, kde je již zpočátku setřen oxidační film SiO_x . Až daleko za polovinou vrypu se objevují drobné praskliny na okrajích vrypu vycházející pod úhlem 45° vůči směru trajektorie hrotu. Nicméně již předtím je detekován náhlý a výrazný vzestup signálu akustické emise (viz Obr.57b), který je pravděpodobně způsoben praskáním podložního substrátu (označen jako L_{C1}). Ze záznamu změny hloubky vrypu (viz Obr.57c) lze ne-zcela prokazatelně tento bod taktéž určit jako velmi drobné zdrsnění v zátěžné křivce (modrá) a finální topografii (červená). Toto jen dokazuje sílu detekční techniky akustických emisí, která daný bod určila bezpečně jako první. Zhruba v poslední pětině trasy vrypu pak nastává kompletní delaminace vrstvy L_{C2} dobře pozorovatelná z mikroskopického záznamu i změny hloubky.

Vzorek **08SiCN900** se zvýšeným obsahem dusíku vykazoval shodný typ odezvy na vrypové namáhání jako předchozí vzorek – prvotní velmi silný signál akustických emisí naznačuje v bodě L_{C1} iniciaci prasklin v substrátu či na rozhraní vrstva-substrát (viz Obr.58b). Tomu odpovídá zhruba oblast iniciace prasklin na okraji vrypu pozorovatelná

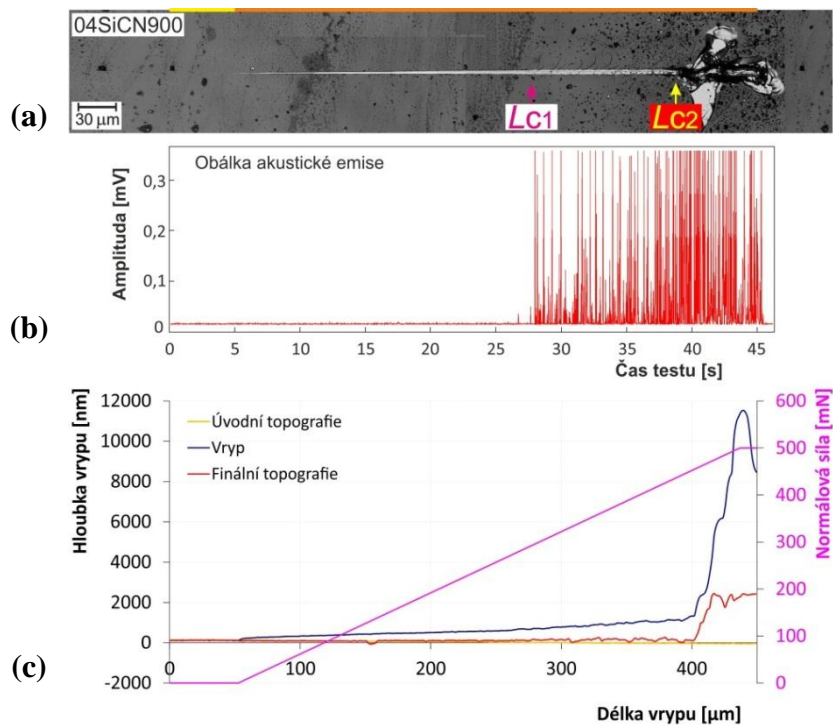
v mikroskopickém záznamu (viz Obr.58a). Z něj je patrná též oblast seškrábnutí oxidačního filmu mezi 50. – 100. mikrometrem dráhy. A pak až závěrečné odlomení části vrstvy na úplném konci dráhy. Ačkoliv se toto odlomení zdá výrazné, nedosahuje skrze kompletní tloušťku vrstvy. Z měření hloubky pomocí většího zvětšení konfokálního mikroskopu (není zde uvedeno) a též záznamu změny hloubky vrypu (Obr.58c) vychází, že došlo pouze k lasturovému odštěpení části vrstvy s rozsahem maximálně do poloviny její tloušťky. Navíc tento mód selhání nebyl plně opakovatelný – v dalším vrypu je toto praskání mnohem méně patrné a ve zbylých dvou vrypech není pozorovatelné vůbec. Proto u této vrstvy není L_{C2} určena. Nalezení počátku praskání vrstvy (L_{C1}) je však s pomocí všech tří metod jednoznačné.

Odolnost vzorku **16SiCN900** vůči vrypovému namáhání byla znatelně vyšší než u předchozích vzorků, když u žádného z vrypů nebylo pozorováno výrazné poškození vedoucí k delaminaci vrstvy. Mód prvotního selhání L_{C1} je stejně jako v předchozích případech nejspíše detekovatelný ze záznamu akustických emisí (viz Obr.59b), kde nastává náhlý vzrůst signálu o maximální intenzitě pravděpodobně způsobený praskáním substrátu nebo na jeho rozhraní s vrstvou. Na záznamu změny hloubky vrypu (viz Obr.59c) lze tento bod nalézt drobným poskočením v zátěžné křivce (modrá), přičemž z křivky finální topografie lze vidět už proškrábnutí SiO_x filmu na zoxidovaném povrchu. Z mikroskopického záznamu (viz Obr.59a) je počátek praskání L_{C1} už hůře detekovatelný, patrné je až pozdější praskání v poslední čtvrtině vrypu. Pro zajímavost je tedy několik oblastí vrypu prozkoumáno ještě při větším zvětšení i s měřením profilů, aby bylo zřejmé, že nedošlo k proškrábnutí vrstvy. Hloubky profilů vrypů dosahují v modrém výřezu (viz Obr.60a) hodnot 60 nm a v červeném výřezu (viz Obr.60b) kolem 600 nm, což jsou hodnoty potvrzující, že nedošlo k proškrábnutí nebo odlomení pře 2 μm tlusté vrstvy. Další oblast (zelený výřez) pak byla zobrazena pomocí módu sekundárních elektronů elektronového mikroskopu (Obr.60c). Detailní pohledy postupně ukazují oblast proškrábnutí oxidačního filmu, oblast výraznějších prasklin na okraji vrypu či podobné události na konci vrypu.

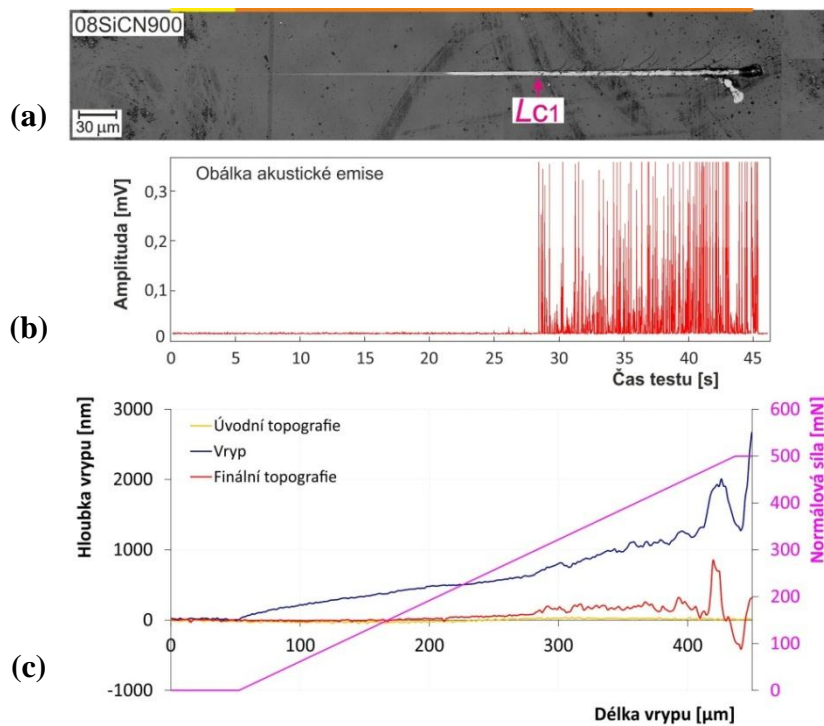
Podobně jako v předchozím případě vypadaly výsledky u vrstvy **32SiCN900** – od počátku vrypu došlo k setření oxidačního filmu, dále se jen zvětšovala hloubka vrypu. Po polovině vrypu nastalo prvotní kritické selhání L_{C1} , patrné hlavně ze signálu akustických emisí na Obr.61b, ale též z malého píku v záznamu změny hloubky vrypu na Obr.61c. Mikroskopický záznam (viz Obr.61a) při daném zvětšení příliš informací neukazuje, což připadá i na fakt, že vrstva od L_{C1} praskala pouze velmi mírně. Až detail konce vrypu při vyšším zvětšení ukazuje drobné praskliny na okraji vrypu, což byl také jediný mikroskopicky pozorovaný typ prasklin (červený výřez, v Obr.61d). Vrstva se tedy z pohledu vrypové odolnosti jeví velmi kvalitně.

Poslední vrstvou z této měřené sady byl vzorek **48SiCN900** s nejvyšším obsahem dusíku ve struktuře. Odstín vrstvy v mikroskopickém záznamu (viz Obr.62a) naznačuje, že stejně jako při žihání na menší teplotu 700 °C, došlo u žihání při 900°C k vzniku výrazného oxidačního filmu SiO_x . Ten působí jako tribofilm zlepšující odolnost vrstvy, což je v souladu s pozorováním u předchozích vrstev, avšak zde je to nejvýraznější. Prvotní selhání L_{C1} tak nastalo až hluboko v poslední třetině délky vrypu, přičemž je detekováno primárně ze záznamu akustických emisí, který však tentokrát nemá tak

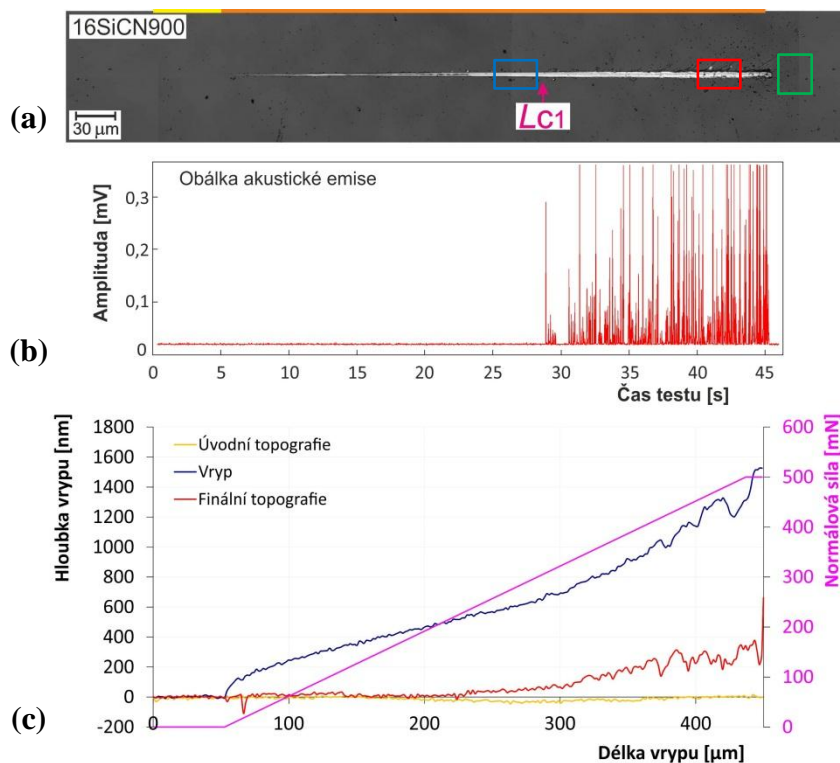
výraznou amplitudu (viz Obr.62b), a druhotně i změnou směrnice křivky finální topografie v záznamu změny hloubky vrypu (viz Obr.62c). Z mikroskopického záznamu na Obr.62a lze s větší dávkou jistoty spatřit až pozdější seskupení prasklin na okraji vrypu. Pro zajímavost byla oblast těchto prasklin ještě zobrazena v detailech většího zvětšení konfokálního mikroskopu i s využitím elektronového mikroskopu (viz Obr.63a, resp. Obr.63b). I zde jde vidět, že vrstva nepraská nijak rozsáhle a proto ji lze považovat za velmi odolnou.



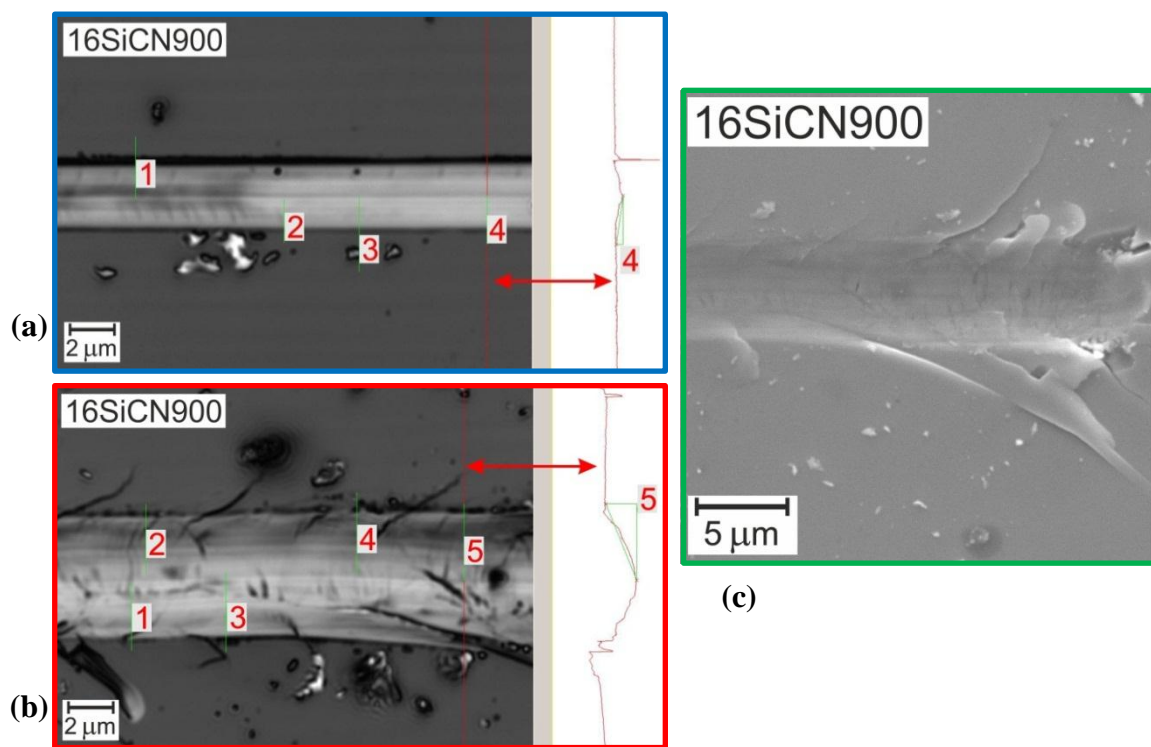
Obr.57 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **04SiCN900** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



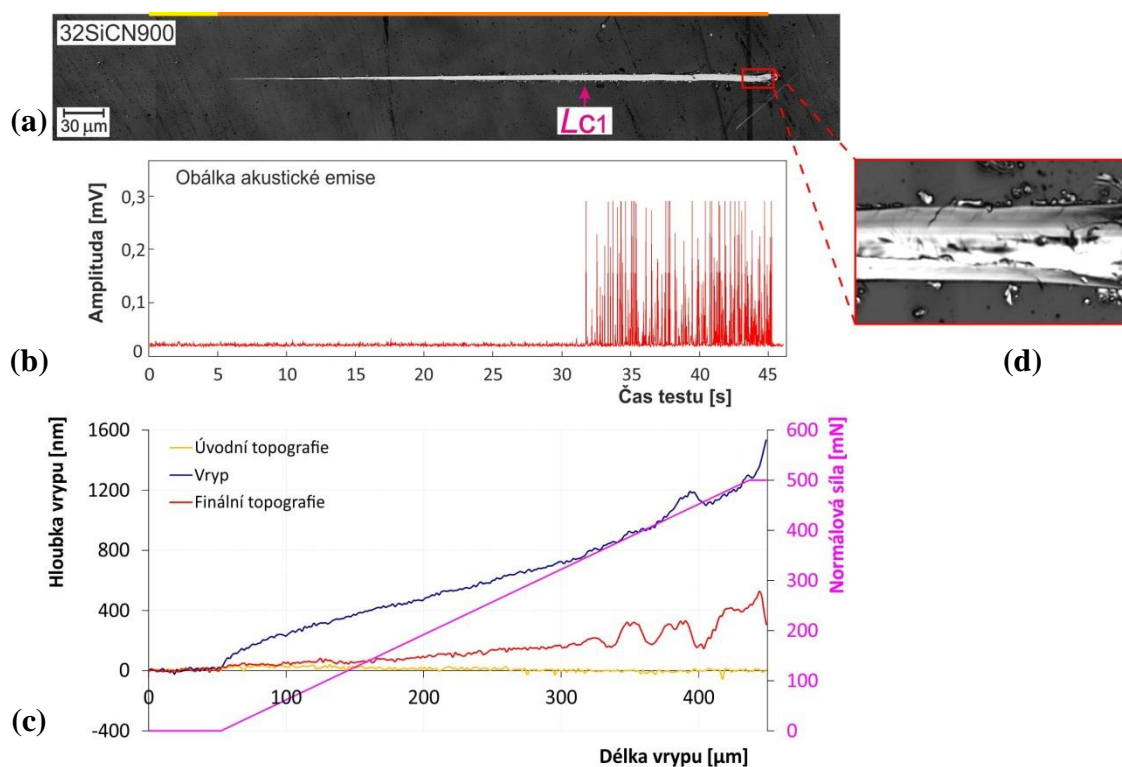
Obr.58 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *08SiCN900* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



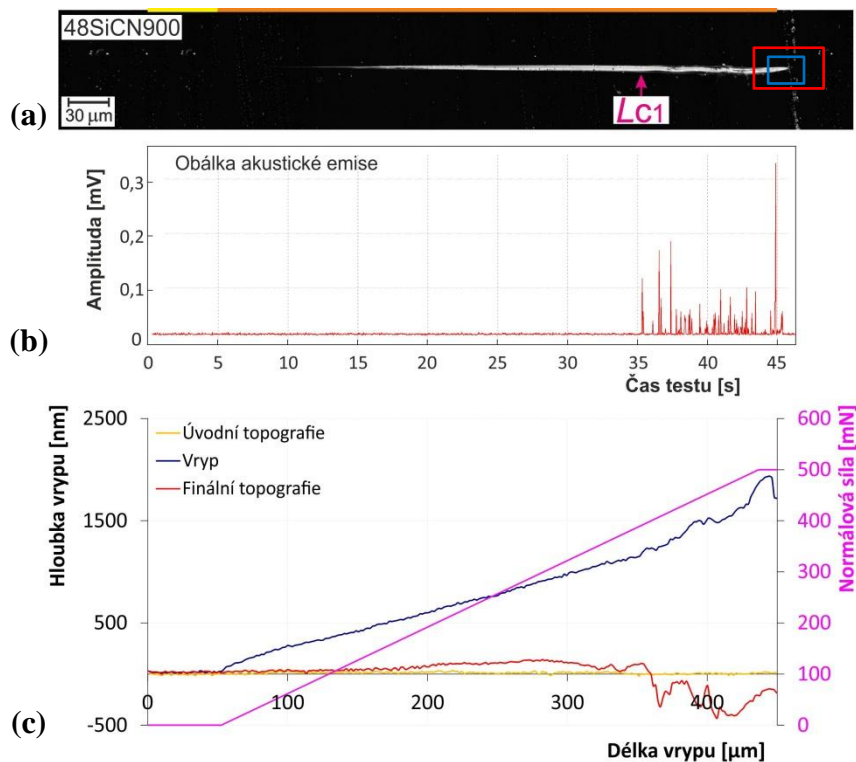
Obr.59 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *16SiCN900* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



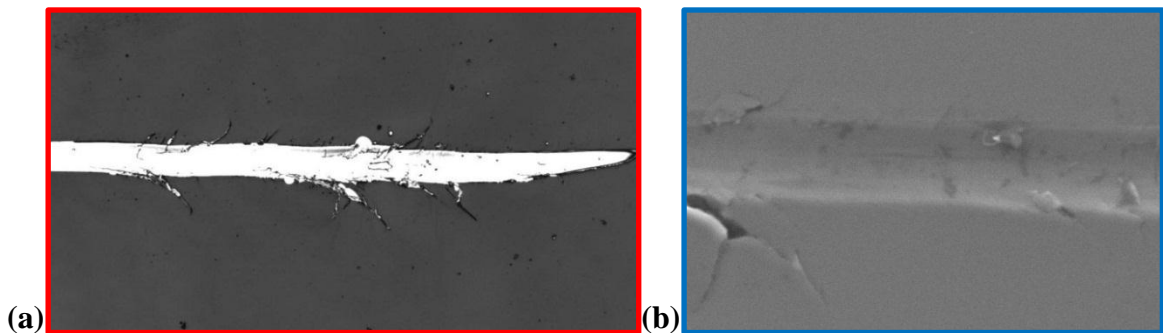
Obr.60 Detaily stejného vrypu vzorku *16SiCN900* s vyznačenými profily měření hloubky pro (a) modrý výřez značící stržení oxidačního filmu a (b) červený výřez výraznějšího praskání na okraji vrypu. Navíc je uvedena detail (c) zeleného výřezu, získaný pomocí elektronového mikroskopu.



Obr.61 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *32SiCN900* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu. Oblast konce vrypu je zobrazena i ve větším zvětšení v detailu (d).

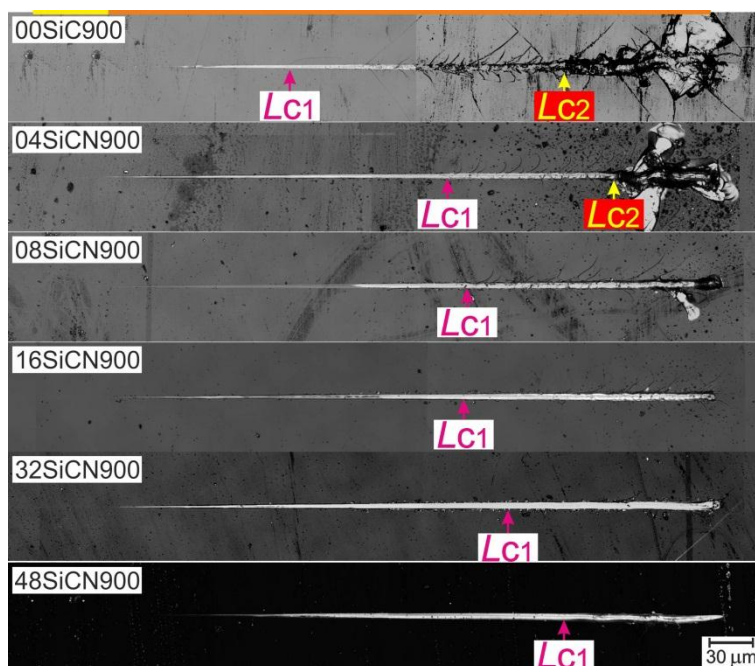


Obr.62 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *48SiCN900* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



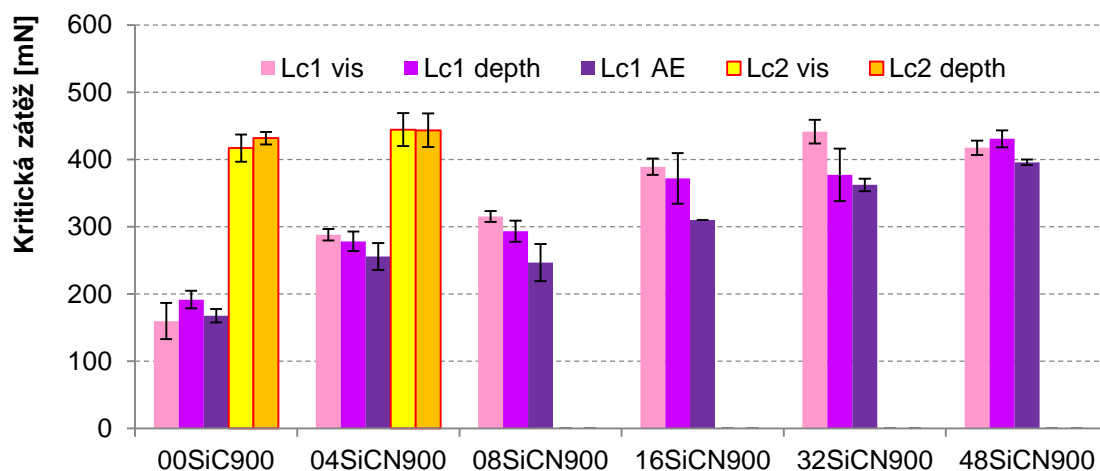
Obr.63 Detaily stejného vrypu vzorku *48SiCN900* pro (a) červený výřez oblasti konce vrypu a (b) modrý výřez stejné oblasti s použitím elektronového mikroskopu.

Konečné porovnání mikroskopických záznamů vybraných reprezentativních vrypů na všech vzorcích lze vidět na Obr.64 v zobrazení pomocí laserového konfokálního mikroskopu LEXT. Toto porovnání reprezentuje vždy jen jeden vryp u každého ze vzorků a proto je směrodatnější pohled na průměrné výsledky kritických zátěží (viz Obr.65).



Obr.64 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů testované sady vzorků žíhaných při 900 °C na vzduchu.

Souhrn kompletních výsledků progresivních vrypových zkoušek ve formě průměrných hodnot kritických zátěží, odlišených popisky podle evaluační metody, je uveden v grafu na Obr.65.



Obr.65 Souhrn výsledků progresivních scratch testů na sadě vzorků žíhaných při 900 °C na vzduchu. Prvotní praskliny v systému vrstva-substrát L_{C1} jsou značeny fialově a finální delaminace vrstvy L_{C2} žlutě. Dolními indexy „vis, depth a AE“ jsou odlišeny evaluační metody mikroskopického záznamu, hloubky vrypu, resp. akustických emisí.

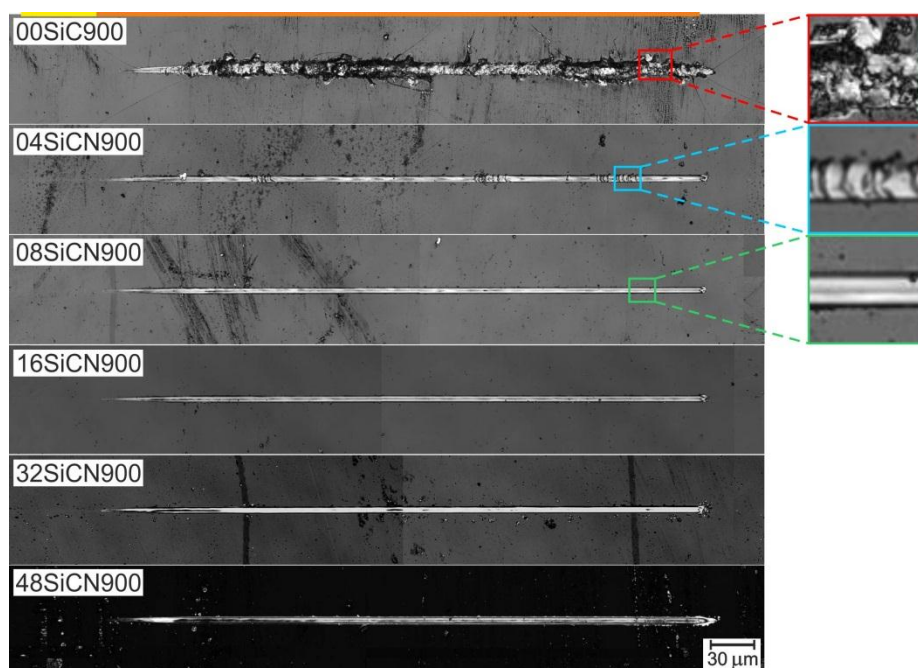
Ze shrnutí mikroskopických záznamů reziduálních vrypů (Obr.64) a grafu průměrných kritických zátěží (Obr.65) je patrný výrazný trend zvyšující se odolnosti vrstev s rostoucím poměrem dusíku ve své struktuře. Vzorek bez dusíku **00SiC900** je po žíhání na 900°C velmi křehký, což dokazují jak výrazné praskliny v mikroskopickém záznamu, tak nejmenší průměrná velikost obou kritických zátěží L_{C1} a L_{C2} . Oba dva typy selhání jsou detekovány i u dalšího vzorku **04SiC900**, avšak hodnoty L_{C1} a L_{C2} jsou již vyšší. Pozorovatelné praskliny na okraji vrypu ještě usvědčují z křehkosti i

následný vzorek **08SiCN900**, nicméně částečný lasturový lom jen v jediném vrypu (ze čtyř) již nebyl posouzen jako delaminace vrstvy L_{C2} . U dalších tří vrstev **16SiCN900**, **32SiCN900** a **48SiCN900** již docházelo pouze k malým prasklinám na okraji vrypu odpovídající prvotní kritické zátěži L_{C1} . Je třeba podotknout, že u všech vzorků bylo L_{C1} určeno hlavně ze záznamu akustických emisí a má původ nejpravděpodobněji v iniciaci prasklin v rozhraní vrstva-substrát či v samotném substrátu pod stále ještě držící vrstvou. Průměrné hodnoty této kritické zátěže rostly s koncentrací dusíku ve vzorku až k nejvyšším hodnotám u **48SiCN900**.

Co do procentního zastoupení opakovatelnosti selhání byla delaminace vrstvy (L_{C2}) detekována ve 100 % vrypů u obou vzorků **00SiCN900** a **04SiCN900**. Naopak částečné lasturové štěpení vrstvy ve vzorku **04SiCN900** nastalo jen v 50% vrypů.

Výsledky MPWR

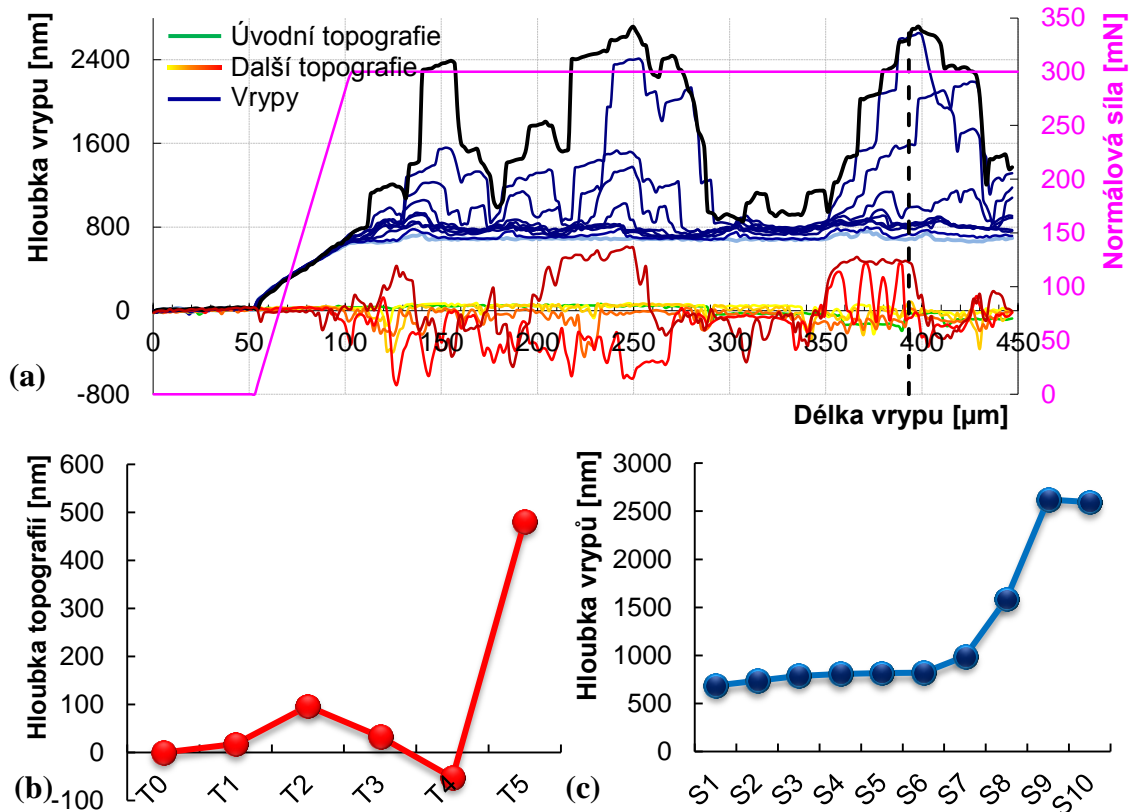
Výsledky vícepřejezdové zkoušky na sadě vzorků SiCN vrstev se zvyšující se koncentrací dusíku, žíhaných na 900°C na vzduchu, jsou uvedeny v souhrnném mikroskopickém porovnání vybraných vrypů ze všech vzorků (viz Obr.66). V případě vzorku bez dusíku **00SiCN900** jde vidět výrazné popraskání a odlamování částí vrstvy, i když se nejeví, že by došlo k odhalení substrátu. Další vzorek **04SiCN900** taktéž nevydržel MPWR testy bez poškození, avšak jedná se o výrazně méně rozsáhlé praskliny, omezené na vnitřek reziduálního vrypu. Poškození obou zmíněných vrstev je navíc přiblíženo v detailech na pravé straně Obr.66. Stejný detail pak ukazuje vrstvu **08SiCN900**, kde už k žádnému viditelnému poškození po vícepřejezdových testech nedošlo, což se ostatně dá říci i o zbylých vrstvách. Z nich jen vystupuje svým velmi tmavým odstínem vrstva **48SiCN900** s největším obsahem dusíku, což je vyvoláno nejsilnějším oxidačním filmem.



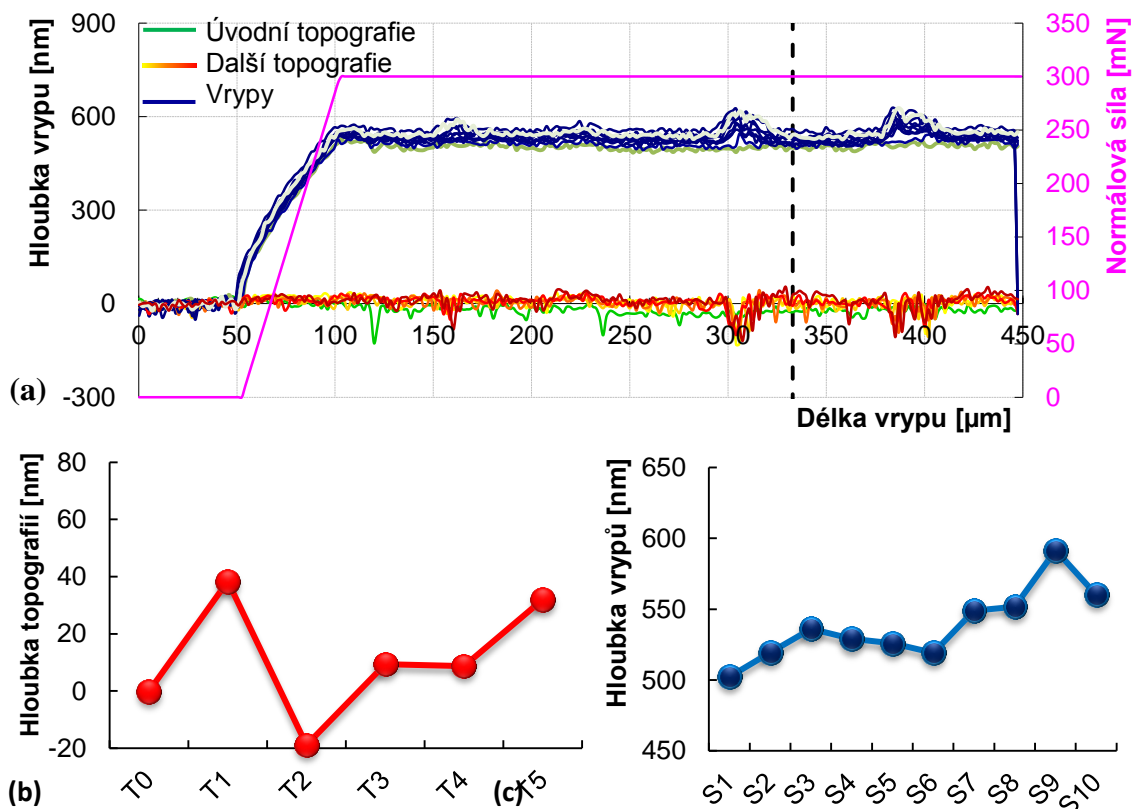
Obr.66 Mikroskopické záznamy vybraných reziduálních vrypů po MPWR testech v intenzitním módu konfokálního mikroskopu. U prvních tří vrypů se zajímavými výsledky jsou uvedeny detaily.

Detailnější informaci o průběhu vícepřejezdového testu podávají záznamy změny hloubky vrypů. Na Obr.67a jsou ukázány průběhy nejvíce poškozeného vzorku **00SiC900** a jeho postupná degradace. Z modrých průběhů zátěžných vrypů lze vidět, že jedině první přejezd (S1) ještě nerozrýval vrstvu, přičemž tři následné vrypy (S2-S4) již vyvolaly prohlubování v několika specifických místech, obzvláště v první části vrypu. Vrypy S5 a hlavně S6 pak vyvolaly skokovou změnu hloubky vrypu skrze odlomení částí vrstvy. Absolutní informaci z topografických hloubek (skenu reziduálních vrypů, žlutý → červený průběh) nelze získat, jelikož se hrot potýkal s množstvím úlomků vrstvy. Nicméně „chaotičnost“ topografických křivek T2 a T3 ukazuje, že při vrypech S4 a S6 (které daným topografiím předcházejí) došlo k destrukci části vrstvy. Změny hloubky vrypu jsou názorně ukázány na Obr.67b a Obr.67c, kde je právě změna hloubky u S5 a S6 patrná.

Další je vzorek **04SiCN900**, u kterého jsou na Obr.66 vidět malé praskliny, je též podrobněji rozebrán skrze jednotlivé průběhy MPWR testu na Obr.68. Jednotlivé průběhy sice neleží jedna na druhé, jak tomu bylo např. u chemicky shodného vzorku s nižší teplotou žihání **04SiCN700**, ale nejsou z nich patrné žádné oblasti odlomení vrstvy. Toto jen dokazuje potřebu kombinace více analyzačních metod u scratch testů.



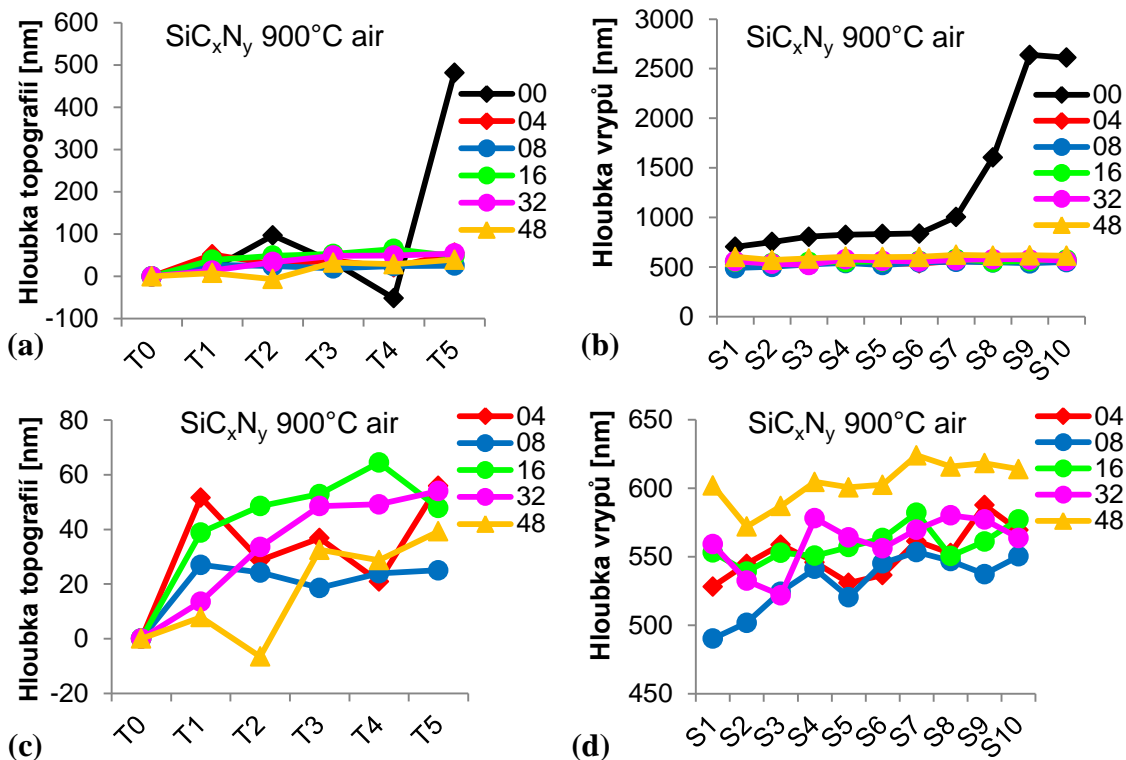
Obr.67 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií více-přejezdového testu opotřebení na vzorku **00SiC900**. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod dráhy vrypu, kde je sledován (b) vývoj hloubky následných topografií a (c) vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.



Obr.68 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení na vzorku **04SiCN900**. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod dráhy vrypu, kde je sledován **(b)** vývoj hloubky následných topografií a **(c)** vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.

Vícepřejezdové testy na dalších vzorcích měly ještě mírnější průběhy pouze se zvyšující se plastickou deformací bez pozorovatelného poškození vrypu. Souhrnné grafy přírůstků hloubek zátěžných vrypů, popř. topografických skenů jsou uvedeny na Obr.55a, resp. Obr.55b. Výrazně nejvyšších přírůstků hloubek dosahuje první vzorek bez dusíku **00SiC900**, který tímto smazává rozdíly mezi ostatními vzorky. Je tedy výhodné se podívat na ostatní výsledky ve větším přiblížení bez uvažování tohoto vzorku. Na průbězích zátěžných hloubek (viz Obr.55d) jde vidět, že nejvyšší hloubky bylo dosaženo u vzorku **48SiCN900** s maximálním obsahem dusíku již při prvním přejezdu S1, přičemž následné přejezdy kulminovaly na stejné hloubce. To bylo pravděpodobně způsobeno dobrou schopností elastické deformace, jak se ukázalo u tohoto vzorku již při žíhání na 700 °C. Do podobných hloubek došel i vzorek **04SiCN900** s minimálním obsahem dusíku (stále neuvažujeme **00SiC900**), ale zde k nim došel postupným narůstáním hloubek při vrypu v rozsahu od cca 540 nm do 600 nm. Tyto dva vzorky vykazovaly i nejvyšší topografickou hloubku reziduálního vrypu po posledním přejezdu T5 (viz Obr.55c) i když ta při hodnotě cca 25 nm pro oba vzorky není nikterak zásadní a spíše odpovídá setření oxidačního tribofilmu SiO_x.

S přihlédnutím k mikroskopickým záznamům, průběhům zátěžných křivek i přírůstků jejich hloubek se jeví výborně vrstvy **08SiCN900**, **16SiCN900**, **32SiCN900** a **48SiCN900**, přičemž u vrstev **00SiC900** a **04SiCN900** lze kvůli pozorovatelnému praskání při MPWR usuzovat na horší odolnost.



Obr.69 Porovnání vývoju hloubky testů opotřebení sady měřených vzorků vrstev žíhaných při 900°C na vzduchu pro (a) následné topografické přejezdy a (b) následné zátěžné vrypy. Vzhledem k výrazným přírůstkům u vrstvy 00SiC900 jsou ještě zobrazeny výsledky ostatních vrstev bez ní v detailech (c) a (d).

6.4.4. Vzorky žíhané 900° C ve vakuu

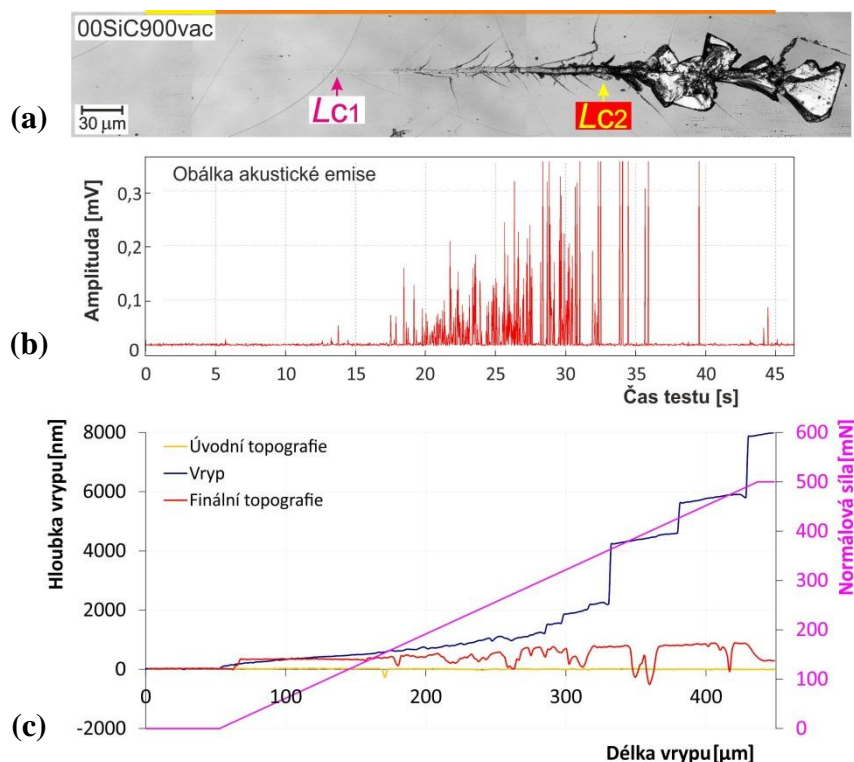
Z pozorování na sadě vzorků $xx\text{SiCN}700$ a $xx\text{SiCN}900$, žíhaných při 700 °C nebo při 900 °C je patrné, že vlivem působení vysokých teplot na úplném povrchu vrstev vzniká oxidační film. De facto se tedy jedná o transformaci duálního systému vrstva – substrát ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{--Si}$) na ternární systém oxidační film – vrstva – substrát ($\text{SiO}_x\text{--SiC}_x\text{N}_y\text{--Si}$). Z výsledků scratch testů s progresivní zátěží se ukazuje, že oxidační film působí jako tribofilm, tj. zlepšuje odolnost systému proti otěru. Ke vzniku oxidačního filmu dochází při zahřívání vzorků na vysoké teploty v kyslíkové atmosféře. Proto je zajímavé se blíže podívat na systém žíhaných vzorků bez působení kyslíkové atmosféry. V takovém případě lze očekávat termalizační efekt bez oxidačních následků. Tato studovaná sada vzorků byla proto žíhána při teplotě 900 °C ve vakuu, tedy na stejnou teplotu jako vzorky v předchozí kapitole 6.4.3. Díky porovnání vzorků žíhaných při stejné teplotě na vzduchu a ve vakuu lze vyhodnotit přímý vliv oxidačního filmu na odolnost proti vrypovému namáhání. V praxi sice prostředí vysokých teplot ve vakuu není obvyklé, nicméně vezmeme-li v úvahu známý a již využívaný potenciál SiC(N) pro technologie ve vesmíru, může tato situace nastat [40-42].

Pojmenování vzorků opět zohledňuje obsahu dusíku při depozici a dodává informaci o žíhání: $00\text{SiC}900\text{vac}$, $04\text{SiCN}900\text{vac}$, $08\text{SiCN}900\text{vac}$, $16\text{SiCN}900\text{vac}$, $32\text{SiCN}900\text{vac}$, $48\text{SiCN}900\text{vac}$.

Výsledky scratch testu s postupným zatěžováním

Nepřítomnost oxidační atmosféry při žihání měla za následek dva efekty, jež jsou vzájemně provázané – nedošlo ke vzniku zoxidovaného SiO_x filmu, který v předchozích případech pozitivně působil jako tribofilm, zvyšující odolnost systému proti otěru. Jeho nepřítomnost se tak projevila mírným poklesem odolnosti proti vrypovému namáhání (viz Obr.77). Před souhrnnými výsledky se však nejprve podívejme na jednotlivé vzorky prostřednictvím komplexní analýzy vybraného reprezentativního vrypu.

Vzorek **00SiC900vac** bez dusíku ve struktuře stejně jako předchozí SiC vrstvy bez dusíku vykazuje po žihání významné zhoršení tribologických vlastností a výrazné selhání při scratch testu. Vrstva je na první pohled velmi křehká. V mikroskopickém záznamu (viz Obr.70a) lze pozorovat prvotní praskliny (označeno jako L_{C1}) již v brzké části vrypu, ihned následované plastickou deformací vrstvy. V této oblasti dochází ke křížení velmi dlouhých prasklin. Tyto deformace jsou pak ještě více patrné v pozdější části vrypu, kde se prostřídávají s širšími, ale kratšími 45° prasklinami na okraji vrypu. L_{C1} lze odhalit i v záznamu akustických emisí ve formě čtyř píků z nichž jeden je výrazný (viz Obr.70b). Záznam změny hloubky (viz Obr.70c) dokáže rozlišit až pozdější část, při které dochází k výraznější kumulaci prasklin na okraji vrypu. Praskliny už zpočátku vykazují „nekonečnou délku“, tzn. jejich prodloužení jde významně mimo oblast vrypu, přičemž k zastavení jejich šíření dojde až při křížení s jinou prasklinou. K destrukci neboli delaminaci vrstvy dochází při kritické zátěži L_{C2} , která je dobře patrná z mikroskopického záznamu i záznamu změny hloubky vrypu. Vrstva se odlomila ve velkých kusech, přičemž odhalený substrát zasahoval daleko za okraj vrypu. Zajímavý je pohled na záznam akustických emisí, kde v bodě L_{C2} dochází k útlumu signálu. Tento jev je stejný jako v případě vzorku **00SiC900**. Jeho příčina je pravděpodobně v tom, že při odlomení vrstvy došlo k jednorázovému uvolnění uložené energie a dále už vryp probíhá pouze v křemíkovém substrátu, který praská méně výrazně.



Obr.70 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *00SiC900vac* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu. Zde nedošlo k výraznému poškození při vrypu.

U vzorku *04SiCN900vac* s minimální koncentrací dusíku se stejně, jako u předešlých žíhaných vzorků s dusíkem, projevovala prvotní kritická zátěž L_{C1} hlavně ze záznamu akustických emisí (viz Obr.71b), pravděpodobně vyvolaná iniciací prasklin na rozhraní nebo v substrátu. Ke skokovému nárůstu amplitudy při 26. sekundě. V mikroskopickém záznamu lze tento bod odhalit obtížně (viz Obr.71a), projevuje se jen mírným ztmavnutím, značícím zvýšenou hloubku vrypu od tohoto bodu. Více nápomocný je detail zobrazení při vyšším zvětšení (viz červený výřez Obr.71d), který ukazuje i drobné okrajové praskliny, odvíjející se 45° od směru pohybu vrypu. Ze záznamu změny hloubky vrypu (Obr.71c) není L_{C1} patrná, což jen potvrzuje potřebu kombinace více detekčních technik. V poslední čtvrtině vrypu pak nastává rozsáhlá kompletní delaminace vrstvy L_{C2} , jednoduše detektovatelná z mikroskopického záznamu i změny hloubky.

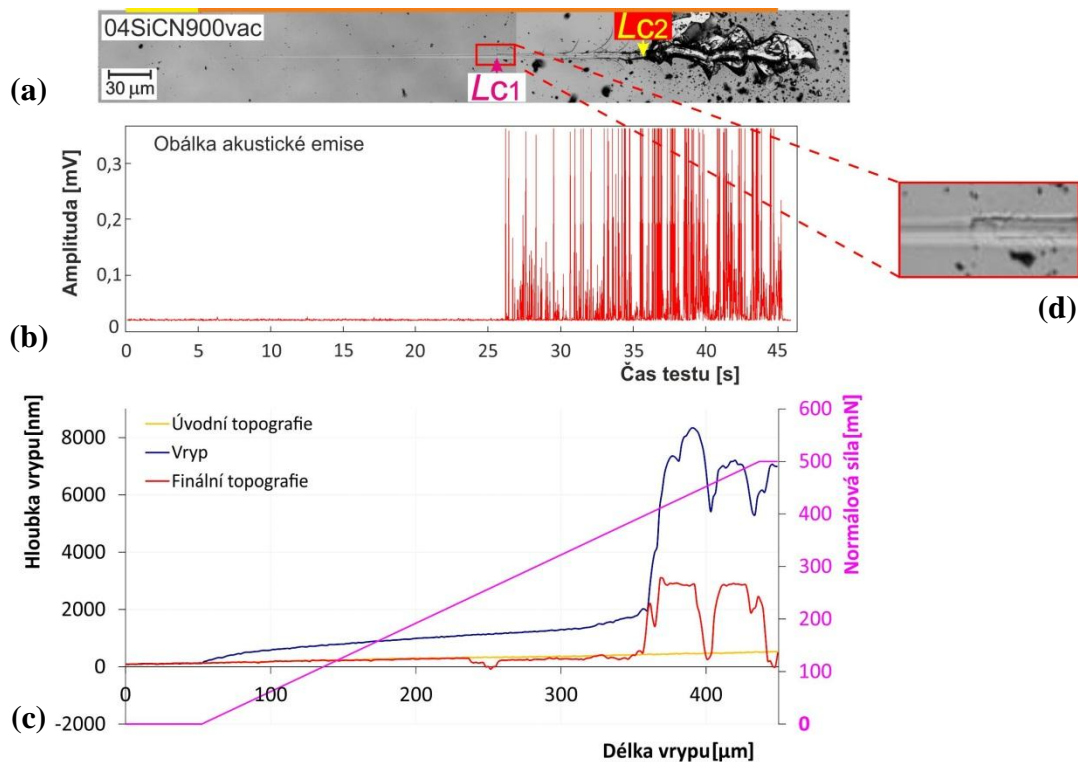
Vzorek *08SiCN900vac* vykazoval prvotní poškození L_{C1} stejně jako předchozí vzorek formou skokového zvýšení signálu v záznamu AE (viz Obr.72b), zde po 27. sekundě. Z mikroskopického záznamu (viz Obr.72a) lze vidět opět jen zvýšenou plastickou deformaci vrypu, po níž o něco později následují tenzní půlkruhové obloukové praskliny, na okraji v oblouku přecházející na 45° praskliny. Ze záznamu hloubky (viz Obr.72c) lze tento bod odhalit jen stěží. K odlomení a delaminaci vrstvy (L_{C2}) dochází až k úplnému konci vrypu při vyšší kritické zátěži, než u předchozích vzorků. Jev je opět dobře pozorovatelný z mikroskopického záznamu i ze změny hloubky vrypu.

Prvotní selhání L_{C1} ve vzorku *16SiCN900vac* je opět snadno pozorovatelné ze zvýšení signálu kolem 26. sekundy záznamu AE (viz Obr.73b). V mikroskopickém

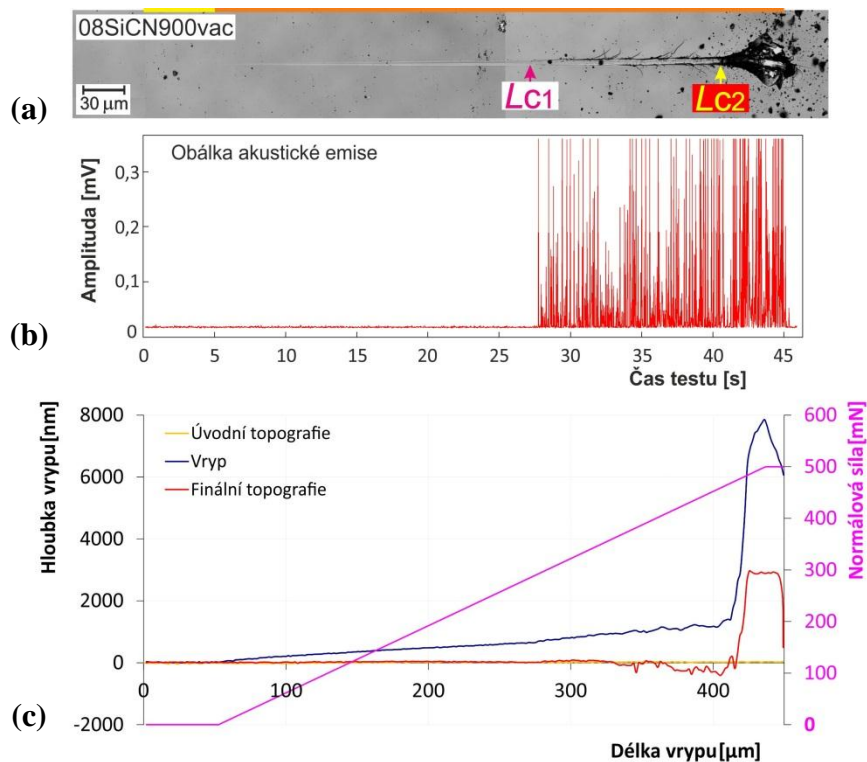
záznamu (viz Obr.73a) již nelze vidět žádnou skokovou změnu jakkoliv poukazující na bod L_{C1} . Spíše postupná a narůstající plastická deformace přechází mnohem dále v praskliny na okraji vrypu. Až na úplném konci vrypu při kritické zátěži L_{C2} pak dochází k odlomení vrstvy, pozorovatelném opět dobře i z mikroskopického záznamu i změny hloubky vrypu, viz Obr.73c.

Vzorek **32SiCN900vac** byl prvním ze sady žíhané ve vakuu, který v průběhu vrypu nevykazoval kompletní selhání neboli delaminaci vrstvy, proto není L_{C2} určena. Prvotní poškození vrstvy (L_{C1}) je opět patrné ze skokové změny amplitudy v záznamu AE (Obr.74b). Na mikroskopickém záznamu (viz Obr.74a) lze odhalit jen oblast zvýšení plastické deformace, které až později přechází v drobné 45° praskliny, které mají i v pozdější části vrypu přibližně stejnou délku. Záznam změny hloubky vrypu (viz Obr.74c) je při tomto vrypu ve výjimečně dobré shodě se záznamem AE, kritická zátěž L_{C1} se projevila skokem jak v zátěžné křivce (modrá) tak ve finální topografii (červená).

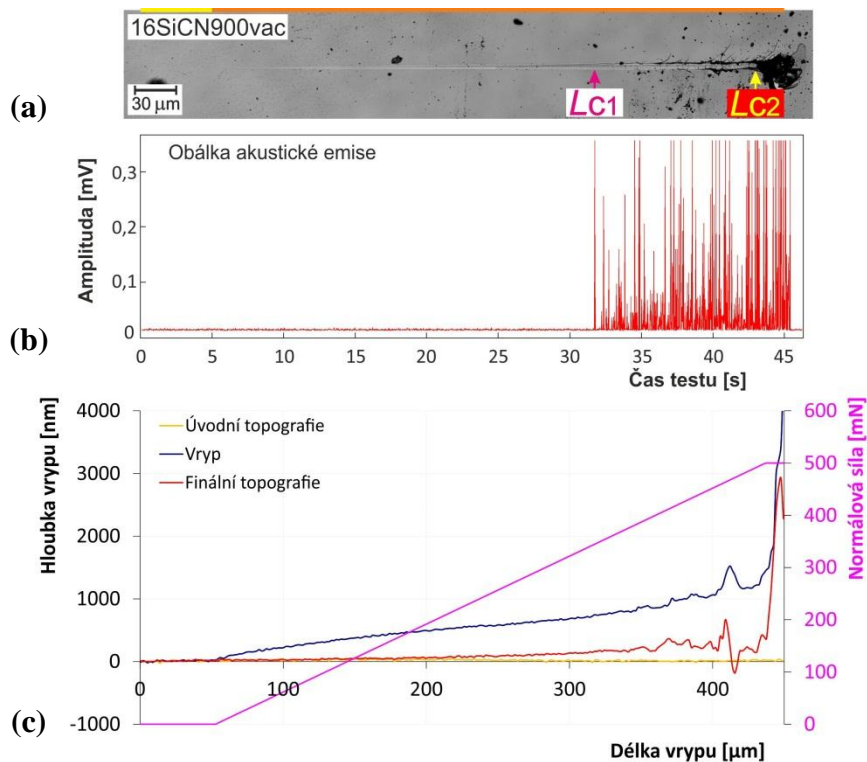
Posledním vzorkem z této měřené sady byl **48SiCN900vac** s nejvyšším obsahem dusíku ve struktuře. Kritická zátěž L_{C1} je opět určena bodem vzrůstu signálu AE (viz Obr.75b). Na mikroskopickém záznamu (viz Obr.75a) tento bod není nikterak patrný, projevuje se spíše mírným zvětšením deformace vrypu. V pozdější části se objevují malé trhliny na okraji vrypu, které nicméně mají originální tvar – zatočení prasklin je někde až tak veliké, že nabývá tvaru kroužku. Vzhledem k tomu, že u vzorků **00SiC**, **00SiC700** a **00SiC900** se praskání odhaleného křemíkového substrátu projevovalo skrze lasturové lomy tvaru kapky, lze předpokládat, že v případě vrstvy **48SiCN900vac** praská podložní substrát, přičemž tvar prasklin se šíří až k povrchu vrstvy. Vzorek se každopádně jeví v porovnání s ostatními s menším obsahem dusíku velmi odolně. Záznam změny hloubky vrypu (viz Obr.75c) je pak pro určení bodu L_{C1} podobně úspěšný jako záznam AE, když ukazuje pík jak ve křivce zátěžného vrypu (modrá), tak ve finální topografii (červená).



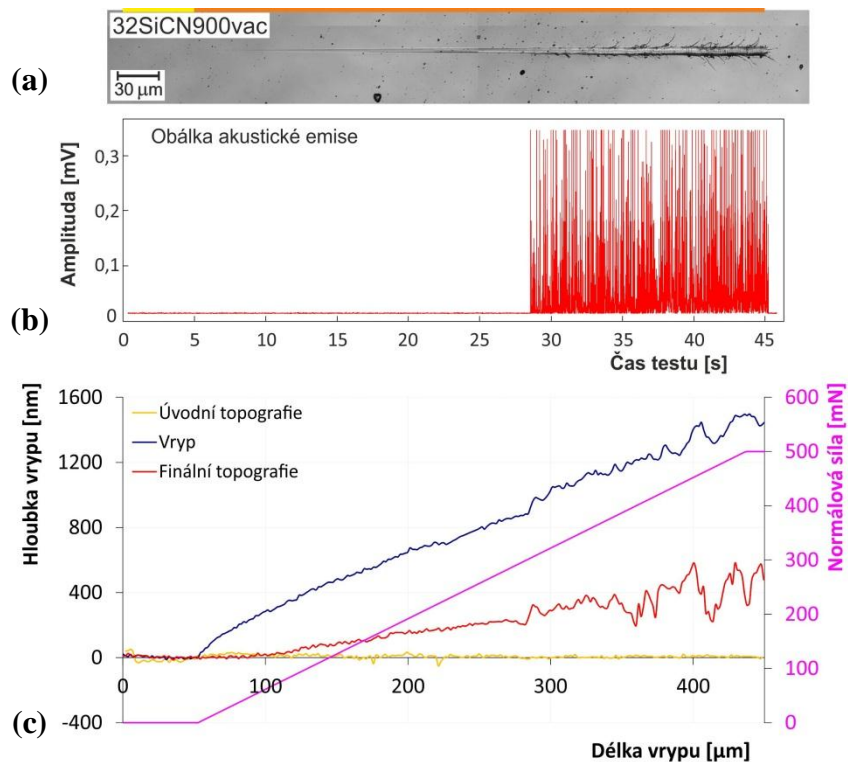
Obr.71 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *04SiCN900vac* s pomocí (a) mikroskopického záznamu s detailním výřezem, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu. Oblast kritické zátěže L_{C1} je zobrazena i ve větším zvětšení v detailu (d).



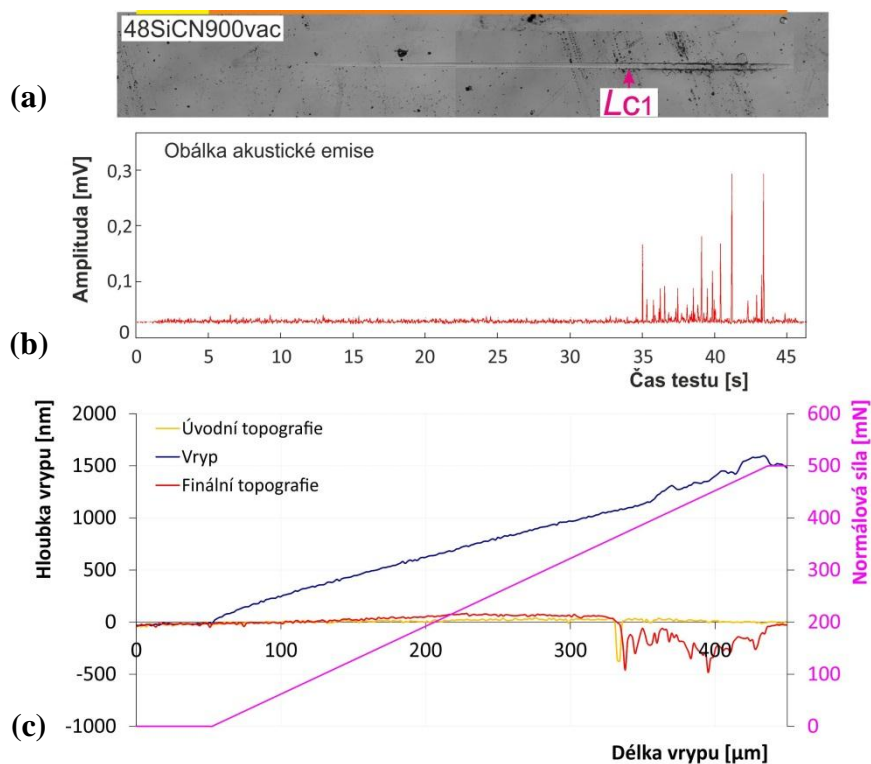
Obr.72 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *08SiCN900vac* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



Obr.73 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku 16SiCN900vac s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

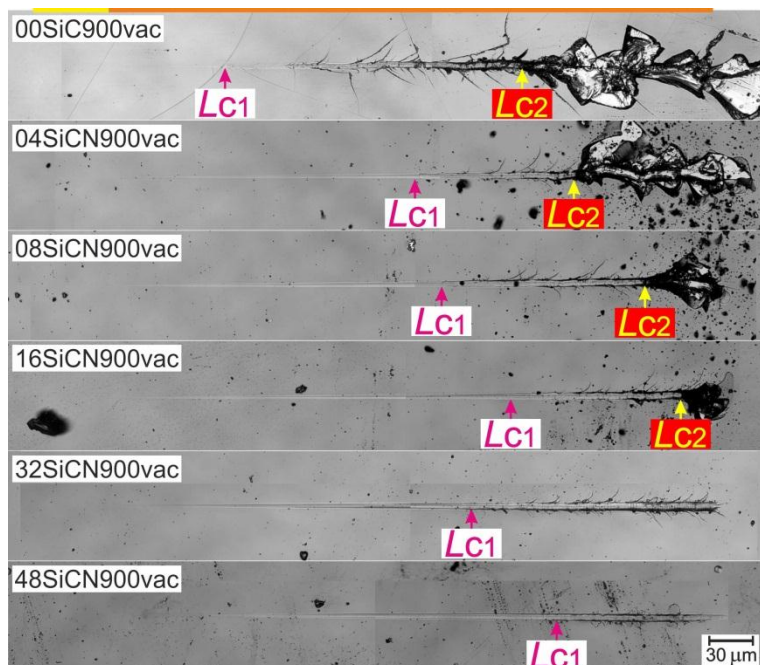


Obr.74 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku 32SiCN900vac s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



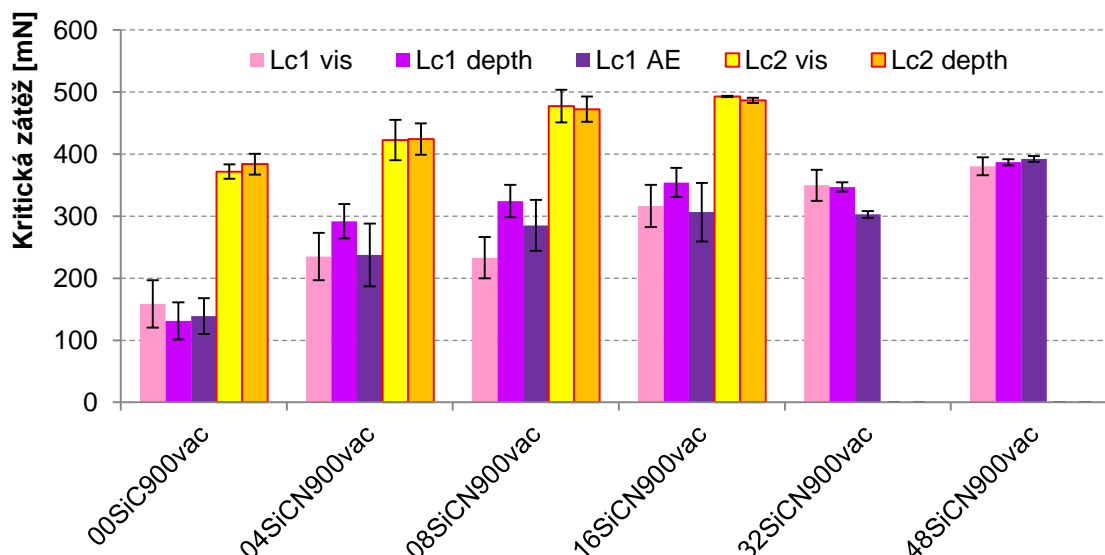
Obr.75 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **48SiCN900vac** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

Konečné porovnání mikroskopických záznamů vybraných reprezentativních vrypů na všech vzorcích lze vidět na Obr.76. Toto porovnání reprezentuje vždy jen jeden vryp u každého ze vzorků.



Obr.76 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů testované sady vzorků žíhaných při 900°C ve vakuu.

Souhrn kompletních výsledků progresivních vrypových zkoušek ve formě průměrných hodnot kritických zátěží je uveden v grafu na Obr.77.



Obr.77 Souhrn výsledků progresivních scratch testů na sadě vzorků žíhaných při 900 °C ve vakuu. Prvotní praskliny v systému vrstva-substrát L_{C1} jsou značeny fialově a finální delaminace vrstvy L_{C2} žlutě. Dolními indexy „vis, depth a AE“ jsou odlišeny evaluační metody mikroskopického záznamu, hloubky vrypu, resp. akustických emisí.

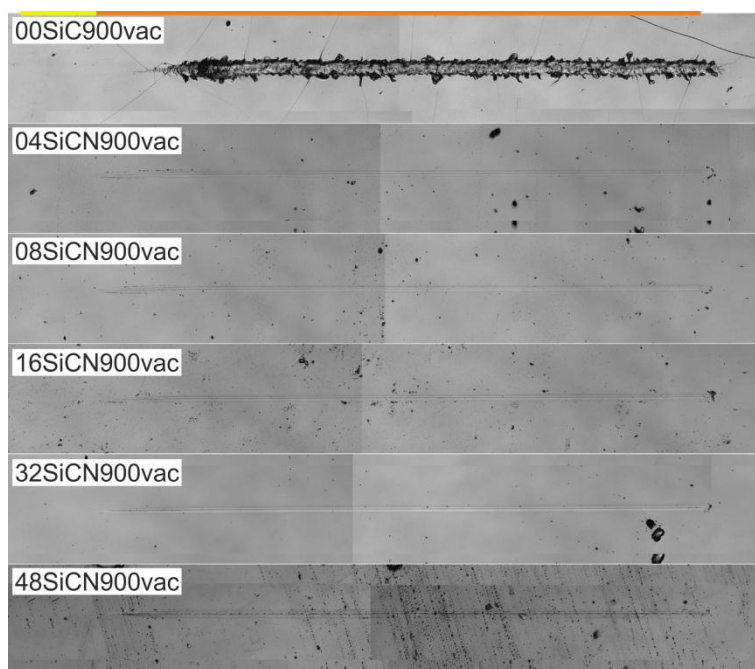
Z výsledků shrnutých v mikroskopických záznamech reziduálních vrypů (viz Obr.76) a v grafu průměrných kritických zátěží (viz Obr.77) lze vidět trend zvyšující se odolnosti vrstev s rostoucím obsahem dusíku v daném vzorku, stejně jako ve všech předešlých sadách měřených vzorků. Z pohledu komparačního má největší smysl tuto sadu porovnávat se sadou žíhanou za stejné teploty na vzduchu. Při této sadě vzorků žíhané při 900 °C ve vakuu totiž nevznikl oxidační (tribo)film, což mělo negativní efekt na odolnost vrstev proti vrypovému namáhání. Zatímco ze „vzduchových“ vzorků selhalo skrze kompletní delaminaci (L_{C2}) pouze prvé dva vzorky **00SiC900** a **04SiC900**, na „vakuových“ vzorcích to byly prvé čtyři **00SiC900vac**, **04SiCN900vac**, **08SiCN900vac** a **16SiCN900vac**. Bez delaminace tak vydržely až poslední dva vzorky s maximálním obsahem dusíku **32SiCN900vac** a **48SiCN900vac**. Co do specifik jednotlivých vzorků, se způsobem velmi křehkého selhání s „nekonečnými“ prasklinami nelišily oba dva vzorky s nulovým obsahem dusíku (**00SiC900** a **00SiC900vac**), i když *vakuový* vzorek vykazoval nižší hodnoty obou kritických zátěží.

Z pohledu iniciace prvotních prasklin byly kritické zátěže L_{C1} ve všech odpovídajících případech u *vakuových* vzorků menší než u jejich *vzduchových* protějšků. Předchozí úvahy se dají tedy jednoduše shrnout do zjištění, že oxidační tribofilm, vzniklý žíháním v kyslíkové atmosféře, jednoznačně zvyšuje odolnost proti vrypovému namáhání. Je však třeba podotknout, že i u vrstev žíhaných ve vakuu se vzorky s nejvyšším obsahem dusíku ve struktuře (**32SiCN900vac** a **48SiCN900vac**) ukazují jako odolnější proti vrypovému namáhání.

Co do procent selhání byla delaminace vrstvy (L_{C2}) detekována ve 100 % vrypů u prvních tří vzorků **00SiC900vac** a **04SiCN900vac** a **08SiCN900vac**, pouze v případě vzorku **16SiCN900vac** nastala u 75% vrypů.

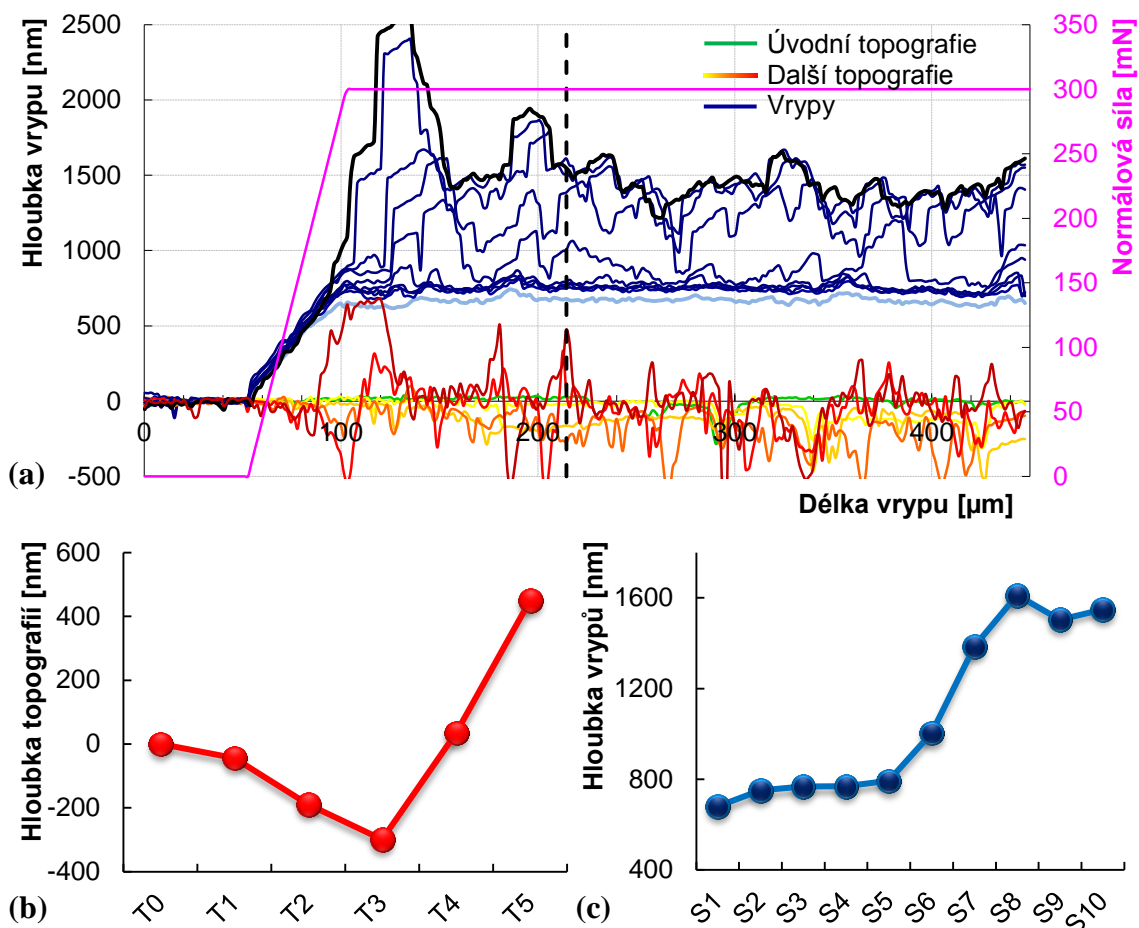
Výsledky MPWR

Vícepřejezdové zkoušky opotřebení (MPWR) na sadě vzorků žíhaných při 900 °C ve vakuu byly provedeny za stejných parametrů, přičemž opět bylo nejvíce zajímavé porovnání s předchozí sadou žíhanou za stejné teploty ve vzduchové atmosféře. Nepřítomností vzduchu bylo zamezeno tvorbě oxidačního filmu, který působil jako tribofilm. Reziduální vrypy po MPWR testech jsou uvedeny na Obr.78. Jako v předešlých případech (nežíhaných, žíhaných při 700, resp. 900 °C na vzduchu) i zde je patrné selhání vrstvy hlavně u vzorku bez dusíku **00SiC900vac**. Překvapivé se pak jeví to, že zatímco u vzorku **04SiCN900vac** nebylo pozorováno jakékoliv poškození, tak v předchozí sadě vzorků žíhané na vzduchu se u vzorku **04SiCN900** ve vrypu objevily drobné praskliny. Na dalších vzorcích je po MPWR testech pozorována jen nevýrazná stopa reziduálního vrypu.



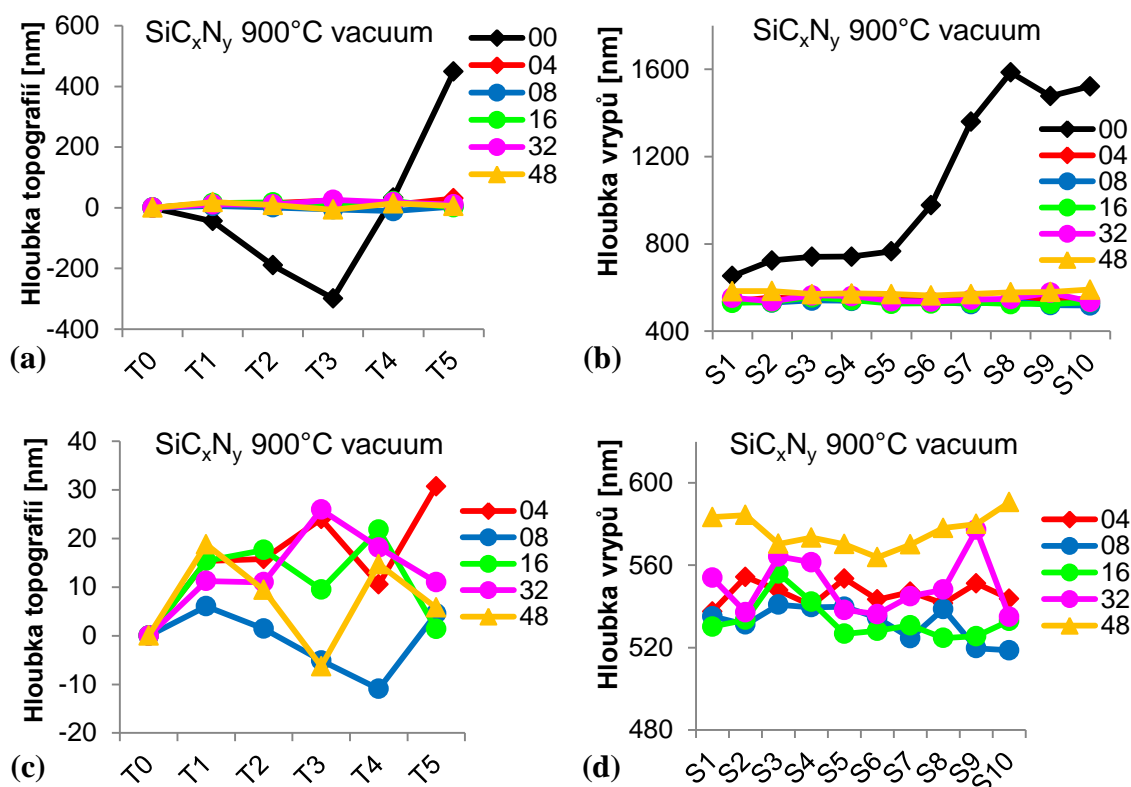
Obr.78 Mikroskopické záznamy reziduálních vrypů po MPWR testech v intenzitním módu konfokálního mikroskopu LEXT.

Detailnější informaci o průběhu vícepřejezdového testu podávají záznamy změny hloubky vrypů. Na Obr.79a jsou ukázány průběhy nejvíce poškozeného vzorku **00SiC900vac** a jeho postupnou degradaci. Z modrých průběhů zátěžných vrypů lze vidět, že jedině první přejezd (S1) ještě nerozryval vrstvu, přičemž tři následné vrypy (S2-S4) již vyvolaly prohlubování v několika specifických místech obzvláště v první části vrypu. Vrypy S5 a hlavně S6 pak vyvolaly skokovou změnu hloubky vrypu skrze odlomení částí vrstvy. Z topografických hloubek (skenu reziduálních vrypů, žlutý → červený průběh) lze vidět, že se hrot potýkal s množstvím úlomků vrstvy. „chaotičnosti“ topografických křivek T2 a T3 vychází, že při předcházejících zátěžných vrypech S4 až S6 došlo k destrukci části vrstvy. Změny hloubky vrypu v konkrétním bodě dráhy vrypu jsou názorně ukázány na Obr.79b a Obr.79c, kde je právě změna hloubky u S5 a S6 patrná.



Obr.79 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřeбенí na vzorku *00SiC900vac*. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod dráhy vrypu, kde je sledován (b) vývoj hloubky následných topografií a (c) vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.

Vícepřejezdové testy na ostatních vzorcích vykazovaly pouze zvyšující se plastickou deformaci bez pozorovatelného poškození vrypu, s místy rostoucí drsností ve vrypu. Souhrnné grafy přírůstků hloubek zátěžných vrypů, popř. topografických skenů v konkrétním bodě dráhy vrypů jsou uvedeny na Obr.80a, resp. Obr.80b. Nejvýraznějších přírůstků hloubek dosahuje vzorek *00SiC900vac*, který tímto smazává rozdíly mezi ostatními vzorky. Pro přiblížení dynamiky u ostatních vzorků je tedy výhodné se podívat na ostatní výsledky bez uvedení prvního vzorku. Na průbězích zátěžných hloubek (viz Obr.80d) jde vidět, že nejvyšší hloubky bylo opět dosaženo u vzorku *48SiCN900vac* s maximálním obsahem dusíku. Stále byla zachována dobrá schopnost elastické deformace jako v předešlých případech žíhání. Oproti tomu v topografických hloubkách (viz Obr.80c) vzorek *48SiCN900vac* nijak nevyčníval, což ukazuje, že převážná část z jeho deformace pod zátěží spadá na elastickou složku. Menších hloubek po relaxaci i pod zátěží dosahují vzorky s menším obsahem dusíku *04SiCN900vac* a *08SiCN900vac*, avšak ty zase vykazují horší výsledky u předešlých PLST testů.



Obr.80 Porovnání vývoje hloubky testů opotřebení sady měřených vzorků vrstev žíhaných při 900°C ve vakuu pro (a) následné topografické přejezdy a (b) následné zátěžné vrypy. Vzhledem k výrazným přírůstkům u vrstvy *00SiC900vac* jsou ještě zobrazeny výsledky ostatních vrstev bez ní v detailech (c) a (d).

S přihlédnutím k výsledkům progresivního scratch testu i vícepřejezdového testu opotřebení se nejodolněji jeví vrstvy *32SiCN900vac* a *48SiCN900vac*. Stejně jako v předešlých případech, výrazně nejvíce byl při zkouškách poškozen vzorek *00SiC900vac* bez dusíku, přičemž již malé zavedení dusíku způsobilo zjevný pokles křehkosti vrstvy.

6.4.5. Vzorky žíhané 1100 °C ve vzduchu

Nejvyšší žíhací teplotou, které byly vzorky SiC_xN_y vystaveny, byla 1100 °C. Z pozorování na předchozích sadách, žíhaných při 700 °C nebo 900 °C je patrné, že vlivem působení vysokých teplot vzniká na povrchu vrstev oxidační film SiO_x, který má však pozitivní efekt na tribologickou odolnost. Žíhací teplota 1100 °C tento jev jen zvýraznila, což lze vypočítat i z mikroskopických obrázků od jednotlivých vzorků. Při této sadě vzorků byla při analýze vrypů a vůbec povrchu vrstev s výhodou použita i elektronová mikroskopie, včetně možnosti chemické analýzy prvků.

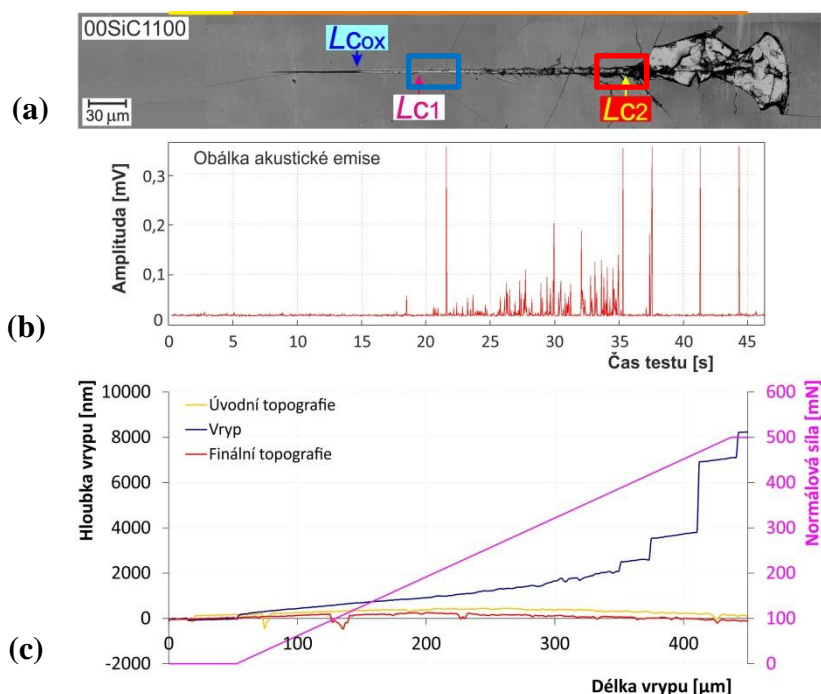
Pojmenování vzorků opět odpovídá koncentraci dusíku při depozici a zohledňuje žíhací stav: *00SiC1100*, *04SiCN1100*, *08SiCN1100*, *16SiCN1100*, *32SiCN1100*, *48SiCN1100*.

Výsledky scratch testu s postupným zatěžováním

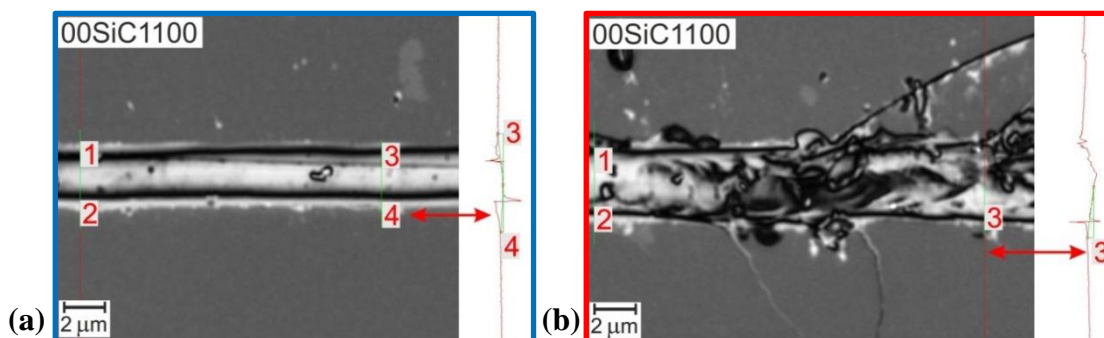
V této sadě se též vlivem žíhání na 1100 °C vyvinul výrazný oxidační film, který znatelně změnil barvu vzorků. Po jeho setření se v barevných mikroskopických

záznamech vrypů (viz Obr.97b) jevil povrch samotné vrstvy velmi kontrastně. Pro důkladnější analýzu jednotlivých vzorků byl využit elektronový mikroskop a to především jeho schopnost prvkových map, která pomohla odlišit tři fáze systému – oxidační film, SiC_xN_y vrstvu a substrát. Před souhrnnými výsledky se však nejprve podíváme na jednotlivé vzorky prostřednictvím komplexní analýzy vybraného reprezentativního vrypu.

Prvním analyzovaným vzorkem je *00SiC1100* bez dusíku ve struktuře. Stejně jako u předchozích vzorků s čistým SiC i zde vedlo žihání ke zhoršení tribologických vlastností a výraznému zkřehnutí systému v porovnání s SiCN vrstvami. Na povrchu se vytvořil, ostatně jako u všech ostatních vzorků této sady, oxidační film, jehož proškrabnutí je v mikroskopickém záznamu (viz Obr.81a) pro zajímavost označeno jako L_{Cox} . Dále lze pozorovat zvýšení plastické deformace s tenkými „nekonečnými“ prasklinami na okraji, až v poslední čtvrtině dochází k odlamování vrstvy, označeném jako L_{C2} . Opět je velmi nápomocna akustická emise (AE) (viz Obr.81b), která odhaluje osamocené praskliny jako jednotlivé píky v záznamu. Jejich první výskyt je označen jako prvotní kritický zátěž L_{C1} . Závěrečná delaminace vrstvy L_{C2} je dobře pozorovatelná z mikroskopického záznamu i změny hloubky vrypu (viz Obr.81c), přičemž ze záznamu AE lze ve stejné oblasti vypočítat zajímavý útlum signálu přerušovaný osamocenými píky. Pro odlišení proškrabnutí oxidačního filmu od odloupení samotné vrstvy bylo využito měření hloubek vrypů z 3D zobrazení konfokálního mikroskopu při větším zvětšení. Hloubka vrypu v oblasti kolem L_{C1} (modrý výřez, viz Obr.82a) dosahuje 70 nm a v druhé oblasti těsně před L_{C2} (červený výřez, viz Obr.82b) dosahuje do 110 nm. Obojí je výrazně méně, než je tloušťka SiCN vrstvy. To dokazuje, že vryp je stále ve vrstvě, byť zbavené oxidačního filmu.

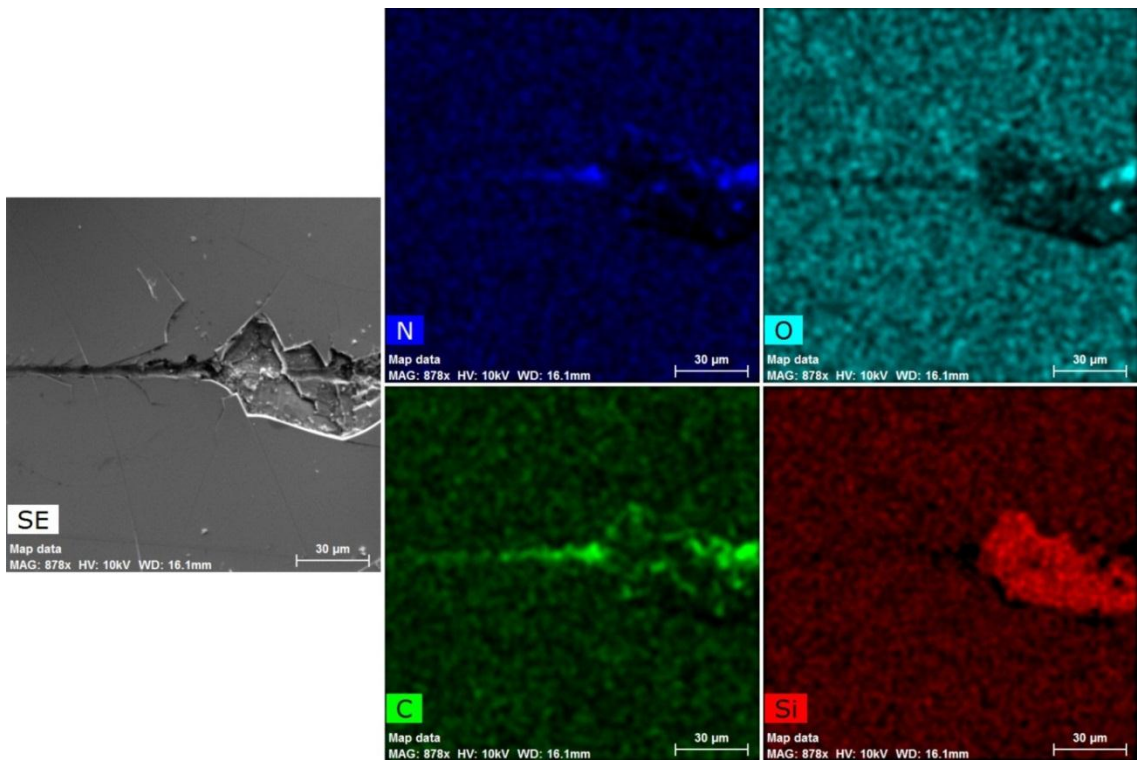


Obr.81 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *00SiC1100* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

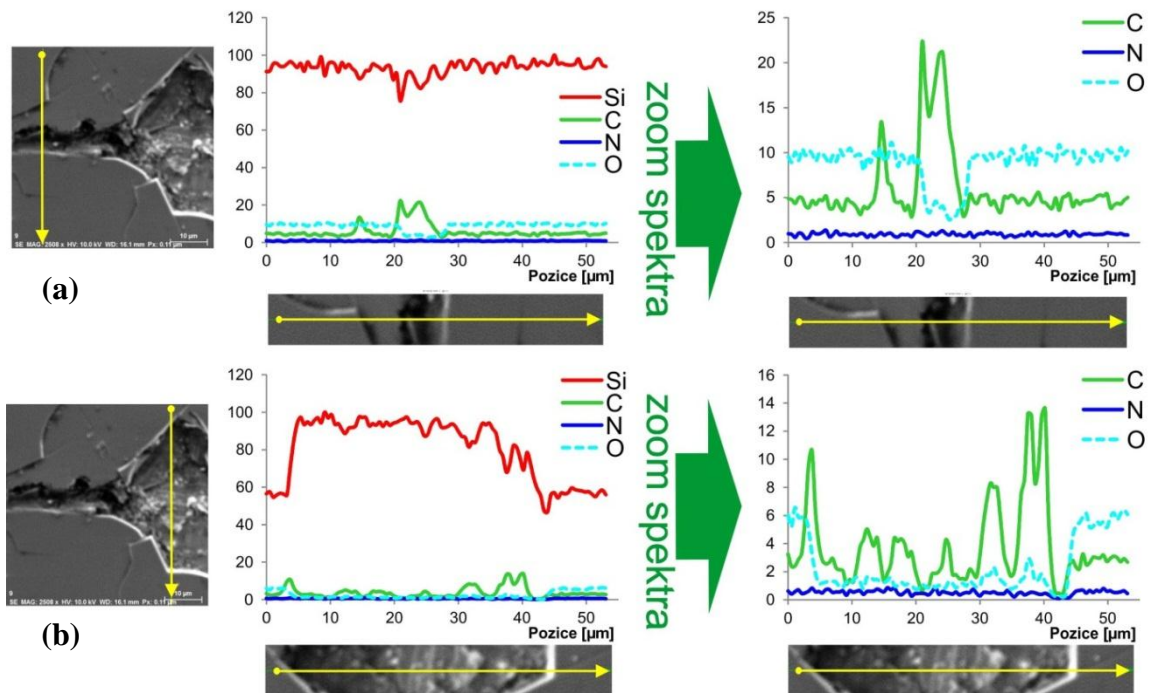


Obr.82 Detaily stejného vrypu vzorku *00SiCN1100* s vyznačenými profily měření hloubky pro (a) modrý výřez oblasti těsně za stržením oxidačního filmu a (b) červený výřez výraznějšího praskání uvnitř a vně vrypu.

Elektronový mikroskop a jeho možnost prvkové analýzy byla využita jako druhá nezávislá metoda pro ověření selhání jednotlivých složek systému. Na Obr.83 lze vidět názornou chemickou mapu konce vrypu, barevně odlišenou dle jednotlivých prvků. Postupujeme-li od povrchu, tak přítomnost kyslíku (O) je vidět homogenně v okolí vrypu s mírným úbytkem uvnitř vrypu (= setřený oxidační film) a velkou oblastí bez kyslíku na konci v delaminované oblasti. Inverzně oproti tomu se v mapě uhlíku (C) ukazuje navýšení signálu uprostřed vrypu, kde již není stíněn oxidačním filmem. Jasná místa v delaminované oblasti ukazují odlomenou nezoxidovanou vrstvu. Vše doplňuje mapa křemíku (Si), který je sice přítomen v SiC vrstvě samotné, ale mnohem výrazněji v čistém Si substrátu, tudíž signál je nejsilnější právě v delaminované oblasti. Na obrázku Obr.84 jsou ukázána profilová měření prvkového složení, které mají vyšší rozlišení než prvková 2D mapa. Pozornost se zaměřila na oblast těsně před delaminací na Obr.84a a v delaminované oblasti Obr.84b. V prvním případě lze v oblasti šířky vrypu vidět pokles signálu kyslíku (= setření oxidačního filmu) a vzrůst signálu uhlíku, kterým se projevuje signál z vrstvy zbavené tlumícího efektu oxidačního filmu. Profil přes delaminovanou oblast (viz Obr.84b) kromě úbytku kyslíku také ukazuje vzrůst křemíku, odpovídající signálu ze substrátu. Obě analýzy s pomocí konfokálního mikroskopu i elektronového mikroskopu tedy ukazují stejné závěry, kterými je seškrábnutí oxidačního filmu na začátku vrypu a delaminace vrstvy v jeho závěrečné fázi. Tento vzorek byl nicméně spíše použit jako „tréninkový“, kde bylo vyhodnocení snadné. Stejně postupy pak byly aplikovány na další vzorky s více nejasnými typy selhání vrstvy.



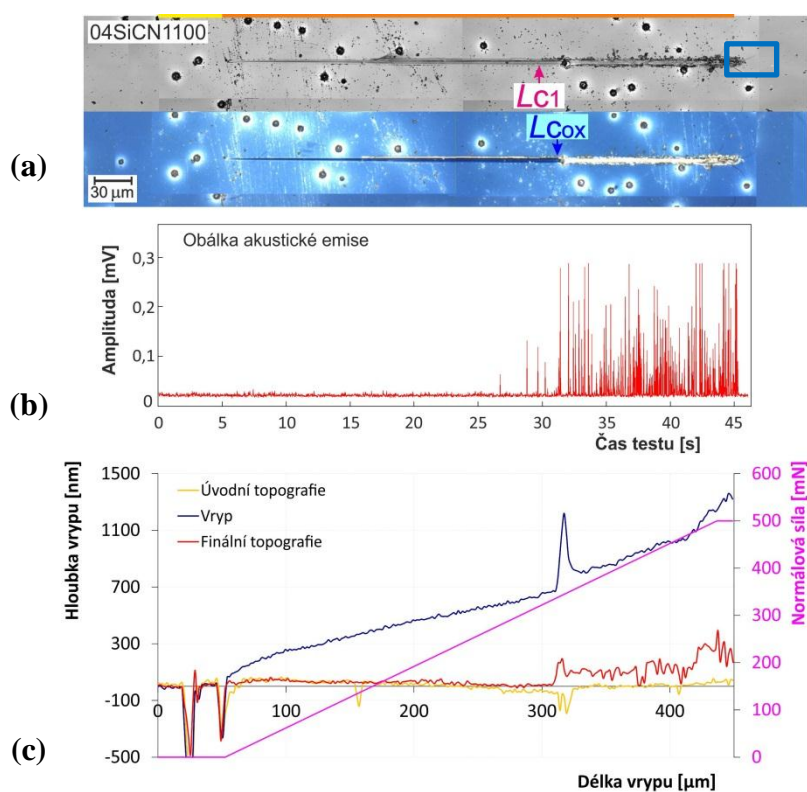
Obr.83 Prvkové mapy na konci vrypu vzorku *00SiC1100* za pomoci elektronového mikroskopu.



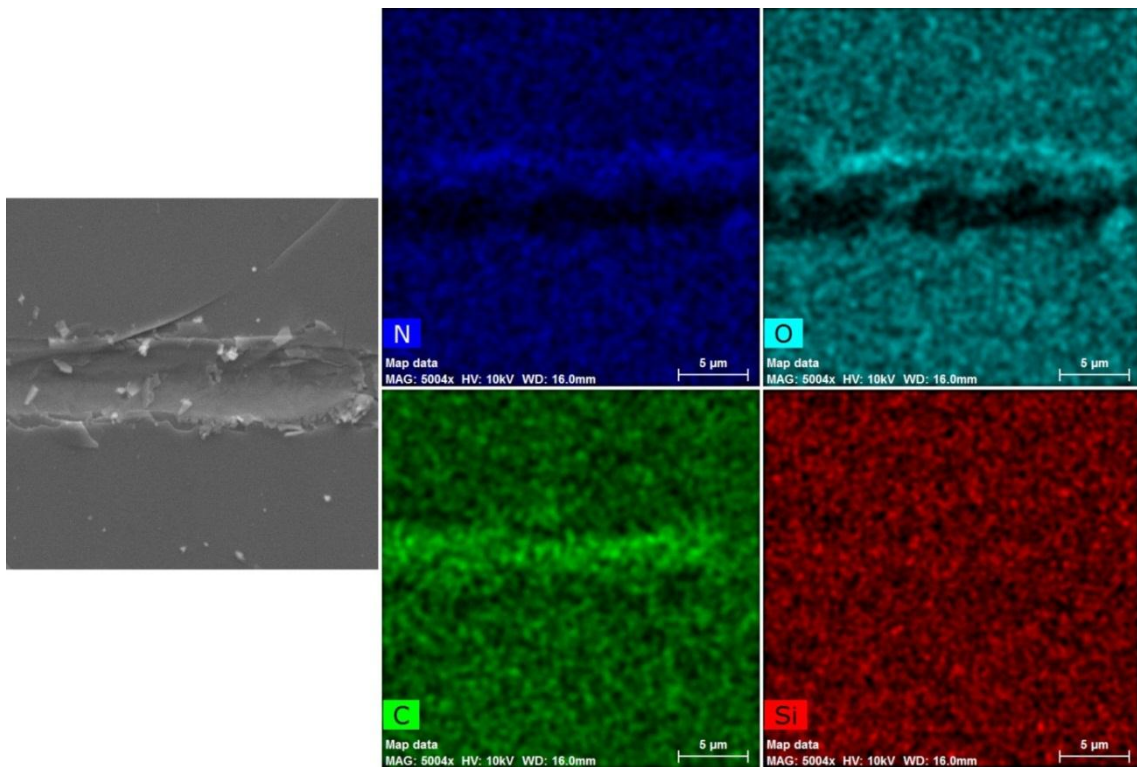
Obr.84 Prvkové analýza lineárního řezu ve vzorku *00SiC1100* za pomoci elektronového mikroskopu. Žlutou šipkou naznačeným oblastem lineárních profilů (a) a (b) odpovídá spektrum prvků.

Výsledky scratch testů na vzorku *04SiCN1100* se oproti *00SiC1100* výrazně lišily. I minimální obsah dusíku ve struktuře měl za následek zvýšenou odolnost vzorku, která zamezila delaminaci vrstvy. Na mikroskopickém záznamu na Obr.85a jde vidět změna

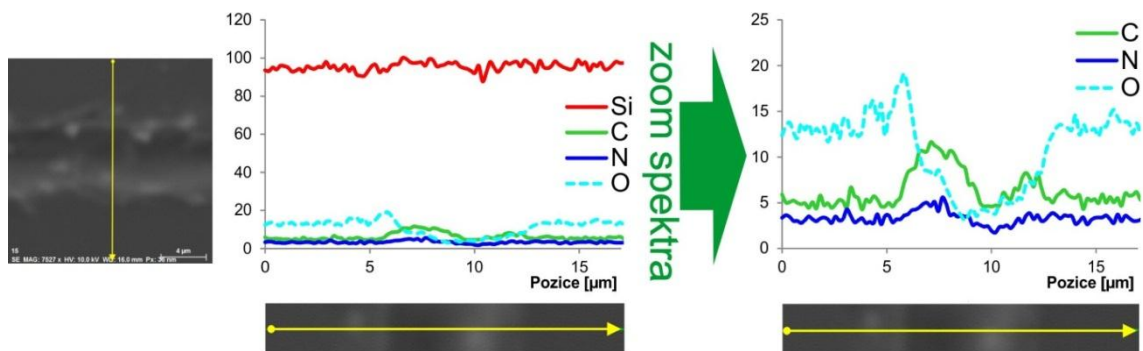
barvy vrypu počínající přejetím póru v trase vrypu. Změna odstínu je výrazná jak v konfokálním módu (černobílý), tak hlavně v módu bílého světla (barevný). Její příčinou je setření oxidačního filmu, což potvrdila chemická analýza profilu vrypu pomocí elektronového mikroskopu (viz Obr.87). Signálu kyslíku (O) má pokles právě v oblasti vrypu, kde naopak roste signál uhlíku (C) ze samotné vrstvy již nekryté oxidačním filmem. Konstantní signál křemíku (Si) potvrzuje, že k proškrábnutí SiCN vrstvy až na křemíkový substrát nedošlo. Tyto analýzy potvrzuje i prvková mapa koncové části vrypu (viz Obr.86), ukazující nepřítomnost kyslíku ve vrypu a konstantní signál z křemíku v celém zorném poli. V levé části obrázku je detail v módu sekundárních elektronů ukazující praskliny uvnitř i na kraji vrypu s drobnými kousky převážně z oxidačního filmu. Počátek praskání lze z prvních mikroskopických záznamů odhalit jen stěží, tudíž zde pomůže záznam akustických emisí a změny hloubky. V prvním zmíněném (viz Obr.85b) lze vidět vzrůst signálů právě kolem oblasti póru, ale i dál za ním. Lze tedy určit bod L_{C1} jako praskání podložního substrátu či případné narušení na rozhraní vrstva-substrát. Záznam hloubky (viz Obr.85c) ukazuje skokovou změnu průběhu právě v oblasti kritické zátěže L_{C1} .



Obr.85 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **04SiCN1100** s pomocí (a) mikroskopického záznamu s detailním výřezem, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



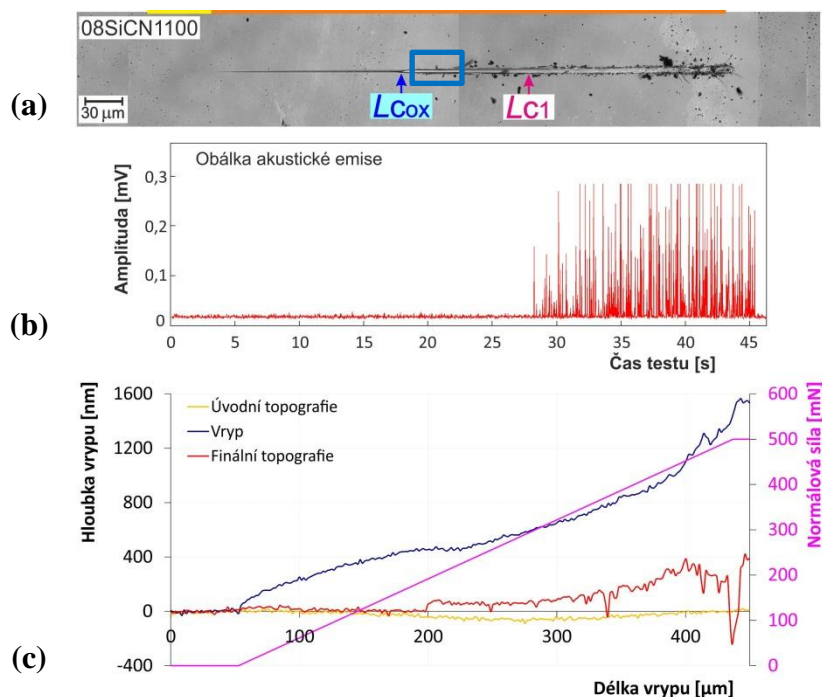
Obr.86 Prvkové mapy na konci vrypu vzorku *04SiCN1100* (modrý výřez) za pomoci elektronového mikroskopu.



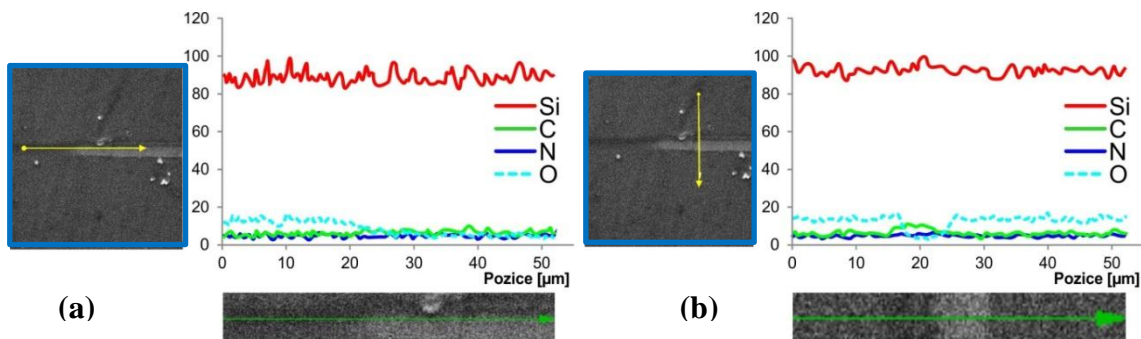
Obr.87 Prvkové analýza příčného lineárního řezu ve vzorku *04SiCN1100* za pomoci elektronového mikroskopu.

Mikroskopický záznam (viz Obr.88a) na dalším vzorku *08SiCN1100* s vyšším obsahem dusíku ve struktuře vrstvy ukazuje jinou polohu počátku setření oxidačního filmu (L_{Cox}) od bodu prvotních prasklin (L_{C1}). Počátek praskání s největší mírou jistoty detekuje záznam akustických emisí (viz Obr.88b) skrze skokový nárůst signálu ve 28. sekundě vrypu. Setření oxidačního filmu vzrůst amplitudy AE ještě nevyvolává. Záznam změny hloubky (viz Obr.88c) je zde dobře citlivý i na proškrábnutí oxidačního filmu a až v druhé polovině po tomto skoku ukazuje píky, které lze přiřadit k prvotnímu praskání v systému vrstva-substrát (tj. L_{C1}). Potvrzení proškrábnutí oxidačního filmu, bylo opět získáno z prvkového měření profilů reziduálního vrypu pomocí elektronového mikroskopu. Na příčném (viz Obr.89a) a velmi názorném podélném (viz Obr.89b) profilu lze vidět, jak s proškrábnutím oxidačního filmu dochází uvnitř vrypu k poklesu signálu kyslíku (O) a vzrůstu již netlumeného signálu uhlíku (C). Křemík se sice

nachází i v SiCN vrstvě samotné, nicméně jeho zesílení z čistého Si substrátu detekováno není. Oblast měřená elektronovým mikroskopem odpovídá modrému výřezu z Obr.88a.



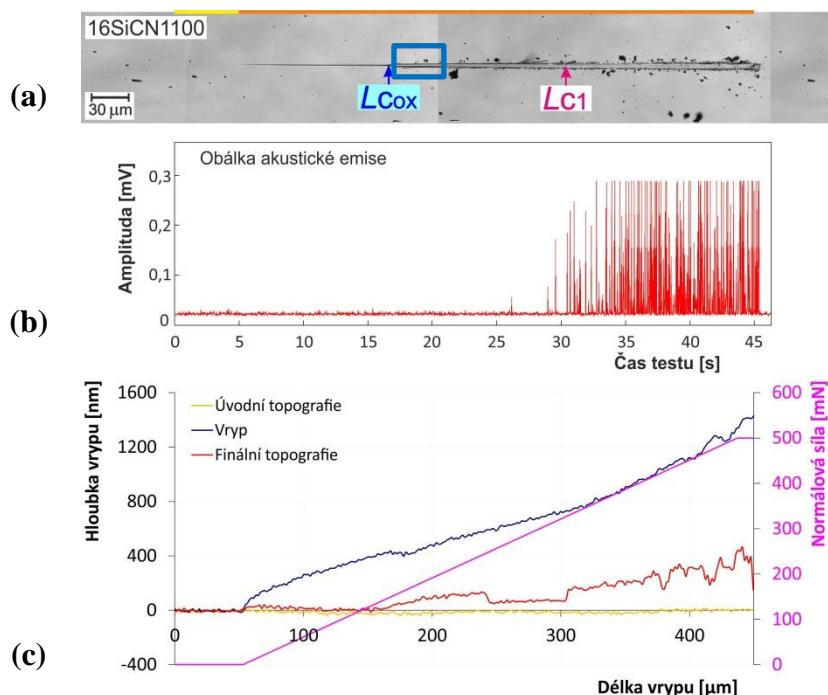
Obr.88 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *08SiCN1100* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



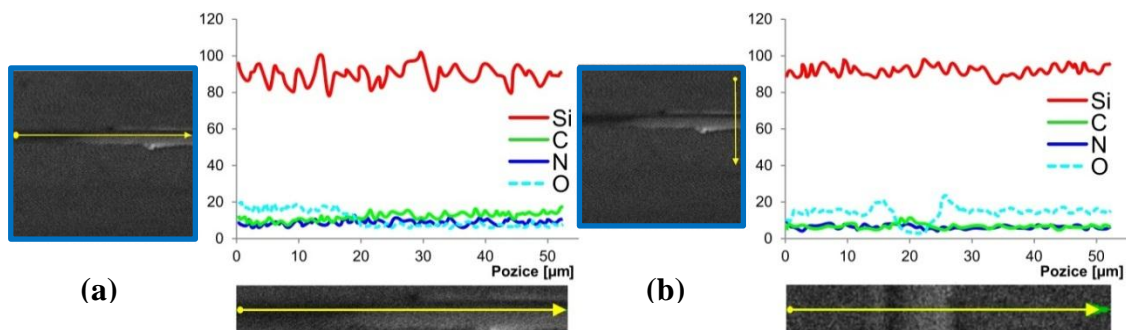
Obr.89 Prvkové analýza lineárního řezu ve vzorku *08SiCN1100* za pomoci elektronového mikroskopu v (a) podélném směru uvnitř vrypu a (b) v příčném směru.

Vzorek *16SiCN1100* se ve výsledcích jeví velmi podobně jako předchozí (*08SiCN1100*). Mikroskopický záznam (viz Obr.90a) ukazuje nejprve setření oxidačního filmu (L_{Cox}) a poté ne-zcela výrazné zvětšení otřepů na okraji vrypu. Událost prvotního selhání systému vrstva-substrát (L_{C1}) ukazuje až záznam akustických emisí (viz Obr.90b) skrze konstantní vzrůst amplitudy signálu, způsobený pravděpodobně růstem prasklin na rozhraní vrstva-substrát či v substrátu samotném. Záznam změny hloubky vrypu (viz Obr.90c) je opět citlivý již na proškrábnutí oxidačního filmu, přičemž změny v profilu hloubek (zhrubnutí záznamu) vykazuje spíše opožděně za bodem L_{C1} . Jako v předešlých případech i zde byla využita prvková analýza profilů pomocí elektronového mikroskopu (viz Obr.91), konkrétně oblasti

proškrabávání oxidačního filmu (z modrého výřezu Obr.90a). Obzvláště názorný podélný profil (viz Obr.91a) ukazuje, jak klesá signál kyslíku (O) zleva doprava, kde je přechod oxidačního filmu na odhalenou SiCN vrstvu.



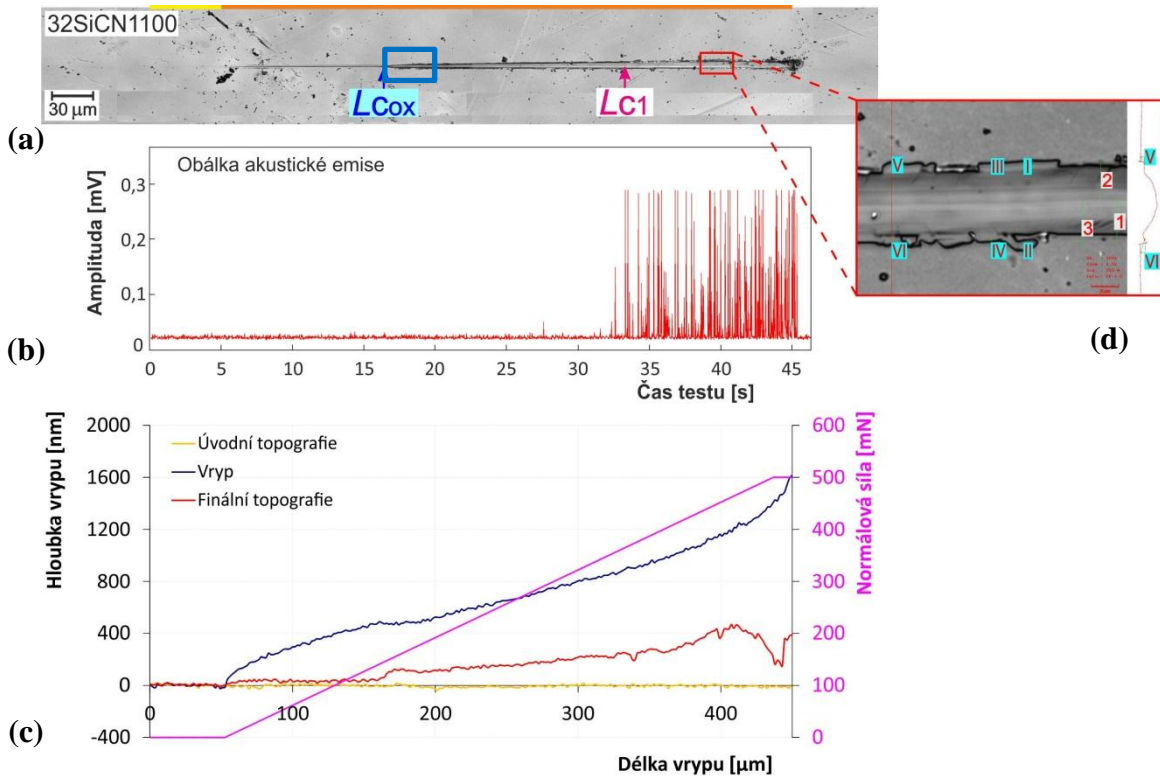
Obr.90 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku *16SiCN1100* s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.



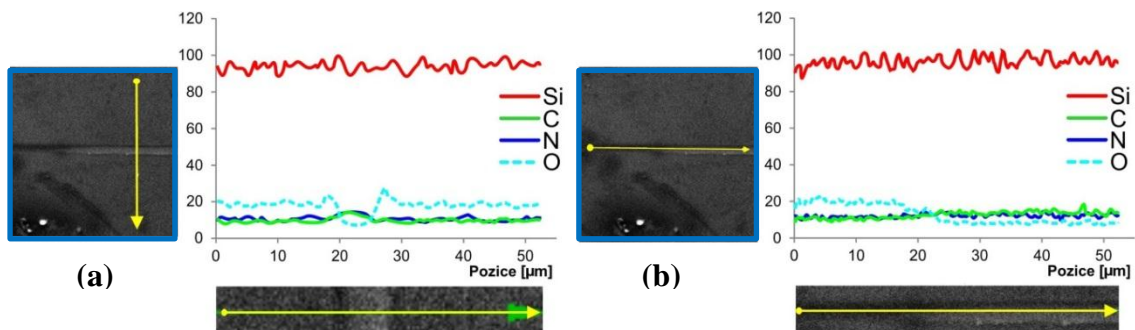
Obr.91 Prvkové analýza lineárního řezu ve vzorku *16SiCN1100* za pomoci elektronového mikroskopu v (a) podélném směru uvnitř vrypu a (b) v příčném směru.

Vzorek *32SiCN1100* následoval předchozí vzorky v trendu mírného zvyšování kritické zátěže, při zachování stejné odezvy na scratch test – po setření oxidačního tribofilmu docházelo ke zvětšování otřepů a prasklin na okraji vrypu. Bod proškrábnutí oxidačního filmu (L_{Cox}) je viditelný z mikroskopického záznamu na Obr.92a, přičemž je též potvrzen pozorováním elektronového mikroskopu na Obr.93. Modrá přerušovaná křivka kyslíku (O) ukazuje útlum přesně v oblasti přechodu z oxidačního filmu na odhalenou vrstvu. Vyhodnocení oxidačního filmu a jeho tloušťky bylo navíc provedeno prostřednictvím 3D měření profilů za použití většího zvětšení konfokálního mikroskopu, které je ukázáno v červeném detailu na Obr.92d. Zde je patrná plastická deformace vrypu a poblíž jeho okraje velmi drobné praskliny. Také je zde patrný ostrý

přechod výšky na okraji vyznačující odtržení oxidačního filmu, jehož tloušťka z profilů I-VI vychází 100 nm. Další profily 1-3 se zaměřují na absolutní hloubku vrypu, přičemž jejich hodnota kolem 500 nm ukazuje, že nedošlo k odlomení vrstvy. Odhlédneme-li od analýzy oxidačního SiO_x filmu a vrátíme se k vrstvě 32SiCN1100 samotné, prvotní praskání LC_1 ve studovaném systému detekuje především záznam akustických emisí (viz Obr.92b). Náhlý vzestup signálu poukazuje, jako u mnoha předchozích vzorků, na pravděpodobné praskání Si substrátu pod stále držící vrstvou. Záznam změny hloubky bod LC_1 neodhaluje, ale stejně jako v předchozích případech registruje již proškrábnutí oxidačního filmu (viz Obr.92c). Z finální topografie vychází tloušťka oxidačního filmu 100 nm, což souhlasí s předchozím mikroskopickým měřením.

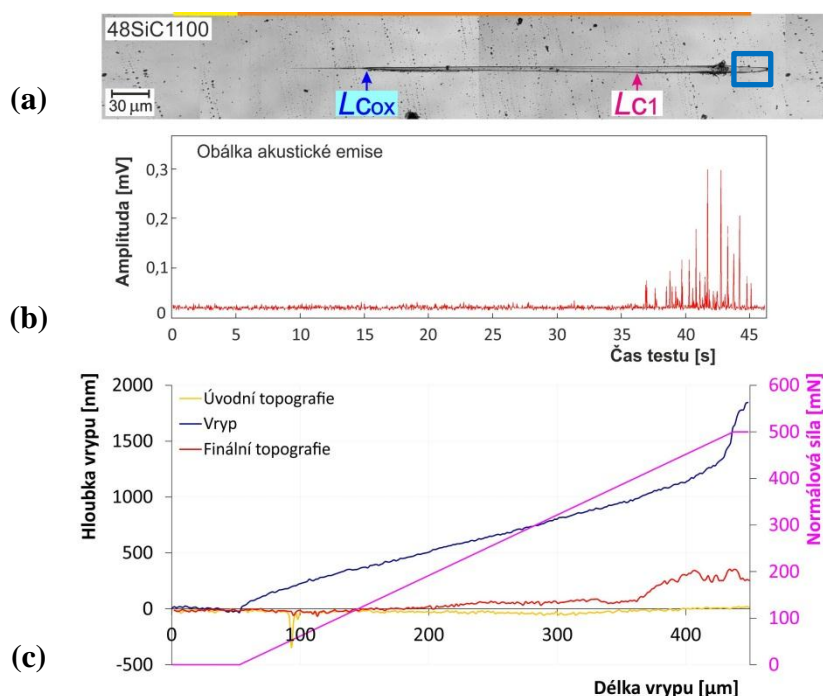


Obr.92 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku 32SiCN1100 s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

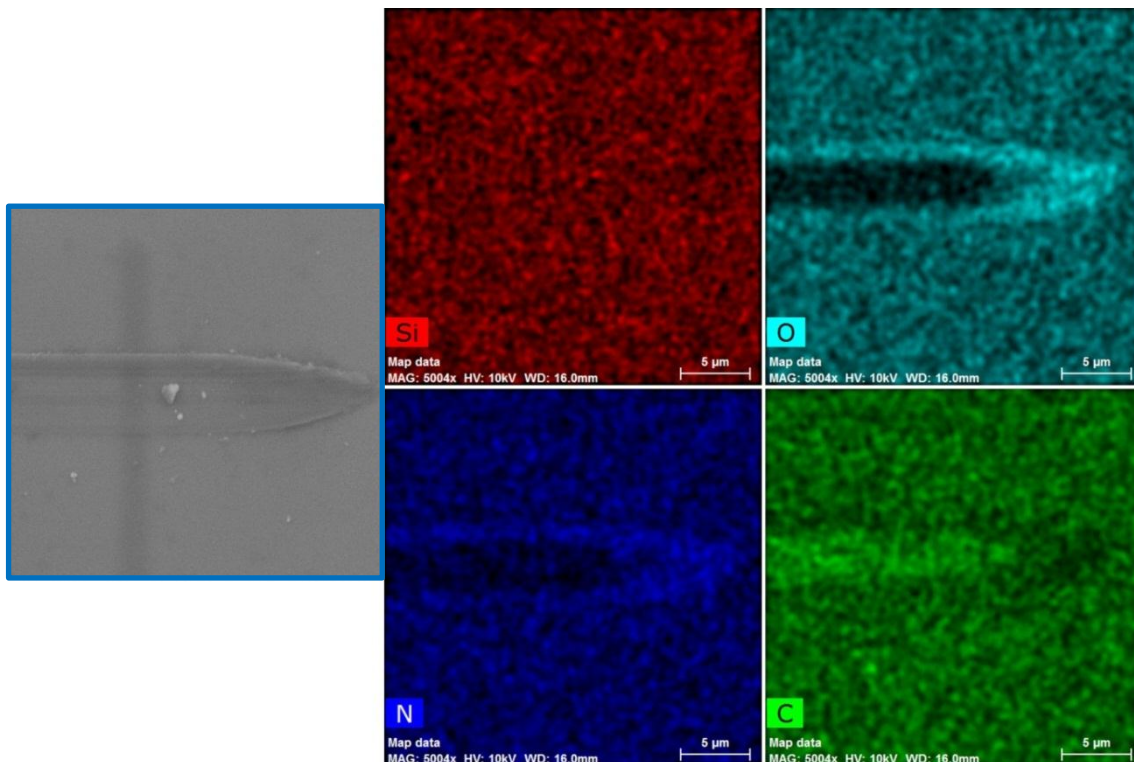


Obr.93 Prvkové analýza lineárního řezu ve vzorku 32SiCN1100 za pomoci elektronového mikroskopu v (a) příčném směru a (b) podélném směru uvnitř vrypu.

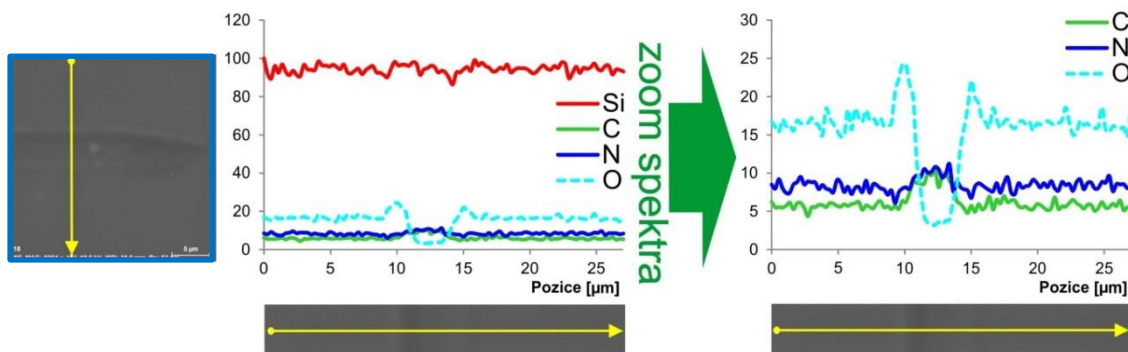
Posledním vzorkem z této měřené sady je **48SiCN1100** s nejvyšším obsahem dusíku ve struktuře. Mikroskopický záznam (viz Obr.94a) ukazuje jen počátek setření oxidačního filmu (L_{Cox}). Prvotní známka selhání v systému vrstva-substrát (L_{C1}) byla objevena jako obvykle ze záznamu AE (viz Obr.94b), kde postupný vzrůst signálu značí spíše postupné poškození v substrátu nebo na rozhraní substrát-vrstva, které není skrze neprůhlednou vrstvu mikroskopicky pozorovatelné. Záznam změny hloubky ukazuje v odpovídající oblasti L_{C1} pozvolné zvlnění v křivce finální topografie (viz Obr.94c). Pro zajímavost byla provedena prvková analýza, tentokrát z konce vrypu (viz Obr.95, oblast modrého výřezu z Obr.94a). Signál křemíku (Si) je konstantní v celém zorném poli, což značí, že nedošlo k proškrábnutí SiCN vrstvy až na křemíkový substrát. Naopak pokles signálu kyslíku (O) a odpovídající vzestup uhlíku (C) ve vrypu dokládá setření oxidačního filmu, kdy uhlík obsahující SiCN vrstva již není povrchově tlumena SiO_x signálem. Stejně měření za vyšší citlivosti je pak na Obr.96, ukazující příčný lineární prvkový profil ve stejné oblasti konce vrypu. Pokles signálu kyslíku je zde lépe kvantifikován v komparaci se signály ostatních prvků.



Obr.94 Komplexní analýza vybraného scratch testu vzorku **48SiCN1100** s pomocí (a) mikroskopického záznamu, (b) záznamu akustické emise a (c) záznamu změny hloubky vrypu.

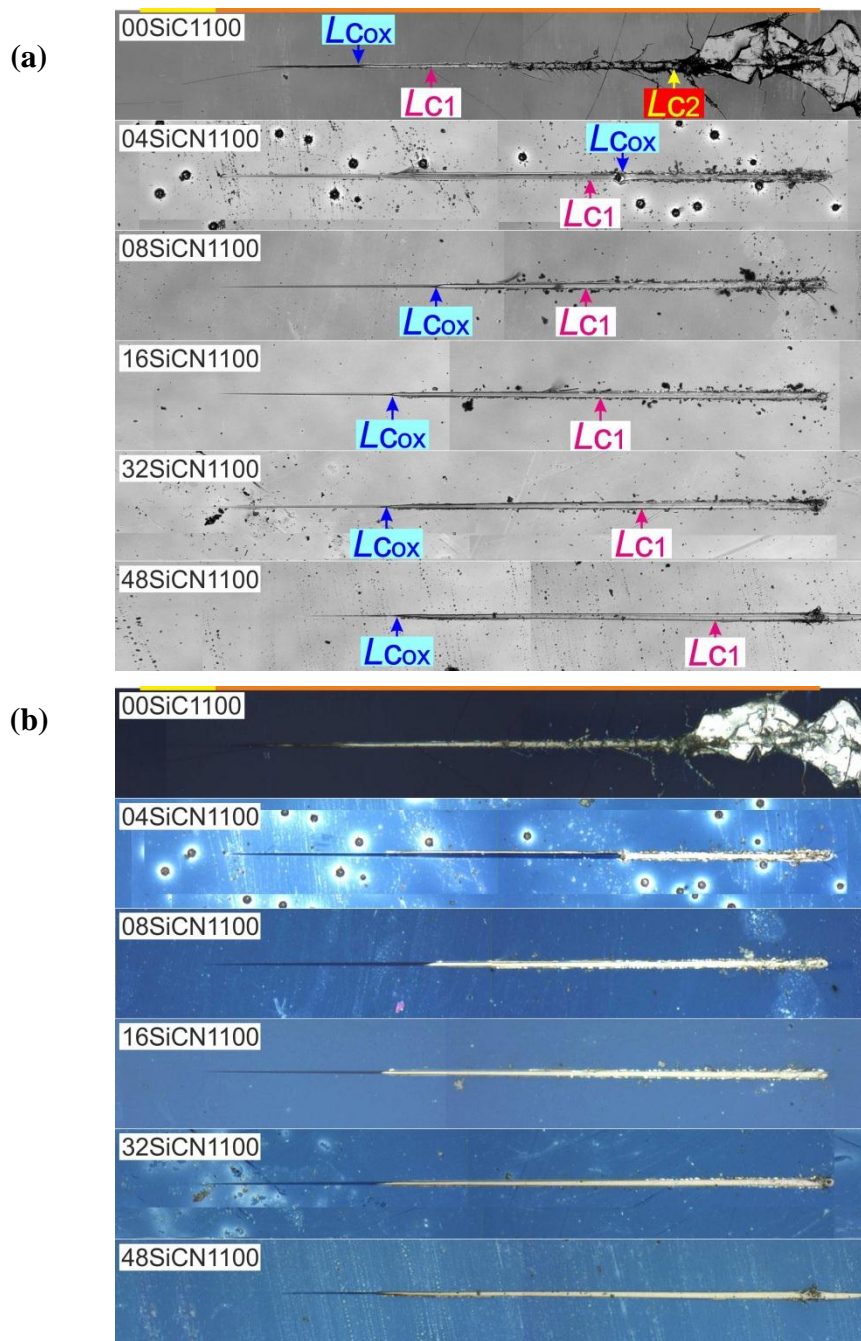


Obr.95 Prvkové mapy na konci vrypu vzorku *48SiCN1100* za pomoci elektronového mikroskopu.



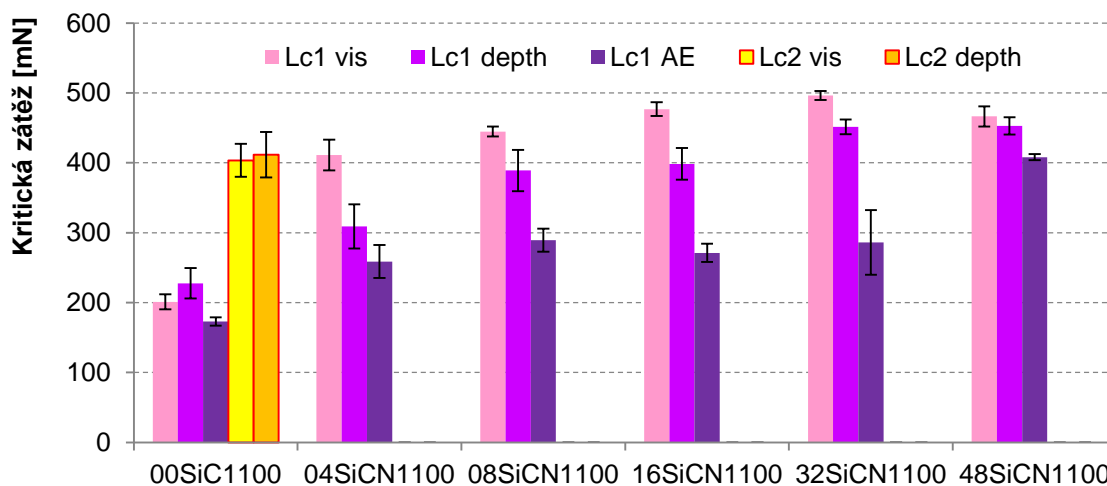
Obr.96 Prvkové analýza dvou lineárních řezů konce vrypu ve vzorku *48SiCN1100* za pomoci elektronového mikroskopu.

Konečné porovnání mikroskopických záznamů vybraných reprezentativních vrypů na všech vzorcích lze vidět na Obr.97 ve dvou modech zobrazení (konfokální a v bílém světle) pomocí laserového konfokálního mikroskopu LEXT. Toto porovnání reprezentuje vždy jen jeden vryp u každého ze vzorků. Mikroskopické záznamy, sice ukazují na počátek setření oxidačního filmu (L_{CoX}), skutečné prvotní praskání v systému vrstva-substrát (L_{CI}) však nastává později a odhaluje jej téměř výhradně jen záznam akustických emisí. Setření oxidačního filmu nevyvolalo žádný vzestup signálu AE.



Obr.97 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů testované sady vzorků žíhaných při 1100 °C ve vakuu, zobrazených v (a) konfokálním módu a (b) bílém světle.

Hodnoty průměrných kritických zátěží ze všech vrypů jsou uvedeny v grafu na Obr.98. Opět jsou ve sloupcích barevně odlišeny dva typy kritických zátěží i metod, jak byly získány.



Obr.98 Souhrn výsledků progresivních scratch testů na sadě vzorků žíhaných při 1100 °C na vzduchu. Prvotní praskliny v systému vrstva-substrát L_{C1} jsou značeny fialově a finální delaminace vrstvy L_{C2} žlutě. Dolními indexy „vis, depth a AE“ jsou odlišeny evaluační metody mikroskopického záznamu, hloubky vrypu, resp. akustických emisí.

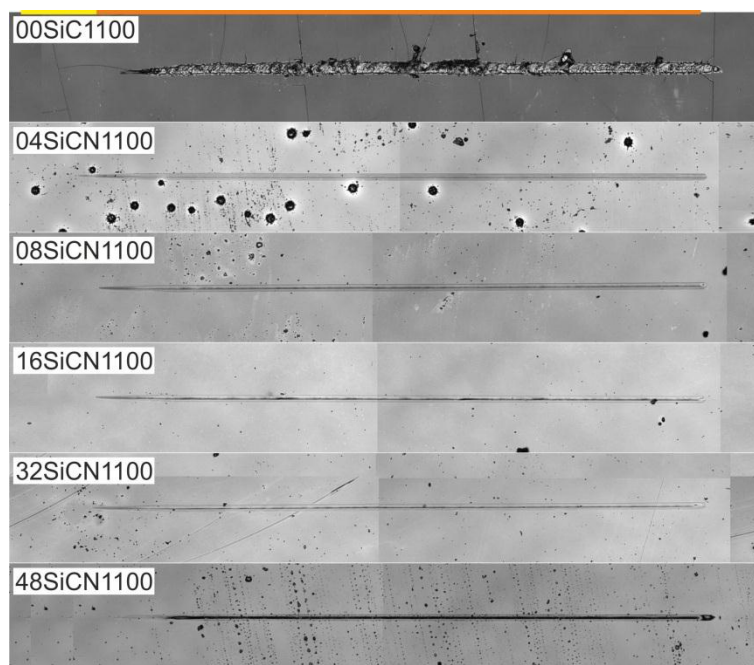
Výsledky opět potvrzují trend zvyšování odolnosti vrstev s rostoucím obsahem dusíku v daném vzorku. Jediný, který vykazoval kompletní delaminaci vrstvy, byl vzorek **00SiC1100** bez přítomnosti dusíku ve struktuře. Výrazný pokles tribologické odolnosti čistého SiC vzorku odpovídá zjištěnému výraznému poklesu hodnoty poměru H/E_r (viz Obr.30a, kapitola 6.3.). Ve všech vzorcích byla výrazná přítomnost oxidačního filmu z SiO_x , jako následek žíhání na 1100 °C v kyslíkové atmosféře. Vzorky tak vykazovaly nejprve setření oxidačního filmu a až poté počátek kritické zátěže L_{C1} (kromě druhého vzorku **04SiCN1100**, kde tomu vlivem kontaktu s pórem došlo současně). Kromě prvních dvou vzorků měly ostatní vzorky **08SiCN1100**, **16SiCN1100**, **32SiCN1100** a **48SiCN1100** velmi nevýrazný projev prvotního selhání systému vrstva-substrát, kdy z mikroskopických pozorování nelze téměř nic vyčíst. Naopak záznamy akustických emisí zde byly absolutně nezastupitelné a detekovaly prvotní selhání velmi přesně a jednoduše. Záznamy změny hloubek vrypu spíše pomáhaly určit u daných vzorků setření relativně tlustého (kolem 100 nm) oxidačního filmu.

V rámci této sady se vlivem vzniku tribofilmu očekávaly komplikace s jednoznačným určením selhání v systému vrstva-substrát, skrze možnost záměny poškrábnutí oxidačního filmu a vlastních SiC_xN_y vrstev. Tomu se zamezilo použitím elektronové mikroskopie a její schopnosti prvkových map. Ty vždy jednoduše dokázaly odhalit, zda se v daném případě jednalo o odhalení substrátu (vzestup signálu křemíku, de facto pouze u vzorku **00SiC1100**), či seškrábnutí oxidačního tribofilmu SiO_x na vrstvu SiC_xN_y (pokles signálu kyslíku).

Z hlediska hledání co nejodolnější vrstvy po žíhání na vysokou teplotu 1100 °C se tedy jeví jako kvalitní vrstvy **08SiCN1100**, **16SiCN1100**, **32SiCN1100** a **48SiCN1100**. Přičemž jako v předchozích sadách vzorků i zde je pozorován trend zvýšení odolnosti (vzrůstu kritické zátěže L_{C1}) s rostoucím obsahem dusíku až k nejlepšímu vzorku **48SiCN1100** dle grafu na Obr.97.

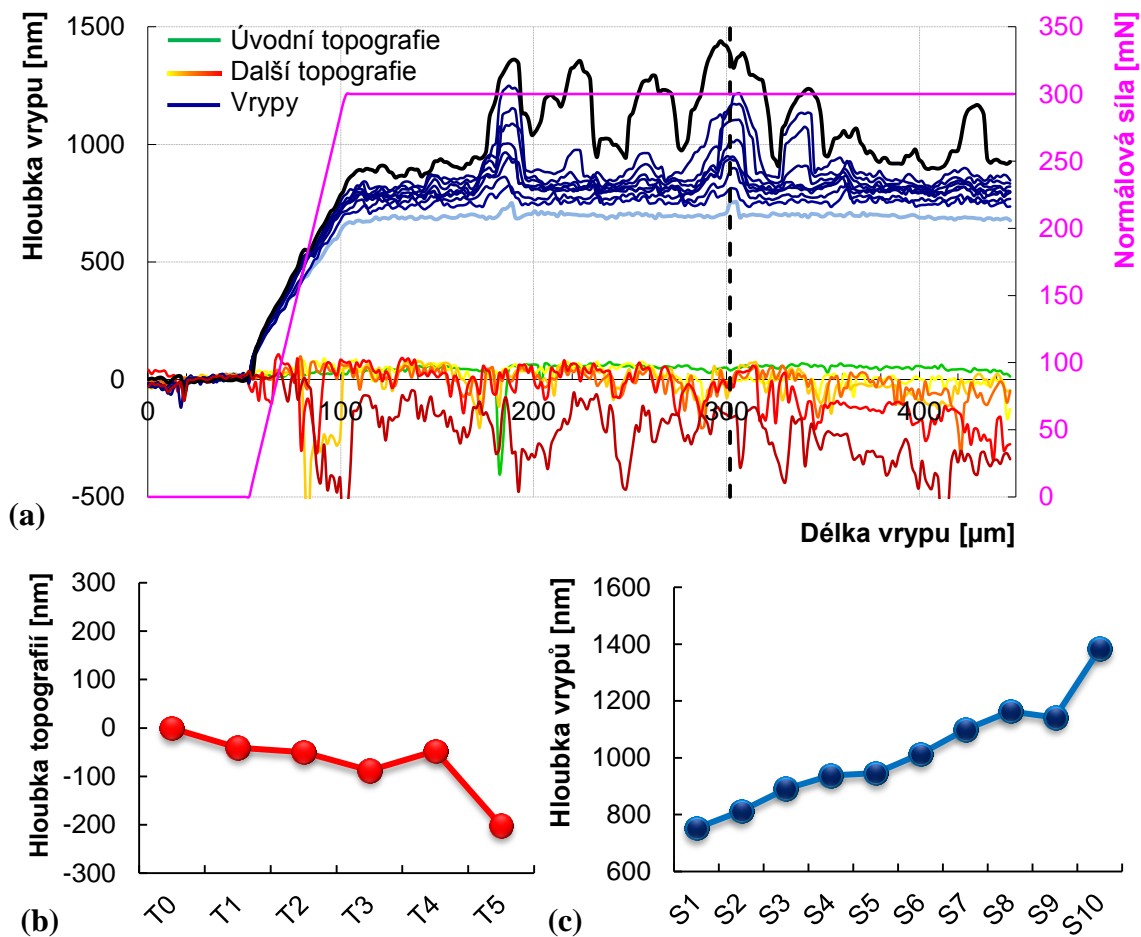
Výsledky MPWR

Vícepřejezdové zkoušky opotřebení (MPWR) na sadě vzorků žíhaných při 1100 °C na vzduchu byly provedeny za standardních parametrů. Reziduální vrypky po provedených testech jsou ukázány na Obr.99. Stejně jako u předchozích sad žíhaných při nižších teplotách vykazoval poškození vzorek bez dusíku **00SiC1100**, zatímco další vzorky vykazovaly jen setření oxidačního filmu a plastickou deformaci.



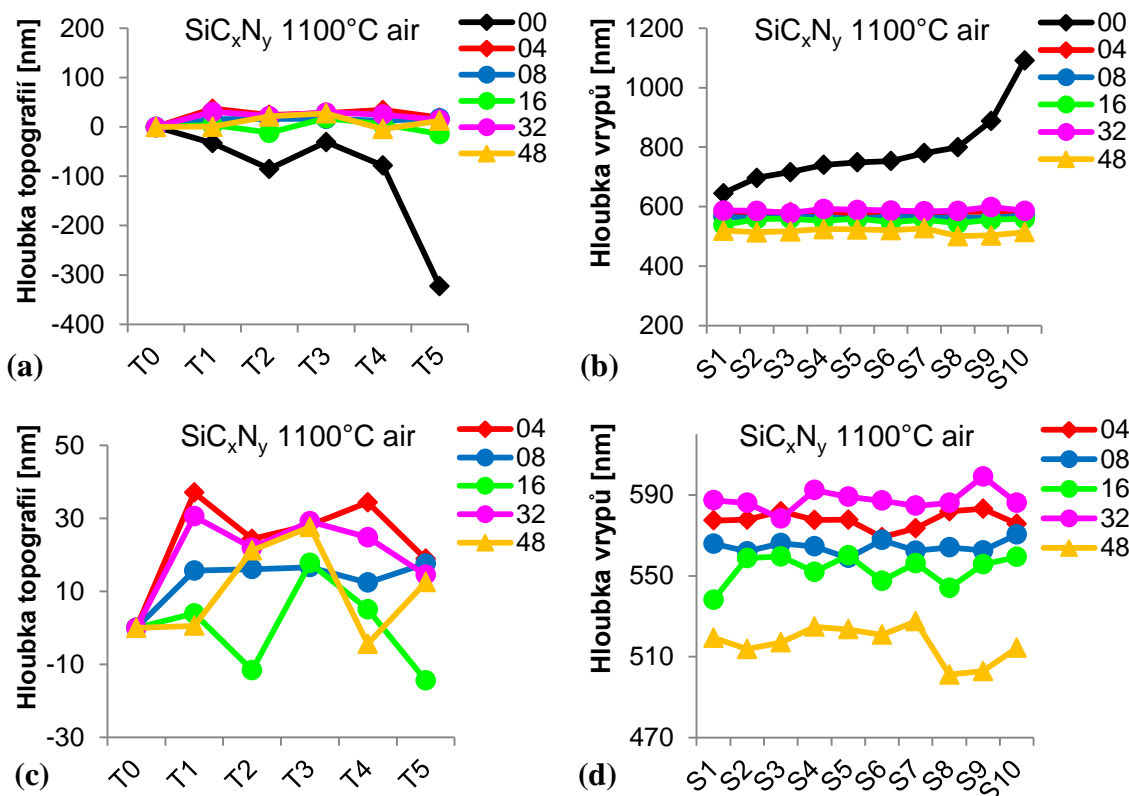
Obr.99 Mikroskopické záznamy reziduálních vrypů po MPWR testech na sadě vzorků žíhaných na 1100 °C na vzduchu.

Na jediný selhávající vzorek **00SiC1100** se podíváme v podrobnějším náhledu pomocí záznamu jednotlivých přejezdů. Na Obr.100a jde v průběhu zátěžných přejezdů vidět, že již v prvním z nich (S1) došlo k hloubkovému poskočení na dvou místech – kolem 190. a 300. mikrometru dráhy. První z nich lze vidět již na prvotní topografii (T0, zelený průběh). Podle pohledu na mikroskopické obrázky (viz Obr.99) se jednalo o předešlou prasklinu vyvolanou předchozími progresivními scratch testy u tohoto křehkého vzorku. Druhé poskočení na 300. mikrometru ale není v T0 vidět, lze tedy říci, že bylo vyvoláno právě prvotním zátěžným přejezdem S1. Další přejezdy pak ukazují především prohlubování a zvyrazňování destrukce kolem těchto dvou bodů, přičemž kolem osmého přejezdu (S8) již pozorujeme kolem pěti až šesti rozrytých bodů. Až poslední zátěžný přejezd S0 (černý průběh) ukazuje výrazný nárůst hloubky, tzn. až do něj si materiál vrstvy udržoval celistvost i přes několik bodových poškození. To reflektuje i graf přírůstků hloubek na Obr.100c. Informace z topografických přírůstků hloubek Obr.100b jsou zjevně ovlivněny troskami vrstvy, posouvající hodnoty do záporných čísel.



Obr.100 (a) Záznam hloubek všech vrypů a topografií vícepřejezdového testu opotřebení na vzorku *00SiC1100*. Přerušovanou kolmicí je naznačen bod dráhy vrypu, kde je sledován (b) vývoj hloubky následných topografií a (c) vývoj hloubky následných zátěžných vrypů.

U ostatních vzorků s dusíkem ve struktuře není vidět jakékoliv poškození, pouze plastická deformace či setření oxidačního filmu. Souhrnné grafy všech přírůstků hloubek zátěžných vrypů, popř. topografických skenů MPWR testů na všech vzorcích jsou uvedeny na Obr.101a, resp. Obr.101b. Výrazně nejvyšších přírůstků hloubek dosahuje vzorek *00SiC1000*, který tímto smazává rozdíly mezi ostatními vzorky. Pro odlišení rozdílů mezi ostatními vzorky jsou uvedeny další průběhy na Obr.101d bez něj. Lze vidět, že nejmenší hloubky bylo dosaženo u vzorku *48SiCN1100* s maximálním obsahem dusíku, přičemž mezi jednotlivými zátěžnými přejedy nebyl výrazný rozdíl. To je v zajímavém kontrastu oproti vzorku se stejným složením, žíhaným při 900 °C ve vakuu, kde byly hloubky zátěžných vrypů naopak nejhlubší.



Obr.101 Porovnání vývoje hloubky testů opotřebení sady měřených vzorků vrstev žíhaných při 1100°C na vzduchu pro (a) následné topografické přejezdy a (b) následné zátěžné vrypů. Vzhledem k výrazným přírůstkům u vrstvy 00SiC1100 jsou ještě zobrazeny výsledky ostatních vrstev bez ní v detailech (c) a (d).

S přihlédnutím k výsledkům obou typů testů – progresivního i vícepřejezdového – vykazuje nejvyšší odolnost vzorek s maximálním obsahem dusíku 48SiCN1100, přičemž stejně jako v předešlých případech má nejmenší odolnost vzorek 00SiC1100 bez dusíku.

6.4.6. Porovnání tepelného působení na vzorky konstantního složení

Doposud byly výsledky scratch testů na SiC_xN_y vrstvách diskutovány v jednotlivých kapitolách 6.4.1. až 6.4.5. z pohledu konstantní teploty (pokojová a žíhací teploty) pro vzorky různého chemického složení. V souhrnných snímcích reziduálních vrypů i grafech kritických zátěží tak lze vyhodnotit vliv dusíku ve struktuře vrstvy při dané tepelné zátěži. To, jak si vedl každý jednotlivý vzorek postupně při navyšujících teplotách žíhání, lze z textu také rozeznat, nicméně pro pohodlí jsou mikroskopické záznamy i hodnoty kritických zátěží přeskládány do tohoto druhého pohledu. Výsledky každé ze šesti chemicky odlišných vrstev 00SiC, 04SiCN, 08SiCN, 16SiCN, 32SiCN a 48SiCN jsou diskutovány v této kapitole a uvedeny ve formě obrázků reziduálních vrypů a grafů výsledků na Obr.Příloha2 až Obr.Příloha7. Nejedná se tedy o nová naměřená data, pouze o odlišný pohled na porovnání tribologických výsledků z předchozích kapitol.

Výsledky scratch testů s progresivním zatěžováním

Z předchozích výsledků měření mechanických vlastností a tribologických testů se právě **00SiC** vrstva jeví nejodlišněji v porovnání s ostatními vrstvami s dusíkem **xxSiCN** ($x = 04-48$). Nejvyšší tvrdost **00SiC** vrstvy vede ke křehkosti, která se projevila výrazným selháním při progresivních i vícepřejezdových scratch testech výraznou delaminací vrstvy. Žihání vzorků pak růst křehkosti ještě zvýraznilo, což se projevilo poklesem kritické zátěže pro prvotní selhání vrstvy (L_{C1}). Prvotní praskliny mají také výrazně „křehký charakter“ – jsou větší, následují rychle po sobě a někdy jsou prodlouženy velmi daleko mimo vryp a zakončeny až křížením s další prasklinou (viz Obr.Příloha2a a 3a). To značí výrazný pokles lomové houževnatosti. Kritická zátěž pro delaminaci vrstvy (L_{C2}) se v průměru nijak výrazně neměnila (viz Obr.Příloha4a), avšak vzhled odlomených částí vrstev byl po žihání mírně odlišný. Zatímco v nežíhaném **00SiC** docházelo k odlamování ve formě velkého plátu vrstvy, po žihání (**00SiC700** až **00SiC1100**) se odlamují menší kusy vrstev. I to značí zvýšenou křehkost, tj. menší lomovou houževnatost.

Vzorek **04SiCN** je prvním z řady dusíkem dopovaných vzorků. Na vybraných vrypech z progresivních scratch testů (viz Obr.Příloha2b a 3b) lze vidět delaminaci u nežíhaného vzorku **04SiCN** formou oddělení velkého plátu vrstvy. Po žihání při 700 a 900 °C se již neoddělují tak velké kusy vrstev. Nejvyšší teplota žihání na vzduchu při 1100 °C (vzorek **04SiCN1100**) vedla ke zpevnění vrstvy, která již nevykazovala delaminaci. Průměrné hodnoty kritických zátěží na Obr.Příloha4b ukazují stagnaci velikostí L_{C1} kolem střední hodnoty, přičemž nejmenší je pro žihání na 900 °C ve vakuu (vzorek **04SiCN900vac**). To potvrzuje důležitost vytvořeného oxidačního tribofilmu, který se právě v tomto případě zformovat nemohl. Stejně tak hodnota kritické zátěže pro delaminaci vrstvy (L_{C2}) je u tohoto vzorku nejnižší.

Nárůst koncentrace dusíku na 20 at.% vedl k podobným výsledkům jako u předchozí sady. **08SiCN** vrstvy žíhané při 700 a 900 °C na vzduchu a 900 °C ve vakuu na konci vrypů vykazovaly praskání, avšak to bylo již menšího rozsahu, navíc u 900 °C na vzduchu došlo jen k povrchovému oddělení části vrstvy. Hodnoty kritické zátěže L_{C1} opět kulminují kolem střední hodnoty (viz Obr.Příloha4c), přičemž nejvyšších hodnot dosahují u nejvyšší teploty žihání 1100 °C na vzduchu.

Vzorek **16SiCN** s 27 at.% dusíku vykazoval velkoplošnou delaminaci vrstvy po progresivních testech jen u nežíhaných vzorků a omezené poškození uvnitř vrypu po 900 °C žihání ve vakuu (viz Obr.Příloha2d). Díky barevnému zobrazení (viz Obr.Příloha3d) lze pozorovat i vliv oxidačního filmu na změnu barvy vrstvy, popř. setření téhož filmu u vrstev s větším množstvím dusíku (**16SiCN900** a **16SiCN1100**). Průměrné hodnoty prvotní kritické zátěže L_{C1} setrvale rostou od nežíhaných k nejvyšší teplotě žihání (viz Obr.Příloha4d).

Sady vzorků s nejvyšší koncentrací dusíku **32SiCN** a **48SiCN** (s 36 at.% N, resp. 40 at.% N) již v reziduálních vrypech vykazují jen a pouze plastickou deformaci vrstvy bez L_{C2} , a to i u nežíhaných vzorků. Na okrajích vrypů lze vidět jen drobné praskliny, které jsou nejvýraznější u vzorku **32SiCN900vac**, žíhaném při 900 °C ve vakuu (viz Obr.Příloha2e a 02f). Kritická zátěž L_{C1} mnohdy počátku těchto prasklin odpovídala, či

byla určena o něco dříve ze záznamu AE. Průměrné hodnoty ukazují jednoznačný trend růstu hodnot kritických zátěží s teplotou žhání na vzduchu ve směru 700 °C → 1100 °C (viz Obr. Příloha 4e a 04f). Vzorek **42SiCN** tak vykazuje vůbec nejvyšší hodnoty kritických zátěží ze všech vzorků, přičemž absolutně nejvyšší hodnoty $L_{C1} = 442$ mN je dosaženo po jeho žhání na 1100 °C ve vzduchu. V tomto případě je jednoznačný efekt vytvořeného SiO_x tribofilmu. Pro porovnání, na stejnou teplotu žháný vzorek čistého SiC vzorku **SiC900vac** vykazuje výrazně nižší hodnotu $L_{C1} = 200$ mN.

Výsledky MPWR

Vícepřejezdové testy opotřebení taktéž ukazují vzrůst křehkosti u **00SiC** po žhání, kdy u originálního vzorku k selhání vrstvy nedošlo, avšak po žhání došlo k odlamování vrstvy (viz Obr. Příloha 5a a 06a). Vývoj změn hloubek (viz Obr. Příloha 7a) názorně ukazuje selhání po žhání. Zajímavý je rozdíl po žhání na vzduchu (vzorek **00SiC900**) a ve vakuu (vzorek **00SiC900vac**), kdy v druhém případě je rozrytí vrypu vizuálně výraznější avšak závěrečná topografická hloubka je zcela stejná

Zavedení již malého množství dusíku do struktury vede k výraznému zlepšení odolnosti při vícepřejezdových testech. Od vzorku **04SiCN** po vzorek **48SiCN** nedošlo ani u nežháných ani po všech žháních k poškození vzorků v průběhu testů, patrný je jen plastický vryp se setřením případného SiO_x oxidačního filmu (viz Obr. Příloha 5 a 06). Drobné rozdíly tak lze sledovat jen v rámci rozdílů jednotlivých přírůstků topografických a zátěžných hloubek (viz Obr. Příloha 7). Zatímco první topografické přejezdy popisují jen reziduální plastickou deformaci vrypu tak zátěžové berou v potaz elastickou i plastickou deformaci. Bereme-li v potaz ostatní vzorky mimo **00SiC**, tak největších topografických i zátěžných hloubek bylo dosaženo vždy u jejich nežháných variant. Rozdíl u topografických hloubek u nežháných vzorků oproti žháným mírně rostl s koncentrací dusíku od 8% pro **04SiCN** vzorek po 13 % pro **48SiCN** vzorek. Topografické a zátěžné hloubky se pro různé žhací teploty nijak výrazně nelišily; s velmi malým rozdílem bylo nejmenších hloubek u finálních přejezdů (po S10 a T5) dosaženo prakticky shodně u variant vzorků žháných při 700 °C na vzduchu a 900 °C ve vakuu.

6.5. Příčné řezy vrstev FIB - vnitřní struktura prasklin

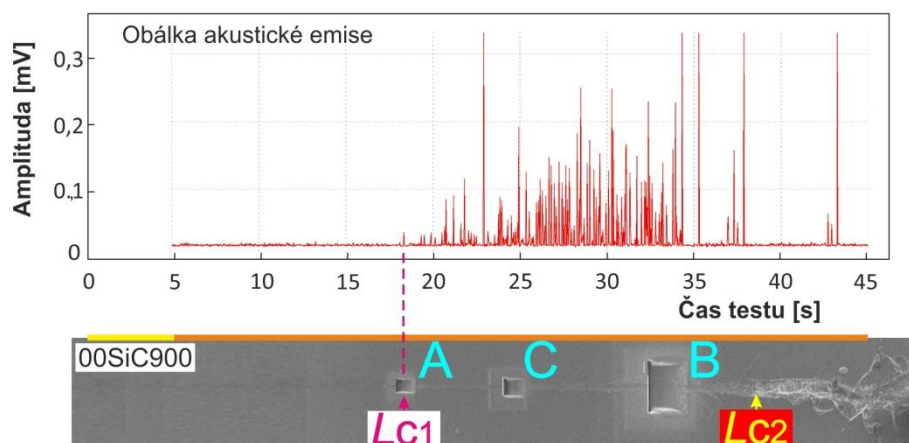
Vyhodnocení různých typů vrypových zkoušek je v technické i výzkumné praxi prováděno převážně ze záznamu hloubky vrypu či mikroskopickým pozorováním reziduálních vrypů. V této práci byla předvedena analyzační síla třetí vyhodnocovací techniky – kontinuálního záznamu akustických emisí, která pomáhá odhalit i nepozorovatelné praskliny v systému vrstva-substrát (např. na rozhraní substrát-neprůhledná vrstva). O dynamice vyvolaných typů poškození (vzniklých prasklin a jejich vývoje) pak lze usuzovat hlavně z porovnání jejich mikroskopických záznamů za vysokého zvětšení/rozlišení a záznamů akustické emise. Takto lze určit, zda se praskliny od bodu jejich vzniku šířily dopředně nebo zpětně. Avšak jejich vývoj je takto studován jen na povrchu a nic není známo o rozsahu jejich průniku do hloubky vzorku -

k rozhraní vrstva-substrát či hlouběji do substrátu. Nejvíce bylo o dynamice studovaných $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ vrstev zjištěno z měření na nežíhaném vzorku bez dusíku **00SiC**, kde bylo díky zpětnému odlomení vrstvy odhaleno praskání substrátu, které bylo jako vůbec první pozorovatelné selhání označeno kritikou zátěží L_{C1} (viz. Obr.32).

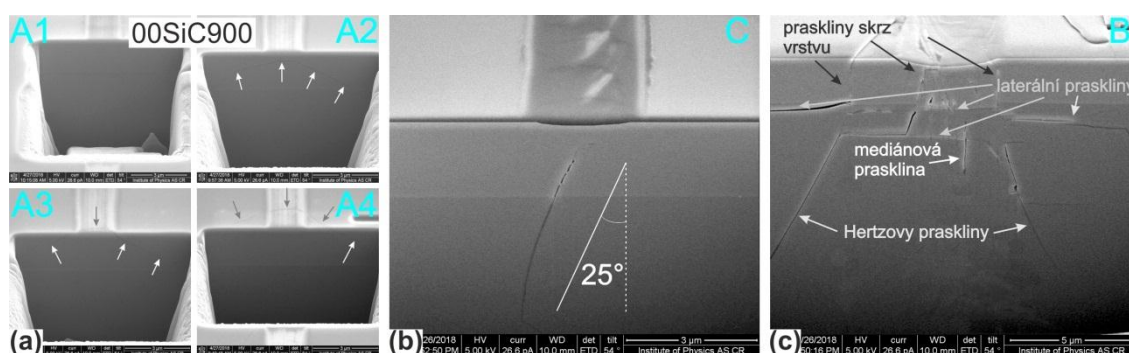
Vzhledem k tomu, že u ostatních vzorků nedošlo k příhodnému zpětnému odlomení, lze dynamiku selhání systému odvozovat právě a jen od **00SiC** vzorku na základě podobnosti s ostatními systémy a podobné velikosti amplitudy detekovaného signálu AE. Odhalit přesné informace o prvotním praskání ve vzorcích (kolem L_{C1}) a též další informace o vývoji a rozšíření prasklin v oblasti okolo druhé kritické zátěže L_{C2} , tak pomůže až vytvoření řezů reziduálních vrypů. K tomu byla využita technika Focused Ion Beam (FIB), která za pomoci urychlených iontů Galia pracuje jako velmi přesný skalpel, umožňující odprašovat materiál v geometricky přesně definované oblasti s přesností stovek či desítek nanometrů.

Pro zkoumání byly vybrány tři vzorky ze sady žíhané při 900 °C ve vzduchu. Prvním byl vzorek bez dusíku **00SiC900** a poté dva vzorky s nejvyšším obsahem dusíku **32SiC900**, **48SiC900**. Ke zkoumaným reziduálním vrypům jsou přiloženy příslušné záznamy AE. Oblasti příčných řezů byly vybrány s ohledem na určené kritické zátěže. Oblast „A“ u každého vrypu vždy odpovídá výskytu prvotních detekovaných prasklin při L_{C1} . Další řezy byly vybrány v pozdějších oblastech rozvinutého praskání v systému vrstva-substrát.

Na Obr.102 je uveden přehledový obrázek vrypu na vzorku **00SiC900**. V 18. sekundě přiloženého záznamu AE je pozorován vzestup signálu odpovídající nevýrazné tenzní kohezní obloukové prasklině z mikroskopického záznamu (tj. L_{C1}). V této oblasti, označené jako „A“ bylo provedeno několik příčných řezů po sobě ve směru k počátku vrypu. Na Obr.103a jsou poskládány ve směru od počátku vrypu A1 až A4. Sledovaná prasklina má počátek na povrchu uprostřed vrypu (A3), od nějž se šířila zpětně (A2) při zachování jejího sedlovitého tvaru hlouběji do vrstvy, s okraji zasahujícím až k rozhraní se substrátem (pravá prasklina na A2). V takovém případě pro rozpoznání kauzálního vývoje praskliny právě velmi pomůže metoda AE, protože ta dokáže určit bod iniciace praskliny a FIB zase určí, kam a jak se prasklina šíří. Druhý příčný řez ve vrypu, označený jako oblast „C“ ukazuje prasklinu skrz rozhraní vrstva-substrát, odchýlenou o 25° od vertikály (viz Obr.103b). S růstem zatížení při vrypu se vzorec prasklin mění a začíná být intenzivnější. To je patrné z řezu v oblasti „B“ (viz Obr.103c), která předchází delaminaci vrstvy, kde je pozorováno několik prasklin skrze tloušťku vrstvy. Vidět lze i vzájemné křížení systému mediánových a laterálních prasklin, které byly popsány v [254, 255].



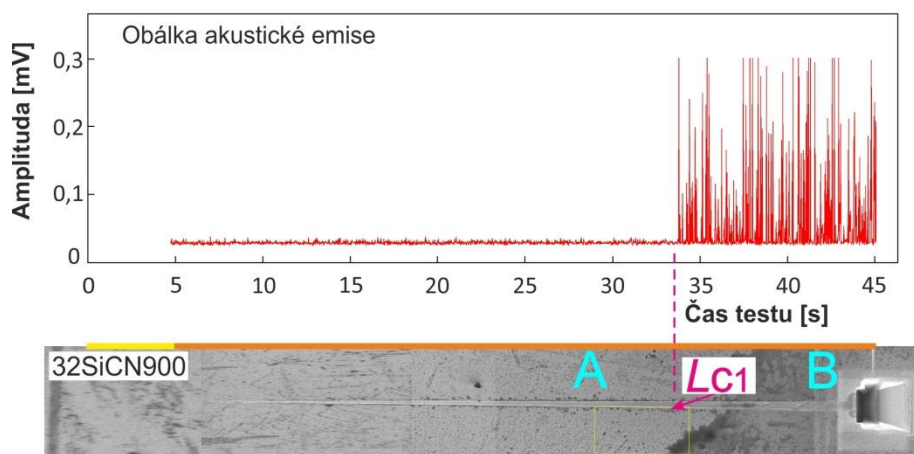
Obr.102 Přehledový obrázek reziduálního vrypu po progresivním scratch testu se záznamem akustické emise provedeném na vzorku *00SiC900* s označenými oblastmi FIB příčných řezů vybranými na podle polohy kritických zátěží, které jsou též vyznačené.



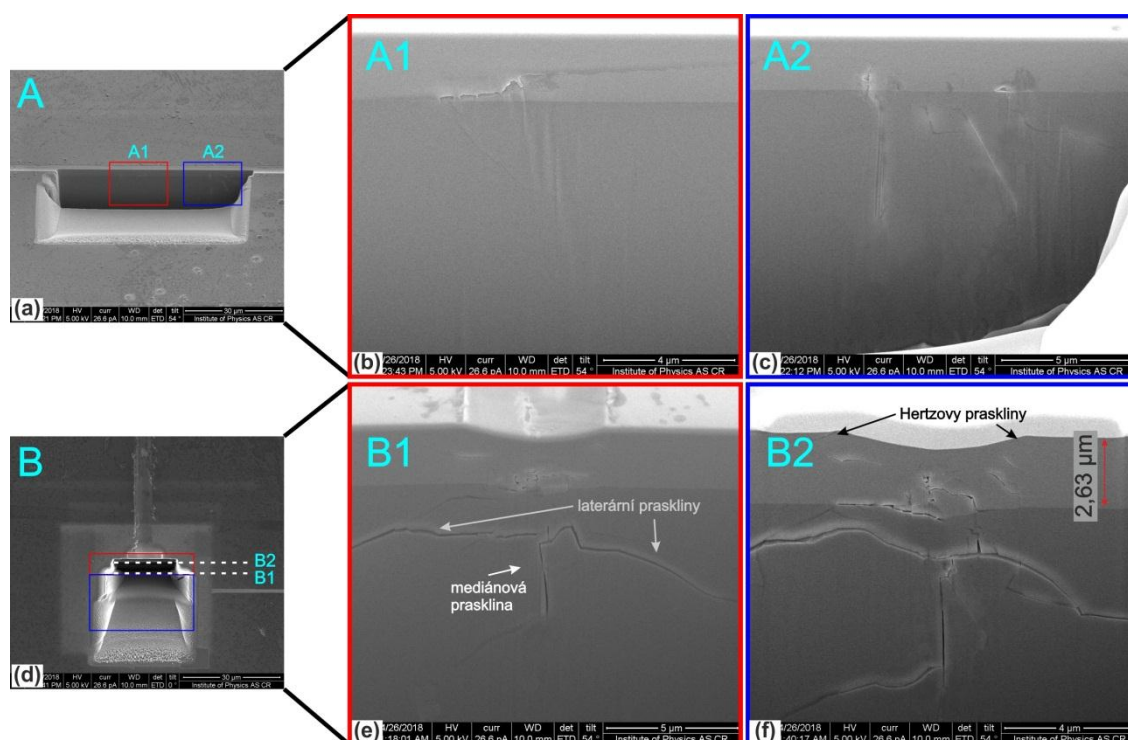
Obr.103 Detaily FIB příčných řezů na vzorku *00SiC900* odpovídající (a) oblasti prvotního praskání L_{C1} , (b) vyvinuté praskliny v pozdější části, (c) rozpraskaná oblast těsně před delaminací vrstvy při L_{C2} .

Oblast „A“ u druhého zkoumaného vzorku *32SiC900* opět odpovídá počátku prvotního praskání L_{C1} při progresivním scratch testu (viz Obr.104). Tentokrát byl zvolen řez ve směru podélném k pohybu hrotu, aby byla nalezena shoda s prvotním signálem v záznamu AE. Na jejím detailu (viz Obr.105) lze vidět laterální i mediánové praskliny (viz Obr.105e) ve vrstvě i křemíkovém substrátu, přičemž praskliny se nešířily až k povrchu vrstvy. Je nutno poznamenat, že pozorovaný typ prasklin dobře odpovídá oblasti „C“ u předchozího vzorku *00SiC900*, kde se tyto objevily až dále za prvotními prasklinami na povrchu vrstvy. Nedetekce povrchových tenzních prasklin u *32SiC900* tak ukazuje na zvýšenou houževnatost vrstvy s obsahem dusíku.

Příčný řez v oblasti „B“ na konci vrypu byl ubírán ve dvou krocích po 5 μm (viz Obr.105d). V posledním řezu „B2“ byl povrch před oprašováním povrstven platinou za cílem ochránit oxidační film pro jeho budoucí analýzu (viz Obr.105f). Ten však ani po takovém postupu nebylo možné následným zobrazením elektronovým mikroskopem v SEM módu odhalit. V řezech jde pozorovat výrazné laterální i mediánové praskliny především v křemíkovém substrátu. Ve vrstvě samotné je několik kratších prasklin s největší koncentrací poblíž rozhraní se substrátem. Praskliny se však ani v této závěrečné oblasti nešířily až k povrchu vrstvy, což může být spojeno s kompresivním zbytkovým napětím ve vrstvě [6].

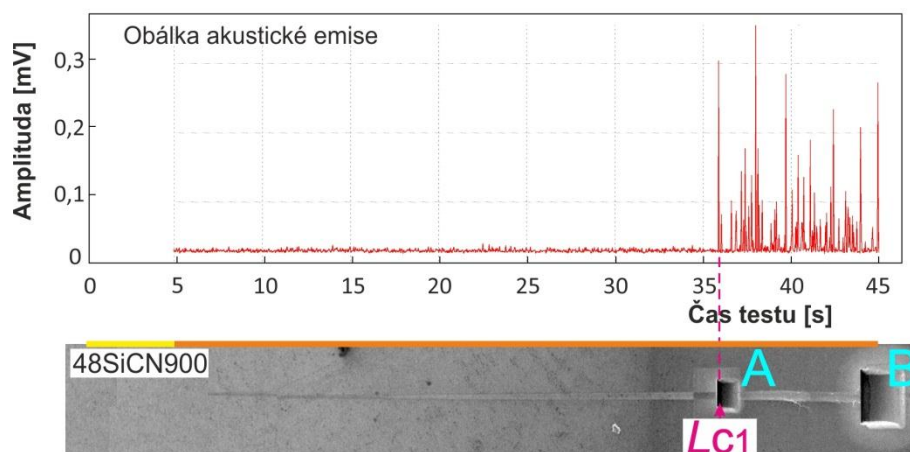


Obr.104 Přehledový obrázek reziduálního vrypu po progresivním scratch testu se záznamem akustické emise provedeném na vzorku **32SiCN900** s vyznačenými oblastmi FIB řezů.

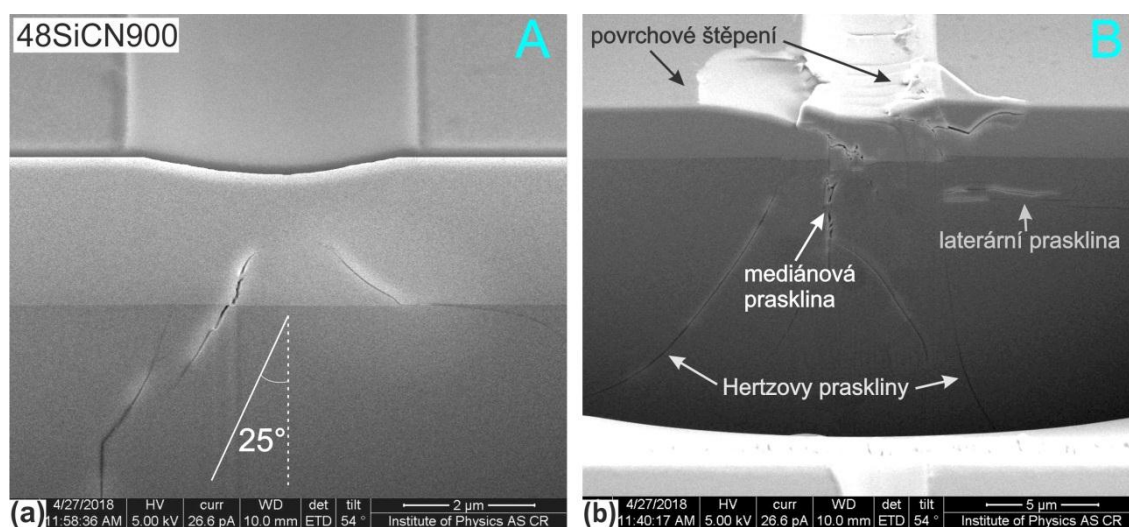


Obr.105 Detailní FIB řezy na vzorku **32SiCN900** odpovídající (a-c) oblasti prvotního praskání L_{c1} a (d-f) vyvinutým prasklinám na konci vrypu.

Prvotní praskání u třetího zkoumaného vzorku **48SiCN900** nastalo, podobně jako u předchozího vzorku **32SiCN900**, až v pozdější části vrypu, tzn. při vyšší kritické zátěži než u vzorku bez dusíku **00SiCN900** (viz Obr.106). V detailním řezu oblastí odpovídající prvotnímu signálu ze záznamu AE (tj. L_{c1}) lze vidět dvě praskliny skrze rozhraní vrstvy, které však nedosahují na povrch (viz Obr.107a). Na konci vrypu bylo vidět pouze nevýrazné praskliny a dvě oblasti povrchového odštěpení vrstvy. Příčný řez v odpovídající oblasti „B“ ukazuje výrazné praskání substrátu s několika dolů směřujícími prasklinami a jedinou laterální prasklinou (viz Obr.107b). Oproti **00SiCN900** však nebylo pozorováno praskání skrze tloušťku vrstvy, což jen potvrzuje lepší odolnost vrstvy s dusíkem.



Obr.106 Přehledový obrázek reziduálního vrypu po progresivním scratch testu se záznamem akustické emise provedeném na vzorku s nejvyšší koncentrací dusíku **48SiCN900** s vyznačenými oblastmi FIB řezů.



Obr.FIB-06 Detaily FIB příčných řezů na vzorku **48SiCN900** odpovídající (a) oblasti prvotního praskání L_{C1} a (b) vyvinutým prasklinám na konci vrypu.

Příčné řezy s pomocí FIB jednoznačně ukazují rozdílnou odezvu na tribologické namáhání u čisté 00SiC vrstvy a dvou dusíkem dopovaných SiCN vrstev po žihání na 900 °C. V případě vzorku **00SiC900** došlo při nízké zátěži k tenznímu obloukovému praskání omezenému na objem (křehké) vrstvy a až později se objevily přes rozhraní vrstva-substrát. Ty byly u **32SiCN900** a **48SiCN900** vzorků identifikovány jako prvotní praskliny při progresivním testu, přičemž se nešířily k povrchu vrstvy. Výsledky ukazují na vyšší lomovou houževnatost SiCN vrstev v porovnání s SiC vrstvami, která se zachovává i po vystavení vyšším teplotám. Pro vyvolání prasklin je u systému SiCN-Si nutno vyšších namáhání.

Je nutno podotknout, že prvotní praskliny u **32SiCN900** a **48SiCN900** by nebylo možno detekovat tradičními metodami vyhodnocení scratch testu – záznamem hloubky ani mikroskopickou technikou. Až záznam AE nám odhalil, že k iniciaci poškození uvnitř systému dochází. FIB nám pak potvrdil, že se jedná o příčnou prasklinu, jejíž původ zatím nelze jednoznačně přiřadit k vrstvě nebo substrátu. Zatímco FIB je metoda nákladná, AE je v měřicí praxi velmi jednoduše využitelná.

7. ZÁVĚR

Tato dizertační práce se v teoretické části zaměřila na studium lokálních mechanických a tribologických vlastností s pomocí rozboru příslušných (nano)indentačních a vrypových zkoušek (scratch testu). Druhá zmíněná metoda se v posledních dekádách vyvinula v prakticky nejpoužívanější metodu pro vyhodnocení adhezně/kohezních vlastností systémů vrstva-substrát. Je nutno podotknout, že tradiční vyhodnocovací techniky, kterými jsou záznam změny hloubky vrypu a mikroskopické pozorování reziduálního vrypu, se mohou v mnoha případech jevit jako nedostatečná varianta. Například v případě vrstvy, jejíž praskání se objevuje nejdříve na rozhraní vrstva-substrát či v substrátu samotném a na povrchu se projeví až později, dávají tradiční metody chybné vyhodnocení kritické zátěže. Rozšíření evaluační síly této metody je možné s pomocí detekce akustických emisí (AE), což bylo v této práci předvedeno na zařízení, které spoluprovádíme s firmou ZD Rpety (ČR) [118, 245].

Praktická část se zabývá studiem amorfních SiC_xNy ($y \geq 0$) vrstev, deponovaných DC magnetronovým naprašováním. Šest chemicky odlišných vrstev s rostoucí koncentrací dusíku o tloušťkách 2,2 až 2,7 μm bylo testováno před a po žihání při 700, 900 a 1100 $^\circ\text{C}$ ve vzduchu a 900 $^\circ\text{C}$ ve vakuu na změnu mechanických a tribologických vlastností v závislosti na intenzitě teplotní zátěže a vlivu koncentrace dusíku. Testování bylo prováděno s pomocí nanoindentačních zkoušek a dvou variant scratch testu s rozšířenými evaluačními schopnostmi skrze simultánní detekci AE.

Složení amorfních vrstev se po depozici lišilo od čistého SiC (vzorek označen **00SiC**) po SiCN s 40 at.% dusíku (**48SiCN**), zatímco poměr Si/C zůstával blízký jedné. Kompresní reziduální napětí se měnilo od 1,7 do 1,1 GPa dle obsahu dusíku. Mikrostruktura a-SiC vrstvy je složena z klastrů bohatých na Si, C a současně i SiC. Zavedení dusíku do struktury podporuje formování Si-N, C-N a Si-C-N vazeb. U vrstev s obsahem dusíku nad 30 at.% byly zjištěny i trojné $\text{C}\equiv\text{N}$ vazby. Všechny SiCN vrstvy zachovaly svou amorfní strukturu i po žihání na 1100 $^\circ\text{C}$. Oproti tomu stejné žihání u SiC vrstvy vedlo k částečné krystalizaci v SiC klastrech.

Progresivní vrypové zkoušky byly vyhodnoceny kombinací tří evaluačních metod, které zajistily přesnější znalosti o dynamice lomových procesů v systému vrstva-substrát. Zjištěné kritické zátěže popisovaly jednak prvotní praskání v systému vrstva-substrát (označeno jako L_{C1}) a finální delaminaci vrstvy od substrátu (L_{C2}). Hodnoty obou kritických zátěží se zvyšovaly úměrně koncentraci dusíku ve vrstvách. Pozitivní efekt obsahu dusíku byl ještě zvýrazněn žiháním. Toto zlepšení odolnosti má příčinu v zamezení krystalizace v Si-C klastrech kvůli přítomnosti atomů. Díky tomu při namáhání také dochází k rozdílné redistribuci a akomodaci napětí. Nejodolněji se jevíly vrstvy $\text{Si}_{0,32}\text{C}_{0,32}\text{N}_{0,36}$ and $\text{Si}_{0,30}\text{C}_{0,30}\text{N}_{0,40}$ s poměrem N/Si >1. Kromě strukturálních změn má na tribologickou odolnost zásadní vliv tvorba pasivačního SiO_x filmu na povrchu vrstev žiháných ve vzduchu, který působí jako tribofilm. Jeho tloušťka roste s rostoucí koncentrací dusíku ve vrstvách. Příznivý vliv SiO_x filmu potvrzují testy na vzorcích žiháných při 900 $^\circ\text{C}$ ve vakuu, kde se oxidační film nevytvořil. Tyto vzorky vykazují vyšší náchylnost pro šíření prasklin i přes jejich mírně vyšší tvrdost

v porovnání se vzorky žíhanými ve vzduchu. Odolnost SiC a SiCN vrstev proti opotřebení, která je vyhodnocena pomocí vícepřejezdových testů, vykazuje stejný trend jako progresivní scratch testy – zlepšení vlastností s růstem dusíku ve vrstvě.

Porovnání výsledků nanoindentace a scratch testů vede k závěru, že nejlepší tribo-mechanické vlastnosti vykazuje vrstva α -Si_{0,32}C_{0,32}N_{0,36} deponovaná při N₂/Ar = 0,32 s dostatečnou tvrdostí cca 20 GPa při stále příznivé houževnatosti. Filmy s nižším obsahem dusíku jsou sice tvrdší, avšak současně křehčí.

Kombinace tří metod vyhodnocení scratch testů s příčnými řezy reziduálních vrypů, které byly vytvořeny metodou Focused Ion Beam (FIB) odprašování, umožnila odhalit skutečnou dynamiku selhání a růstu prasklin v sledovaném systému vrstva-substrát. To se ukázalo zcela zásadní pro spolehlivé vyhodnocení scratch testů, jelikož tradiční metody vizuálního pozorování a záznamu změny hloubky vrypu zde neumožnily získat přesné a komplexní údaje. Potvrdila se tak úspěšnost metody detekce AE, která dokázala detekovat praskliny pod povrchem vrstvy na rozhraní vrstva-substrát či v substrátu samotném. Pokročilá analýza záznamů jednotlivých AE událostí umožnila rozlišit iniciaci prasklin ve vrstvě a substrátu a objasnila dynamiku selhání během scratch testu.

Příčné řezy ve vrypech odhalily úvodní typy prasklin pro SiC a SiCN, vyvolané zatíženým indentorem při progresivním scratch testu. U SiC vrstvy byly odhaleny obloukové tenzní praskliny omezené na tloušťku vrstvy při nižší kritické zátěži L_{C1} . Oproti tomu u SiCN vrstev se jako první objevily praskliny skrze rozhraní vrstva-substrát, které nedosahovaly k povrchu vrstvy, při výrazně vyšší kritické zátěži L_{C1} . To poukazuje na vyšší lomovou houževnatost SiCN vrstev, u kterých je pro iniciaci prasklin třeba dodat větší namáhání.

8. REFERENCE

1. Kleps, L., et al., *LPCVD silicon carbide and silicon carbonitride films using liquid single precursors*. Vacuum, 1995. **46**(8–10): p. 979-981.
2. Fainer, N.I., et al., *Synthesis of nanocrystalline silicon carbonitride films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using the mixture of hexamethyldisilazane with helium and ammonia*. Journal of Crystal Growth, 2003. **248**(Supplement C): p. 175-179.
3. Kuo, D.-H. and D.-G. Yang, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon carbonitride using hexamethyldisilazane and nitrogen*. Thin Solid Films, 2000. **374**(1): p. 92-97.
4. Kamata, K., et al., *Preparation of Si₃N₄/SiC films by plasma CVD*. International Journal of High Technology Ceramics, 1986. **2**(3): p. 236.
5. Zhang, W. and J.T. Wang, *SiC_xN_y:H films produced from an r.f. discharge of the SiH₄ CH₄ NH₃ system*. Surface and Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 11-15.
6. Kulikovskiy, V., et al., *Effect of air annealing on mechanical properties and structure of SiC_xN_y magnetron sputtered films*. Surface and Coatings Technology, 2014. **240**: p. 76-85.
7. Tomasella, E., et al., *Structural and optical investigations of silicon carbon nitride thin films deposited by magnetron sputtering*. Plasma Processes and Polymers, 2009. **6**(SUPPL. 1): p. S11-S16.
8. Hoche, H., et al., *Properties of SiCN coatings for high temperature applications - Comparison of RF-, DC- and HPPMS-sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(SUPPL. 1): p. S21-S27.
9. Sundaram, K.B. and J. Alizadeh, *Deposition and optical studies of silicon carbide nitride thin films*. Thin Solid Films, 2000. **370**(1): p. 151-154.
10. Peng, X., et al., *Preparation of silicon carbide nitride thin films by sputtering of silicon nitride target*. Applied Surface Science, 2001. **173**(3): p. 313-317.
11. Šlamborová, I., et al., *New type of protective hybrid and nanocomposite hybrid coatings containing silver and copper with an excellent antibacterial effect especially against MRSA*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(1): p. 265-273.
12. Ding, F., et al., *Biomimetic nanocoatings with exceptional mechanical, barrier, and flame-retardant properties from large-scale one-step coassembly*. Science Advances, 2017. **3**(7).
13. Li-Ye, H., L. Jian, and X. Ke-Wei, *The nano-scratch behaviour of different diamond-like carbon film–substrate systems*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(15): p. 2135.
14. The Pierre Auger, C., *The Pierre Auger Cosmic Ray Observatory*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015. **798**: p. 172-213.
15. De Donato, C., et al., *Using stars to determine the absolute pointing of the fluorescence detector telescopes of the Pierre Auger Observatory*. Astroparticle Physics, 2007. **28**(2): p. 216-231.
16. Fung, M.K., et al., *Diamond-like carbon coatings applied to hard disks*. Diamond and Related Materials, 2000. **9**(3): p. 815-818.
17. (NACE), N.A.o.C.E., *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. 2002, National Association of Corrosion Engineers (NACE): 1440 South Creek Drive.
18. Holmberg, K. and A. Erdemir, *Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions*. Friction, 2017. **5**(3): p. 263-284.
19. *Effects of Corrosion*. 2016 [cited 216 2016-08-15]; Available from: <http://www.galvanizeit.org/corrosion/effects-of-corrosion>.

20. Findley W.N., Lai J.S., and O. K, *Creep and Relaxations of Nonlinear Viscoelastic Materials*. 2011: Dover Publications.
21. Fox-Rabinovich, G.S., et al., *Effect of temperature of annealing below 900 °C on structure, properties and tool life of an AlTiN coating under various cutting conditions*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(13): p. 2985-2992.
22. Fox-Rabinovich, G.S., et al., *Design and performance of AlTiN and TiAlCrN PVD coatings for machining of hard to cut materials*. Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(4): p. 489-496.
23. Dosbaeva, G.K., et al., *Oxide scales formation in nano-crystalline TiAlCrSiYN PVD coatings at elevated temperature*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010. **28**(1): p. 133-141.
24. Yamamoto, K., et al., *Properties of (Ti,Cr,Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174–175**(0): p. 620-626.
25. Fraga, M.A., et al., *Applications of SiC-Based Thin Films in Electronic and MEMS Devices*. Physics and Technology of Silicon Carbide Devices. 2012.
26. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 2004: Springer.
27. Herrmann, K., et al., *Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation*. Thin Solid Films, 2000. **377-378**: p. 394-400.
28. Azimi, G., et al., *Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics*. Nature Materials, 2013. **12**: p. 315.
29. Padture, N.P., M. Gell, and E.H. Jordan, *Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications*. Science, 2002. **296**(5566): p. 280-284.
30. Stern, K.H., *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, ed. K.H. Stern. 1996, Springer Netherlands: United States Naval Research Laboratory, Washington D.C., United States of America.
31. Zhang, S., et al., *Hard yet tough nanocomposite coatings - Present status and future trends*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**(3): p. 219-228.
32. Zhang, S., et al., *Toughness measurement of thin films: a critical review*. Surface and Coatings Technology, 2005. **198**(1-3): p. 74-84.
33. Wang, Y.X. and S. Zhang, *Toward hard yet tough ceramic coatings*. Surface and Coatings Technology, 2014. **258**(Supplement C): p. 1-16.
34. Kronberg, T., et al., *Soil-resistant surfaces for traditional ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2): p. 1775-1780.
35. Leo, A., et al., *Characterization of thick and thin film SiCN for pressure sensing at high temperatures*. Sensors, 2010. **10**(2): p. 1338-1354.
36. Yang, J., *A harsh environment wireless pressure sensing solution utilizing high temperature electronics*. Sensors (Switzerland), 2013. **13**(3): p. 2719-2734.
37. Liew, L.A., et al., *Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of pre-ceramic polymer*. Sensors and Actuators, A: Physical, 2002. **95**(2-3): p. 120-134.
38. Mehregany, M. and C.A. Zorman, *SiC MEMS: opportunities and challenges for applications in harsh environments*. Thin Solid Films, 1999. **355–356**: p. 518-524.
39. Wijesundara, M.B.J. and R.G. Azevedo, *Silicon carbide microsystems for harsh environments*. MEMS reference shelf. 2011, New York: Springer. xv, 232 p.
40. Neudeck, P.G., et al., *Prolonged silicon carbide integrated circuit operation in Venus surface atmospheric conditions*. AIP Advances, 2016. **6**(12): p. 125119.
41. ESA - European Space Agency, M.G. *Space telescope launched in 2009 with a primary mirror measuring 3.5 m in diameter made up of 12 sintered silicon carbide segments assembled by brazing*. 2017 [cited 2017 27.12.2007]; web article]. Available from: <http://www.optosic.de/herschel-telescope-en.html>.

42. AIRBUS Defence & Space, M.G. *Silicon carbide eyes key to identify Rosetta's landing site*. 2017 [cited 2017 27.12.2017]; web article]. Available from: <http://www.optosic.de/rosetta.html>.
43. DIVISION optoSiC, M.D.H.G.C.K. *Space Optical Instrument, more than 10 years of unique know-how*. 2017 [cited 2017 27.12.2017]; web article]. Available from: <http://www.optosic.de/space-optical-instrumentation-en.html>.
44. Komárek, T. and J. Tomáščík. *Vědci v NASA vyvinuli čip, který přežije podmínky na Venuši*. *bacha_dlouhy_text* 2017 [cited 2017 27.12.217];
45. Y. Lee, T.J.M., Ch. Yue, M.S. Kazimi, *Safety Assessment of SiC Cladding Oxidation Under Loss-of-Coolant Accident Conditions in Light Water Reactors*. Nuclear Technology, 2013. **183**(2): p. 8.
46. J.D. Stempien, D.M.C., G. Kohse, M.S. Kazimi, *Characteristics of Composite Silicon Carbide Fuel Cladding After Irradiation Under Simulated PWR Conditions*. Nuclear Technology, 2013. **183**(1): p. 17.
47. Yoshio, G., et al., *Molybdenum, Carbon and Silicon Carbide Limiter Experiment in the JFT-2 Tokamak*. Japanese Journal of Applied Physics, 1979. **18**(7): p. 1317.
48. Wu, Y., et al., *The adhesion strength and deuterium permeation property of SiC films synthesized by magnetron sputtering*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(25): p. 10827-10832.
49. Wright, G.M., et al., *Silicon Carbide as a tritium permeation barrier in tungsten plasma-facing components*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **458**(Supplement C): p. 272-274.
50. Chikada, T., A. Suzuki, and T. Terai, *Deuterium permeation and thermal behaviors of amorphous silicon carbide coatings on steels*. Fusion Engineering and Design, 2011. **86**(9): p. 2192-2195.
51. Jansson, U. and E. Lewin, *Sputter deposition of transition-metal carbide films — A critical review from a chemical perspective*. Thin Solid Films, 2013. **536**: p. 1-24.
52. Ritchie, R.O., *The conflicts between strength and toughness*. Nature Materials, 2011. **10**: p. 817.
53. Launey, M.E. and R.O. Ritchie, *On the Fracture Toughness of Advanced Materials*. Advanced Materials, 2009. **21**(20): p. 2103-2110.
54. Cutler, R.A. and T.B. Jackson, *Liquid Phase Sintered Silicon Carbide*, in *Ceramic Materials and Components for Engines*, V.J. Tennery, Editor. 1989, American Ceramic Society: Westerville, OH.
55. Padture, N.P., *In-Situ Toughened Silicon Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(2): p. 519-523.
56. Cao, J.J., et al., *In Situ Toughened Silicon Carbide with Al-B-C Additions*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(2): p. 461-469.
57. Gilbert, C.J., et al., *Crack-Growth Resistance-Curve Behavior in Silicon Carbide: Small versus Long Cracks*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(9): p. 2253-2261.
58. Kim, Y.W., M. Mitomo, and H. Hirotsuru, *Grain Growth and Fracture Toughness of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics*. Journal of American Ceramic Society, 1995. **78**(11): p. 3145-3148.
59. Musil, J. and M. Jirout, *Toughness of hard nanostructured ceramic thin films*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(9): p. 5148-5152.
60. Hoche, H., et al., *Relationship of chemical and structural properties with the tribological behavior of sputtered SiCN films*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(22-23): p. 5567-5571.
61. Raj, R., et al., *Oxidation Kinetics of an Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(8): p. 1803-1810.

62. Sundararajan, S. and B. Bhushan, *Micro/nanotribological studies of polysilicon and SiC films for MEMS applications*. *Wear*, 1998. **217**(2): p. 251-261.
63. Hoche, H., et al., *Development of Graded Low Friction SiCN Coatings with Extended High Temperature Stability above 1 200 °C*. *Plasma processes and polymers*, 2009. **6**(S1): p. S649–S654.
64. Zas, E., *Recent developments in alternatives for detecting neutrinos in the EeV range*. *Nuclear Physics B - Proceedings Supplements*, 2000. **81**: p. 323-332.
65. Mera, G., et al., *Atomic-scale assessment of the crystallization onset in silicon carbonitride*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. **35**(12): p. 3355-3362.
66. Klausmann, A., et al., *Synthesis and high-temperature evolution of polysilylcarbodiimide-derived SiCN ceramic coatings*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. **35**(14): p. 3771-3780.
67. Pusch, C., et al., *Influence of the PVD sputtering method on structural characteristics of SiCN-coatings - Comparison of RF, DC and HiPIMS sputtering and target configurations*. *Surface and Coatings Technology*, 2011. **205**(SUPPL. 2): p. S119-S123.
68. Bielinski, D., A.M. Wrobel, and A. Walkiewicz-Pietrzykowska, *Mechanical and tribological properties of thin remote microwave plasma CVD a-Si:N:C films from a single-source precursor*. *Tribology Letters*, 2002. **13**(2): p. 71-76.
69. An, L., et al., *Newtonian viscosity of amorphous silicon carbonitride at high temperature*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(5): p. 1349-1352.
70. Riedel, R., et al., *A Covalent Micro Nanocomposite Resistant to High-Temperature Oxidation*. *Nature*, 1995. **374**(6522): p. 526-528.
71. Jedrzejowski, P., et al., *Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD*. *Thin Solid Films*, 2004. **447–448**: p. 201-207.
72. Lebedev, A.A., A.M. Ivanov, and N.B. Strokan, *Radiation Resistance of SiC and Nuclear-Radiation Detectors Based on SiC Films*. *Semiconductors*, 2004. **38**(2): p. 125-147.
73. Ctvrtlik, R., M. Al-Haik, and V. Kulikovsky, *Mechanical properties of amorphous silicon carbonitride thin films at elevated temperatures*. *Journal of Materials Science*, 2015. **50**(4): p. 1553-1564.
74. Bhusari, D.M., et al., *Growth of SiCN Crystals Consisting of a Predominantly Carbon Nitride Network*. *MRS Proceedings*, 2011. **441**: p. 693.
75. Probst, D., et al., *Development of PE-CVD Si/C/N:H films for tribological and corrosive complex-load conditions*. *Surface and Coatings Technology*, 2005. **200**(1): p. 355-359.
76. Zhou, Y., et al., *Hard silicon carbonitride films obtained by RF-plasma-enhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl)carbodiimide*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **26**(8): p. 1325-1335.
77. Kulikovsky, V., et al., *Mechanical and tribological properties of coatings sputtered from SiC target in the presence of CH₄ gas*. *Surface and Coatings Technology*, 2011. **205**(11): p. 3372-3377.
78. Ctvrtlik, R., et al., *Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Amorphous SiC_xN_y Thin Films After Annealing Beyond 1100°C*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. **99**(3): p. 996-1005.
79. Medeiros, H.S., et al., *Effect of nitrogen content in amorphous SiC_xN_yO_z thin films deposited by low temperature reactive magnetron co-sputtering technique*. *Surface and Coatings Technology*, 2011. **206**(7): p. 1787-1795.
80. Riedel, R., et al., *A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000 °C*. *Nature*, 1996. **382**(6594): p. 796-798.
81. Raj, R., et al., *Oxidation Kinetics of an Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001. **84**(8): p. 1803-1810.

82. Bull, S.J. and D.S. Rickerby, *New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films*. Surface and Coatings Technology, 1990. **42**(2): p. 149-164.
83. Mishra, S.K. and A.S. Bhattacharyya, *Effect of substrate temperature on the adhesion properties of magnetron sputtered nano-composite Si–C–N hard thin films*. Materials Letters, 2008. **62**(3): p. 398-402.
84. Bhattacharyya, A.S. and S.K. Mishra, *Micro/nanomechanical behavior of magnetron sputtered Si–C–N coatings through nanoindentation and scratch tests*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2011. **21**(1): p. 015011.
85. Theophrastus, *On Stones*, in *Introduction, greek text, english translation and commentary*, E.R.R. Caley, J.F.C., Editor. 300 B.C., The Ohio State University: Columbus, Ohio, .
86. Elder, P.t., *The methods of testing precious stones*, in *Naturalis Historia*. 77.
87. *Mohs hardness*, in *Mineralogy*, T.E.o.E. Britannica, Editor. 1812: Enciclopedia Britannica.
88. Smith, R.L. and G.E. Sandland, *An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Mechanical Engineering Science, 1922. I: p. 623-641.
89. Han, L. and J.J. Vlassak, *Determining the Elastic Modulus and Hardness of an Ultrathin Film on a Substrate Using Nanoindentation*. Journal of Materials Research, 2009. **24**(3): p. 1114-1126.
90. *Indentation Rules of Thumb - Applications and Limits*. 2010, Agilent Technologies.
91. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**: p. 1564-1583.
92. *Nanoindentation*. 2018 [cited 2018 12.2.2018]; Available from: <http://www.micromaterials.co.uk/nanoindentation.asp>.
93. 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. 3-20.
94. Chudoba, T., *Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation*, in *Nanostructured Coatings*, A. Cavaleiro and J.T.M. De Hosson, Editors. 2006, Springer New York: New York, NY. p. 216-260.
95. Chudoba, T. and N.M. Jennett, *Higher accuracy analysis of instrumented indentation data obtained with pointed indenters*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(21): p. 215407.
96. King, R.B., *Elastic analysis of some punch problems for a layered medium*. International Journal of Solids and Structures, 1987. **23**(12): p. 1657-1664.
97. Wheeler, J.M. and J. Michler, *Invited Article: Indenter materials for high temperature nanoindentation*. Review of Scientific Instruments, 2013. **84**(10): p. 101301.
98. *Review of Indenter Materials for High Temperature Nanoindentation*. 2018 [cited 2018 12.2.2018]; Available from: <https://www.anton-paar.com/my-en/products/applications/review-of-indenter-materials-for-high-temperature-nanoindentation/>.
99. Beake, B.D., et al., *Coating optimisation for high speed machining with advanced nanomechanical test methods*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(13): p. 1919-1925.
100. Malzbender, J. and G. De With, *Energy dissipation, fracture toughness and the indentation load-displacement curve of coated materials*. Surface and Coatings Technology, 2000. **135**(1): p. 60-68.

101. Kulikovskiy, V., et al., *Hardness and elastic modulus of amorphous and nanocrystalline SiC and Si films*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(9): p. 1738-1745.
102. Firstov, S., et al., *Effect of small concentrations of oxygen and nitrogen on the structure and mechanical properties of sputtered titanium films*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(17): p. 3580-3585.
103. Voevodin, A.A., S.V. Prasad, and J.S. Zabinski, *Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(2): p. 855-858.
104. Joslin, D.L. and W.C. Oliver, *New method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(1): p. 123-126.
105. VanLandingham, M.R., et al., *Nanoindentation of polymers: an overview*. Macromolecular Symposia, 2001. **167**(1): p. 15-44.
106. Mao, W. and Y. Shen, *Nanoindentation Study of Pop-in Phenomenon Characteristics and Mechanical Properties of Sapphire (101²) Crystal*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(11): p. 3605-3612.
107. Morris, D.J. and R.F. Cook, *In Situ Cube-Corner Indentation of Soda-Lime Glass and Fused Silica*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(8): p. 1494-1501.
108. Barone, A.C., et al., *Calibration issues for nanoindentation experiments: Direct atomic force microscopy measurements and indirect methods*. Microscopy Research and Technique, 2010. **73**(10): p. 996-1004.
109. Perry, A.J., *The adhesion of chemically vapour-deposited hard coating to steel—the scratch test*. Thin Solid Films, 1981. **78**: p. 77-93.
110. Perry, A.J., *Scratch adhesion testing of hard coatings*. Thin Solid Films, 1983. **107**(2): p. 167-180.
111. Valli, J., et al., *TiN coating adhesion studies using the scratch test method*. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films, 1985. **A3**(6): p. 2411–2414.
112. Steinmann, P.A. and H.E. Hintermann, *Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1985. **3**(6): p. 2394-2400.
113. Valli, J., *A review of adhesion test methods for thin hard coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films, 1986. **A4**(6): p. 3007–3014.
114. von Stebut, J., et al., *Major damage mechanisms during scratch and wear testing of hard coatings on hard substrates*. Thin Solid Films, 1989. **181**(1–2): p. 555-564.
115. Beake, B.D., et al., *Elevated temperature repetitive micro-scratch testing of AlCrN, TiAlN and AlTiN PVD coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017. **69**(Supplement C): p. 215-226.
116. Randall, N.X., G. Favaro, and C.H. Frankel, *The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method*. Surface and Coatings Technology, 2001. **137**(2): p. 146-151.
117. Tomastik, J. and R. Ctvrtlik, *Nanoscratch test - A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings*. Oam 2012 - Optics and Measurement International Conference, 2013. **48**: p. 4.
118. Bohac, P., et al., *Method for evaluating adhesion of functional layer to substrate by making use of scratch test acoustic emission, involves determining critical adhesion limit between substrate and surface layer of test specimen by graph evaluation*. 2013, FYZIKALNI USTAV AVCR VVI (FYZI-Non-standard). p. 1.
119. Bull, S.J., *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface and Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 25-32.
120. Stulen, F.B. and J.F. Kiefner. *Evaluation of Acoustic Emission Monitoring of Buried Pipelines*. in *1982 Ultrasonics Symposium*. 1982.

121. Lim, J. *Underground Pipeline Leak Detection Using Acoustic Emission and Crest Factor Technique*. in *Advances in Acoustic Emission Technology*. 2015. New York, NY: Springer New York.
122. Bakirov, M.B., et al., *Development of a technology for continuous acoustic emission monitoring of in-service damageability of metal in safety-related NPP equipment*. Nuclear Energy and Technology, 2015. **1**(1): p. 32-36.
123. Lee, J.-H., et al., *A study of the characteristics of the acoustic emission signals for condition monitoring of check valves in nuclear power plants*. Nuclear Engineering and Design, 2006. **236**(13): p. 1411-1421.
124. Minemura, O., et al., *Acoustic emission evaluation of an arch dam during construction cooling and grouting*. Construction and Building Materials, 1998. **12**(6): p. 385-392.
125. Sagaidak, A., Bardakov, V., Elizarov, S., Terentyev, D. *The Use of Acoustic Emission Method in the Modern Construction*. in *31st Conference of the European Working Group on Acoustic Emission*. 2014.
126. Sekler, J., P.A. Steinmann, and H.E. Hintermann, *The scratch test: Different critical load determination techniques*. Surface and Coatings Technology, 1988. **36**(1–2): p. 519-529.
127. Bull, S.J. and E.G. Berasetegui, *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*. Tribology International, 2006. **39**(2): p. 99-114.
128. Yamamoto, S. and H. Ichimura, *Effects of intrinsic properties of TiN coatings on acoustic emission behavior at scratch test*. Journal of Materials Research, 2011. **7**(8): p. 2240-2247.
129. von Stebut, J., et al., *Acoustic emission monitoring of single cracking events and associated damage mechanism analysis in indentation and scratch testing*. Surface and Coatings Technology, 1999. **116–119**(0): p. 160-171.
130. Dresen, G., et al., *Fault structure, damage and acoustic emission characteristics*. 2011.
131. *AE–Sensor Data Sheet VS600-Z2*, V.S. GmbH, Editor.: Schaeftlerner Weg 26a, 82057 Icking, Germany.
132. DAKEL. *Snímače akustické emise*. 2018 [cited 2018 12.8.2018]; Available from: <http://www.dakel.cz/index.php?pg=prod/sens>.
133. Tomastik, J., et al., *Utilization of Acoustic Emission in Scratch Test Evaluation*. Key Engineering Materials, 2015. **662**(Chapter 3: Films and Coatings Engineering): p. 119-122.
134. Unnpórsson, R.n., *Hit Detection and Determination in AE Bursts*, in *Acoustic Emission - Research and Applications*, W. Sikorski, Editor. 2013.
135. Haselbach, W. and B. Lauke, *Acoustic emission of debonding between fibre and matrix to evaluate local adhesion*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(15): p. 2155-2162.
136. Scruby, C.B., *An introduction to acoustic emission*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1987. **20**(8): p. 946.
137. Ramirez-Jimenez, C.R., et al., *Identification of failure modes in glass/polypropylene composites by means of the primary frequency content of the acoustic emission event*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(12): p. 1819-1827.
138. Qi, G., et al., *Discrete wavelet decomposition of acoustic emission signals from carbon-fiber-reinforced composites*. Composites Science and Technology, 1997. **57**(4): p. 389-403.
139. Boháč, P., et al. *Acoustic Emission Generated during Scratch Test of Various Thin Films* e-Journal of Nondestructive Testing 19, 2014. 16635(1)-16635(8).
140. Tomastik, J., et al., *Utilization of Acoustic Emission in Scratch Test Evaluation*. Key Engineering Materials, 2015. **662**: p. 119-122.

141. Cameron, A., *Principles of tribology: Edited by Prof. S. HALLING Published by Macmillan Press Ltd, London*. Tribology International, 1975. **8**(5): p. 229.
142. Bhushan, B., *Principles and Applications in Tribology*. 1999, New York: John Wiley, Sons.
143. Holmberg, K. and A. Matthews, *Coatings Tribology - Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering - second edition*. second edition ed. Triology and interface, Engineering series. Vol. 56. 2009, Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V., Oxford, UK. 560.
144. Hamilton, G.M. and L.E. Goodman, *The Stress Field Created by a Circular Sliding Contact*. Journal of Applied Mechanics, 1966. **33**(2): p. 371-376.
145. Hamilton, G.M., *EXPLICIT EQUATIONS FOR THE STRESSES BENEATH A SLIDING SPHERICAL CONTACT*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Mechanical Engineering Science, 1983. **197**: p. 53-59.
146. Johnson, K.L., *Contact mechanics*. 1985, Cambridge: Cambridge University Press. 452.
147. Suh, N.P., *Tribophysics*. 1986, New Jersey, USA: Prentice-Hall, Englewood Cliffs. 489.
148. Schouten, M.J.W., *Einfluss elasto-hydrodynamischer Schmierung auf Reibung, Verschleiss und Lebensdauer von Getrieben / The influence of elasto-hydrodynamic lubrication on friction, wear and lifetime in gear transmissions*. 1973, Eindhoven Technical University. p. 388.
149. Tangena, A.G., *Tribology of thin film systems*. 1987: Technische Universiteit Eindhoven. p. 130.
150. Sainsot, P., J.M. Leroy, and B. Villechaise, *Paper VI (i) Effect of surface coatings in a rough normally loaded contact*, in *Tribology Series*, C.M.T. D. Dowson and M. Godet, Editors. 1990, Elsevier. p. 151-156.
151. Diao, D. and K. Kato, *Interface yield map of a hard coating under sliding contact*. Thin Solid Films, 1994. **245**: p. 115-121.
152. Lee, J.H., G.H. Xu, and H. Liang, *Experimental and numerical analysis of friction and wear behavior of polycarbonate*. Wear, 2001. **251**(1-12): p. 1541-1556.
153. Yang, J. and K. Komvopoulos, *A Molecular Dynamics Analysis of Surface Interference and Tip Shape and Size Effects on Atomic-Scale Friction*. Journal of Tribology, 2005. **127**(3): p. 513-521.
154. Frydryšek, K., B. Marvalová, and J. Jágrová, *Vybrané kapitoly z pružnosti a plasticity 1*. 2008, Ostrava: FS VŠB-TU Ostrava. 124.
155. Benjamin, P. and C. Weaver, *Measurement of Adhesion of Thin Films*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1960. **254**(1277): p. 163-176.
156. Burnett, P.J. and D.S. Rickerby, *The relationship between hardness and scratch adhesion*. Thin Solid Films, 1987. **154**(1-2): p. 403-416.
157. Burnett, P.J. and D.S. Rickerby, *The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis*. Thin Solid Films, 1988. **157**(2): p. 233-254.
158. Ollivier, B. and A. Matthews, *Adhesion of diamond-like carbon films on polymers: an assessment of the validity of the scratch test technique applied to flexible substrates*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1994. **8**(6): p. 651-662.
159. Laugier, M., *The development of the scratch test technique for the determination of the adhesion of coatings*. Thin Solid Films, 1981. **76**(3): p. 289-294.
160. Holmberg, K., et al., *Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface: Part I: Modelling stresses and strains*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(12-13): p. 3793-3809.
161. Holmberg, K., et al., *A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated steel surfaces*. Wear, 2003. **254**(3-4): p. 278-291.

162. *The Science of Scratch Testing Corning Gorilla® Glass 5*. 2018 [cited 2018 22.2.2018]; Available from: <https://www.corning.com/gorillaglass/worldwide/en/videos/science-of-scratch-testing-gorilla-glass-5.html>.
163. *Corning® Gorilla® Glass 5 – datasheet*, C.I. USA, Editor. 2018: www.corning.com.
164. *Full Products List With Gorilla®*. 2018 [cited 2018 22.2.2018]; Available from: <http://www.corning.com/gorillaglass/worldwide/en/full-product-list.html>,
165. O’Sullivan, T.C. and R.B. King, *Sliding Contact Stress Field Due to a Spherical Indenter on a Layered Elastic Half-Space*. Journal of Tribology, 1988. **110**(2): p. 235-240.
166. Kral, E.R. and K. Komvopoulos, *Three-Dimensional Finite Element Analysis of Surface Deformation and Stresses in an Elastic-Plastic Layered Medium Subjected to Indentation and Sliding Contact Loading*. Journal of Applied Mechanics, 1996. **63**(2): p. 365-375.
167. Kral, E.R. and K. Komvopoulos, *Three-Dimensional Finite Element Analysis of Subsurface Stress and Strain Fields Due to Sliding Contact on an Elastic-Plastic Layered Medium*. Journal of Tribology, 1997. **119**(2): p. 332-341.
168. Gong, Z.Q. and K. Komvopoulos, *Mechanical and Thermomechanical Elastic-Plastic Contact Analysis of Layered Media With Patterned Surfaces*. Journal of Tribology, 2004. **126**(1): p. 9-17.
169. Abraham, J., et al., *An upper limit to the photon fraction in cosmic rays above 1019 eV from the Pierre Auger Observatory*. Astroparticle Physics, 2007. **27**(2–3): p. 155-168.
170. Ye, N. and K. Komvopoulos, *Three-Dimensional Finite Element Analysis of Elastic-Plastic Layered Media Under Thermomechanical Surface Loading*. Journal of Tribology, 2002. **125**(1): p. 52-59.
171. Ye, N. and K. Komvopoulos, *Effect of Residual Stress in Surface Layer on Contact Deformation of Elastic-Plastic Layered Media*. Journal of Tribology, 2003. **125**(4): p. 692-699.
172. Laukkanen, A., et al., *Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface, Part III: Fracture toughness calculation and influence of residual stresses*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(12–13): p. 3824-3844.
173. Li, J. and W. Beres, *Three-dimensional finite element modelling of the scratch test for a TiN coated titanium alloy substrate*. Wear, 2006. **260**(11–12): p. 1232-1242.
174. Xiaoyu, J., B. Lauke, and T. Schueller, *Frictional contact analysis of scratch test for elastic and elastic-plastic thin-coating/substrate materials*. Thin Solid Films, 2002. **414**(1).
175. Holmberg, K., et al., *Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface: Part II: Material deformations, influence of coating thickness and Young's modulus*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(12–13): p. 3810-3823.
176. Kral, E.R. and K. Komvopoulos, *Three-Dimensional Finite Element Analysis of Subsurface Stresses and Shakedown Due to Repeated Sliding on a Layered Medium*. Journal of Applied Mechanics, 1996. **63**(4): p. 967-973.
177. Holmberg, K., et al., *Surface stresses in coated steel surfaces—influence of a bond layer on surface fracture*. Tribology International, 2009. **42**(1): p. 137-148.
178. standard, E., *Advanced technical ceramics - methods of tests for ceramic coatings - Part 3: Determining of adhesion and other mechanical failure modes by scratch test*. 2000, CEN Management Centre: Stassartstraat 36, B-1050 Brussels, Belgium. p. 42.
179. ASTM, *Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing*, in *Book of Standards Volume: 15.01*. 2005, ASTM. p. 28.
180. institut, Č.n., *Speciální technická keramika - Zkušební metody keramických povlaků - Část 3: Stanovení přilnavosti zkouškou vrypem*. 2006, Český normalizační institut.

181. Sosnová, M. and A. Kříž, *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. . 2006, Fond rozvoje vysokých škol, Česká republika: Západočeská universita v Plzni. p. 68.
182. Cének, L., *Stanovení vlastností původních a eb-modifikovaných nástřiků deponovaných technologiemi tepelného nanášení pomocí vrypové zkoušky a testování nano-indentací*, in *Fakulta trojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství*. 2014, Vysoké učení technické v Brně. p. 81.
183. Larsson, M., P. Hedenqvist, and S. Hogmark, *Deflection measurements as method to determine residual stress in thin hard coatings on tool materials*. *Surface Engineering*, 1996. **12**(1): p. 43-48.
184. Bromark, M., et al., *Influence of substrate surface topography on the critical normal force in scratch adhesion testing of TiN-coated steels*. *Surface and Coatings Technology*, 1992. **52**(2): p. 195-203.
185. Swain, M.V. and J. Menčík, *Mechanical property characterization of thin films using spherical tipped indenters*. *Thin Solid Films*, 1994. **253**(1): p. 204-211.
186. Kuiry, S. *Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings*. 2018. Bruker Nano Surfaces Division.
187. Jacobs, R., et al., *A certified reference material for the scratch test*. *Surface and Coatings Technology*, 2003. **174-175**: p. 1008-1013.
188. Ghabchi, A., et al., *Damage mechanisms and cracking behavior of thermal sprayed WC-CoCr coating under scratch testing*. *Wear*, 2014. **313**(1-2): p. 97-105.
189. Lau, K.H., K.Y. Li, and Y.W. Mai, *Influence of hardness ratio on scratch failure of coatings*. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2007. **1**(1): p. 3-21.
190. Kato, K. and D.F.T. Diao, M. *The wear mechanism of ceramic coating film in repeated sliding friction*. in *International conference on Wear of Materials*. 1991. Orlando, USA: American Society of Mechanical Engineers, New York.
191. Wang, Y., S.M. Hsu, and P. Jones, *Evaluation of thermally-sprayed ceramic coatings using a novel ball-on-inclined plane scratch method*. *Wear*, 1998. **218**(1): p. 96-102.
192. Yuan, F. and K. Hayashi, *Influence of the grain size of the alumina coating on crack initiation in indentation*. *Wear*, 1999. **225-229, Part 1**: p. 83-89.
193. Wiklund, U., J. Gunnars, and S. Hogmark, *Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings*. *Wear*, 1999. **232**(2): p. 262-269.
194. Wiklund, U., *Mechanics and tribology of micro- and nanolayered PVD coatings*, in *Teknisk-naturvetenskapliga vetenskapsområdet, Technology, Department of Materials Science*. 1999, Uppsala University.
195. Ronkainen, H., et al., *Improvement of a-C:H film adhesion by intermediate layers and sputter cleaning procedures on stainless steel, alumina and cemented carbide*. *Surface and Coatings Technology*, 1997. **90**(3): p. 190-196.
196. Podgornik, B. and J. Vizintin, *Influence of substrate pre-treatment on the tribological properties of hard coatings during sliding*, in *Fakulteta za strojništvo, Ljubljana*. 2000: Ljubljana. p. 237.
197. Malzbender, J. and G. de With, *A model to determine the interfacial fracture toughness for chipped coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 2002. **154**(1): p. 21-26.
198. Olsson, M., *Characterization of ceramic coatings: microstructure, adhesion and wear resistance*, in *Disciplinary Domain of Science and Technology*. 1989, Uppsala University: Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis p. 36.
199. Hedenqvist, P., *Evaluation of vapour-deposited coatings for improved wear resistance*, in *Faculty of Science*. 1991, Uppsala University: Stockholm, Sweden. p. 46.
200. Batista, J.C.A., et al., *Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel*. *Wear*, 2001. **249**(10-11): p. 971-979.

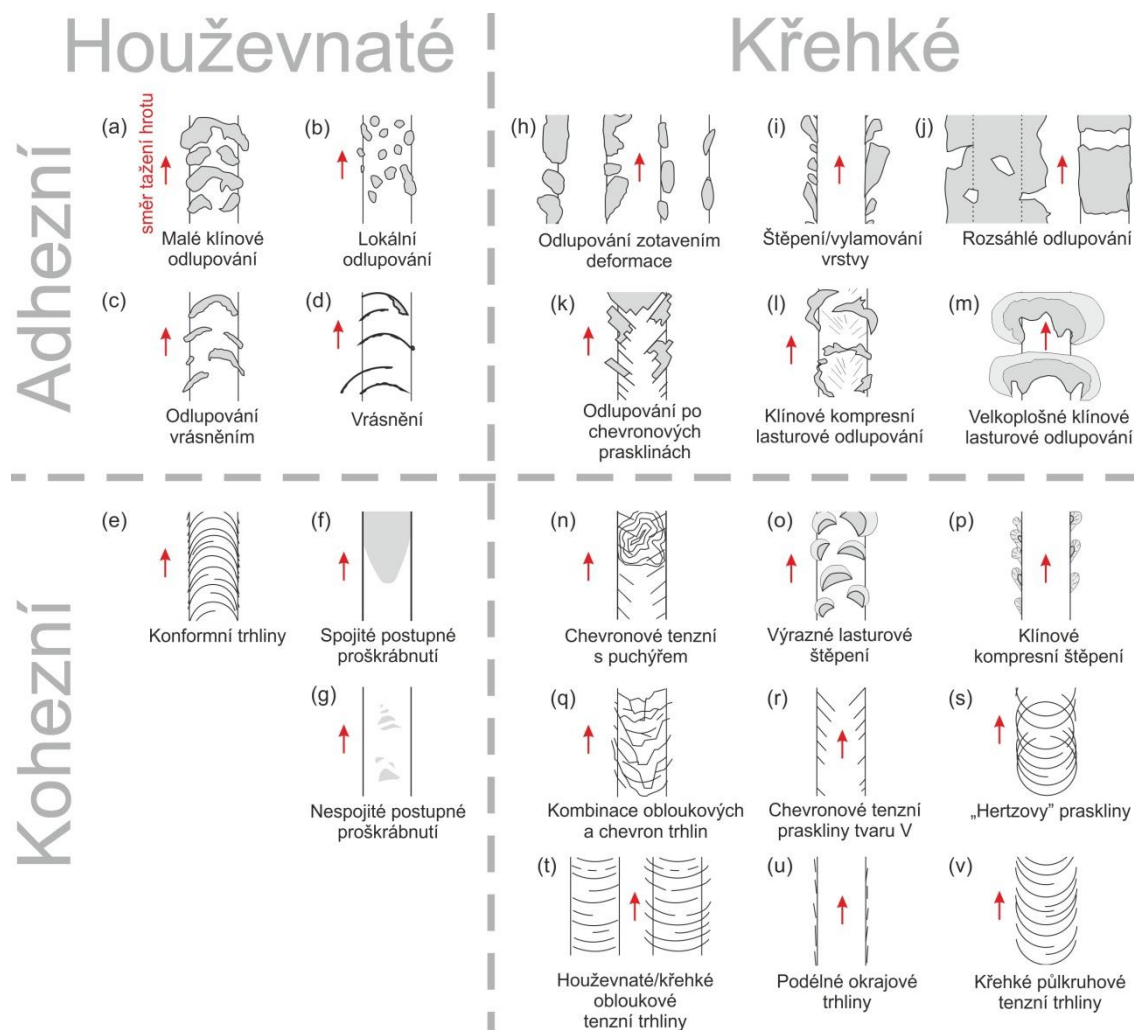
201. Nordin, M., M. Larsson, and S. Hogmark, *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN*. *Wear*, 1999. **232**(2): p. 221-225.
202. Sue, Y.L. and W.H. Kao, *Optimum multilayer TiN-TiCN coatings for wear resistance and actual application*. *Wear*, 1998. **223**: p. 119-130.
203. ASTM, *Standard Terminology of Adhesives*. 2015, American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA.
204. Pulker, H.K., A.J. Perry, and R. Berger, *Adhesion*. *Surface Technology*, 1981. **14**(1): p. 25-39.
205. Mittal, K.L., *Adhesion measurement of films and coatings*, ed. K.L. Mittal. 1995, Utrecht, Netherlands: VSP.
206. Mittal, K.L., *Adhesion measurement of films and coatings, Vol. 2*, ed. K.L. Mittal. 2001, Utrecht, Netherlands: VSP.
207. Rickerby, D.S., *A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion*. *Surface and Coatings Technology*, 1988. **36**(1–2): p. 541-557.
208. Chalker, P.R., S.J. Bull, and D.S. Rickerby, *A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion*. *Materials Science and Engineering: A*, 1991. **140**: p. 583-592.
209. Sinha, S.K., *180 Years of scratch testing*. *Tribology International*, 2006. **39**(2): p. 61.
210. Bull, S.J., *Techniques for improving thin film adhesion*. *Vacuum*, 1992. **43**(5): p. 517-520.
211. Bull, S.J., *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*. *Tribology International*, 1997. **30**(7): p. 491-498.
212. Diao, D. and A. Kandori, *Finite element analysis of the effect of interfacial roughness and adhesion strength on the local delamination of hard coating under sliding contact*. *Tribology International*, 2006. **39**(9): p. 849-855.
213. Chapman, B.N., *Thin-film adhesion*. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1974. **11**(1): p. 106-113.
214. Chopra, K.L., *Thin Film Phenomena*. 1969, New York: McGraw-Hill.
215. Campbell, D.S., *Handbook of thin film technology*, L.I. Maissel and R. Glang, Editors. 1970, McGraw-Hill: New York.
216. Jacobsson, R., *Measurement of the adhesion of thin films*. *Thin Solid Films*, 1976. **34**(2): p. 191-199.
217. Katz, G., *Adhesion of copper films to aluminum oxide using a spinel structure interface*. *Thin Solid Films*, 1976. **33**(1): p. 99-105.
218. Loh, R.L., C. Rossington, and A.G. Evans, *Laser Technique for Evaluating Spall Resistance of Brittle Coatings*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986. **69**(2): p. 139-142.
219. Leyland, A. and A. Matthews, *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. *Wear*, 2000. **246**(1–2): p. 1-11.
220. Beake, B.D., et al., *Investigating the correlation between nano-impact fracture resistance and hardness/modulus ratio from nanoindentation at 25–500 °C and the fracture resistance and lifetime of cutting tools with Ti_{1-x}Al_xN (x = 0.5 and 0.67) PVD coatings in milling operations*. *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**(8): p. 4585-4593.
221. Oberle, T.L., *Wear of metals*. *J. Metals*, 1951: p. 438-439.
222. Beake, B.D., et al., *Influence of mechanical properties on the nanoscratch behaviour of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. **39**(7): p. 1392.
223. Matthews, A. and A. Leyland. *Developments in PVD tribological coatings*. in *5th ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conf. in Europe*. 2000. Gothenburg, Sweden.

224. Matthews, A. and A. Leyland, *Hard tribological coatings: development and applications*, in *Total Tribology*, I. Scherrington, Editor. 2002, Wiley: West Sussex, UK. p. 39-63.
225. Gupta, P., V. Singh, and E.I. Meletis, *Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a-C:H films. Part I: effect of processing parameters*. *Tribology International*, 2004. **37**(11–12): p. 1019-1029.
226. Ni, W., et al., *Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings*. *Applied Physics Letters*, 2004. **85**: p. 4028-4030.
227. Korsunsky, A.M., et al., *On the hardness of coated systems*. *Surface and Coatings Technology*, 1998. **99**(1–2): p. 171-183.
228. Cheng, Y.T. and C.M. Cheng, *Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation*. *Applied Physics Letters*, 1998. **73**(5): p. 614-616.
229. Cheng, Y.T. and C.M. Cheng, *Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements*. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2004. **44**(4-5): p. 91-150.
230. Beake, B.D., V.M. Vishnyakov, and A.J. Harris, *Relationship between mechanical properties of thin nitride-based films and their behaviour in nano-scratch tests*. *Tribology International*, 2011. **44**(4): p. 468-475.
231. Beake, B.D., et al., *Influence of mechanical properties on the nanoscratch behaviour of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. **39**(7): p. 1392.
232. Greenwood, J.A. and J.B.P. Williamson, *Contact of nominally flat surfaces*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1966. **295**(1442): p. 300.
233. Tsui, T.Y., et al., *Nanoindentation and nanoscratching of hard coating materials for magnetic disks*. *Materials Science and Engineering*, 1995. **356**: p. 767-772.
234. Musil, J., et al., *Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 2002. **154**(2–3): p. 304-313.
235. Halling, J. and R.D. Arnell, *Ceramic coatings in the war on wear*. *Wear*, 1984. **100**(1–3): p. 367-380.
236. Ponton, C.B. and R.D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations*. *Materials Science and Technology*, 1989. **5**(9): p. 865-872.
237. Ponton, C.B. and R.D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations*. *Materials Science and Technology*, 1989. **5**(10): p. 961-976.
238. Pintauro, G., *Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion*, in *Tribology - Fundamentals and Advancements*, J. Gegner, Editor. 2013, Giuseppe Pintauro (2013). Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion, *Tribology - Fundamentals and Advancements*, Dr. Jürgen Gegner (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/55470..
239. Finkin, E.F., *Examination of Abrasion Resistance Criteria for Some Ductile Metals*. *Journal of Lubrication Technology*, 1974. **96**(2): p. 210-214.
240. Joslin, D.L. and W.C. Oliver, *A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests*. *Journal of Materials Research*, 2011. **5**(1): p. 123-126.
241. 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**(1–2): p. 333-349.

242. Beake, B.D., A.A. Ogwu, and T. Wagner, *Influence of experimental factors and film thickness on the measured critical load in the nanoscratch test*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **423**(1–2): p. 70-73.
243. Tomáščík, J. and R. Čtvrtlík. *Effect of intrinsic parameters on evaluation of critical loads in nanoscratch test*. in *30th Danubia_Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics*. 2013. Primošten, Croatia.
244. Tomastik, J., et al., *Laser scanning confocal microscopy in materials engineering*. 18th Czech-Polish-Slovak Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics, 2012. **8697**: p. 8.
245. DAKEL. *Systém DAKEL-ZEDO*. 2017 [cited 2018 29.3.2018]; Available from: <http://www.dakel.cz/index.php?pg=prod/dev/zedo>.
246. van der Berg, N.G., et al., *Thermal etching of SiC*. Applied Surface Science, 2012. **258**(15): p. 5561-5566.
247. Hillel, R., et al., *Microstructure of chemically vapour codeposited SiCTiCC nanocomposites*. Materials Science and Engineering A, 1993. **168**(2): p. 183-187.
248. Nakashima, S. and H. Harima, *Raman investigation of SiC polytypes*. Physica Status Solidi (A) Applied Research, 1997. **162**(1): p. 39-64.
249. Wada, N., et al., *Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β , and amorphous Si₃N₄*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **43**(1): p. 7-15.
250. Rodil, S.E., et al., *Infrared spectra of carbon nitride films*. Thin Solid Films, 2002. **420-421**: p. 122-131.
251. Saha, R. and W.D. Nix, *Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation*. Acta Materialia, 2002. **50**(1): p. 23-38.
252. Janakiraman, N. and F. Aldinger, *Indentation analysis of elastic and plastic deformation of precursor-derived Si–C–N ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(3): p. 775-785.
253. Tomastik, J., et al., *On the Importance of Combined Scratch/Acoustic Emission Test Evaluation: SiC and SiCN Thin Films Case Study*. Coatings, 2018. **8**(5): p. 196.
254. Wasmer, K., et al., *Sequence of deformation and cracking behaviours of Gallium–Arsenide during nano-scratching*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **138**(1): p. 38-48.
255. Yin, J.-f., Q. Bai, and B. Zhang, *Methods for Detection of Subsurface Damage: A Review*. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2018. **31**(1): p. 41.

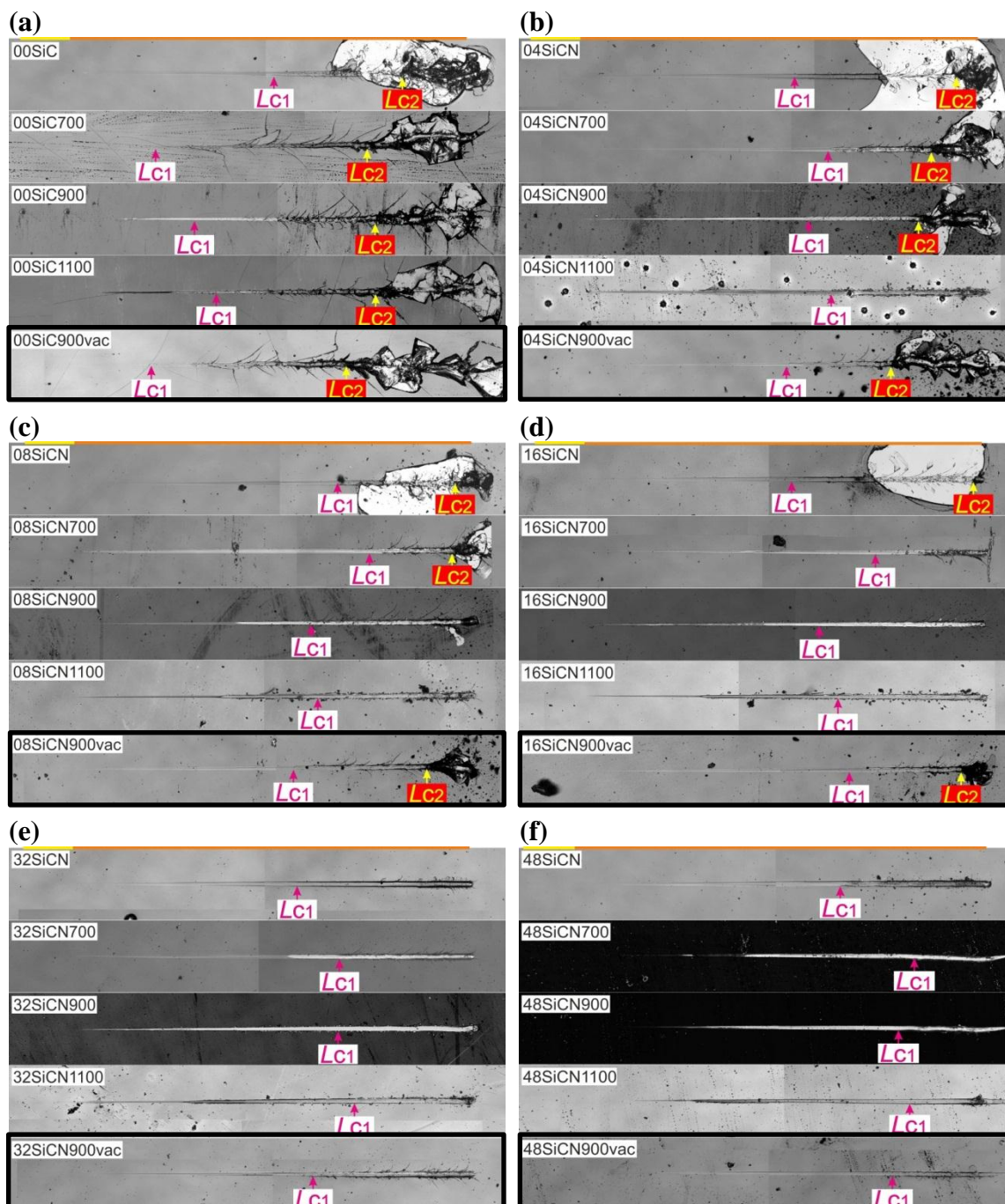
9. PŘÍLOHY

9.1. Typické vzory selhání vrstev

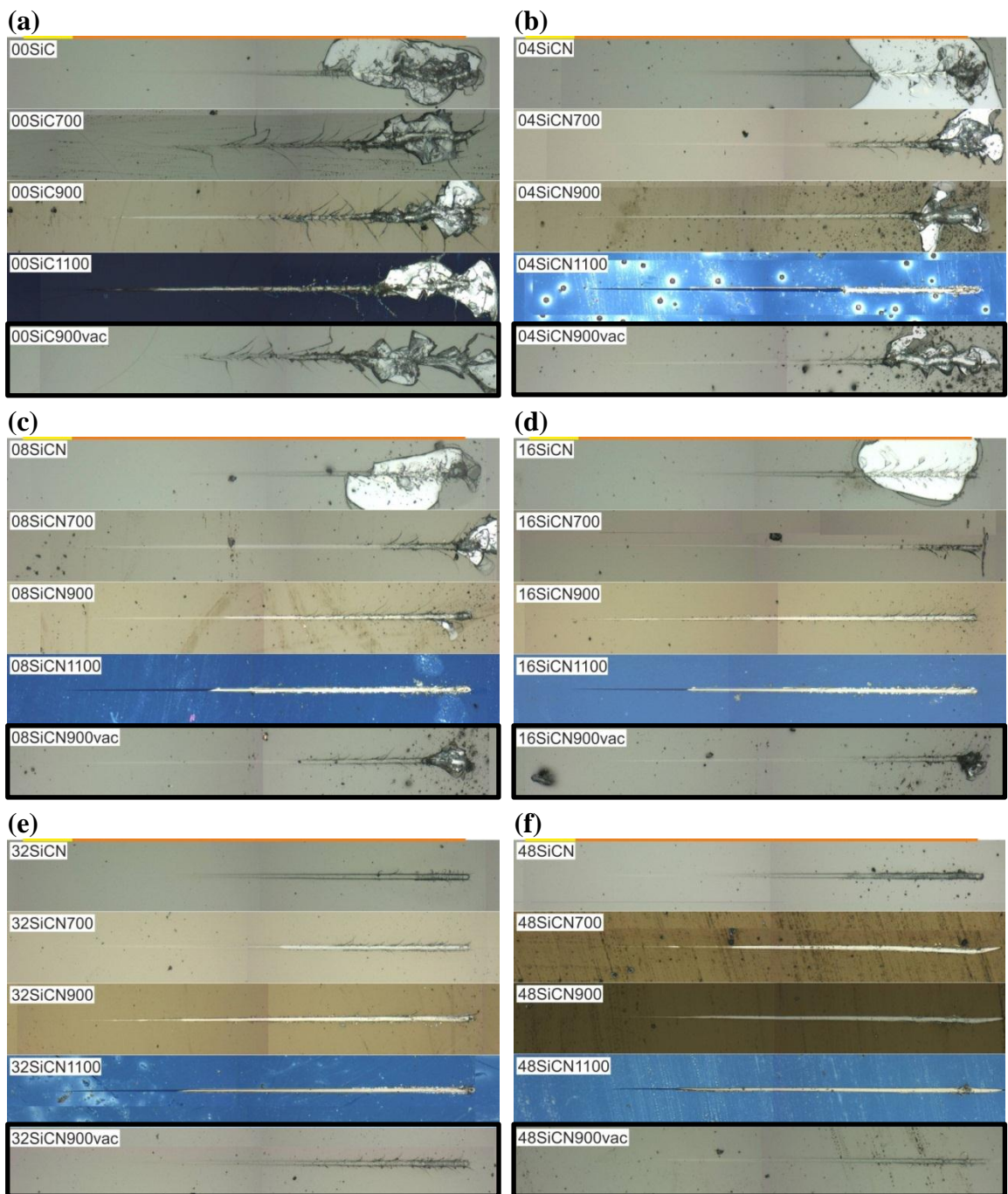


Obr. Příloha 1 Typické vzory prasklin při scratch testu pro houževnaté a křehké vrstvy: **(a)** malé klínové odlupování (*small wedge spallation*), **(b)** lokální odlupování uvnitř a na kraji vrypu (*local spallation inside and at the scratch borders*), **(c)** odlupování vrásnění (*buckling spallation*), **(d)** vrásnění (*buckling*), **(e)** běžné konformní praskliny (*conformal cracking*), **(f)** spojité postupné proškrábnutí vrstvy (*continuous ductile film perforation*), **(g)** nespojité postupné proškrábnutí vrstvy (*discontinuous ductile film perforation*), **(h)** odlupování zotavením deformace (*recovery spallation*), **(i)** štěpení/vylamování okraje vrstvy (*border chipping break out/spallation*), **(j)** rozsáhlé odlupování vrstvy (*gross interfacial spallation*), **(k)** odlupování po chevronových prasklinách (*spallation after chevron cracks*), **(l)** klínové lasturové odlupování (*interfacial shell shape/wedge spallation*), **(m)** rozsáhlé klínové lasturové odlupování (*gross shell-shape/wedge spallation*), **(n)** chevronové tenzní praskliny s puchýřem (*chevron cracks with blister*), **(o)** výrazné lasturové štěpení vrstvy (*gross interfacial shell-shaped spallation*), **(p)** okrajové lasturové štěpení (*shell-shaped border chipping*), **(q)** kombinace obloukových a chevron prasklin (*arc chevron cracks combination*), **(r)** chevronové/úhlové praskliny (*chevron/angular forward cracks*), **(s)** Hertzovy praskliny (*Hertz cracking*), **(t)** houževnaté/křehké obloukové/Hertzovy tenzní praskliny (*arc/hertz tensile cracks*), **(u)** podélné praskliny na kraji vrypu (*longitudinal border cracks*), **(v)** křehké půlkruhové praskliny (*brittle semicircular cracks*) [119, 178-182, 186, 187].

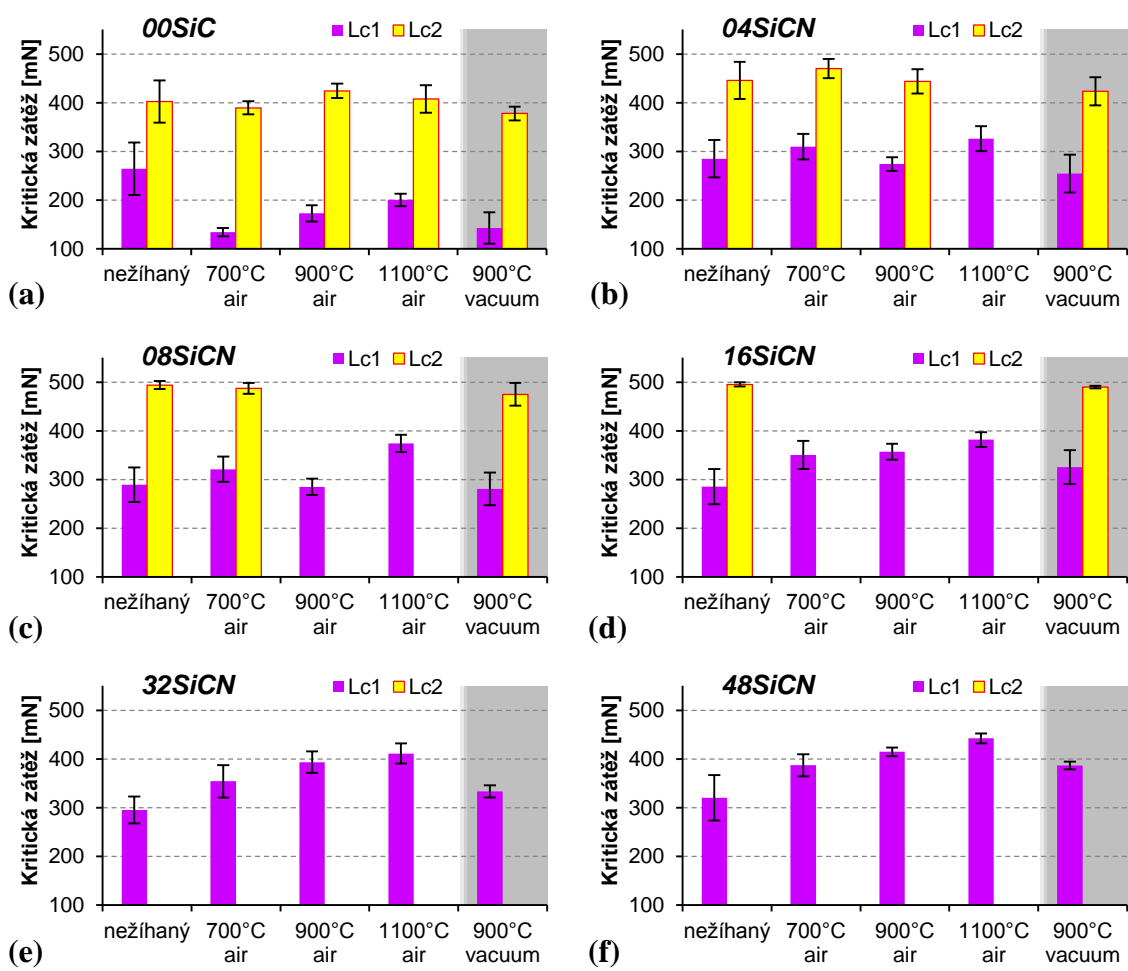
9.2. Porovnání tepelného působení na vzorky konstantního složení



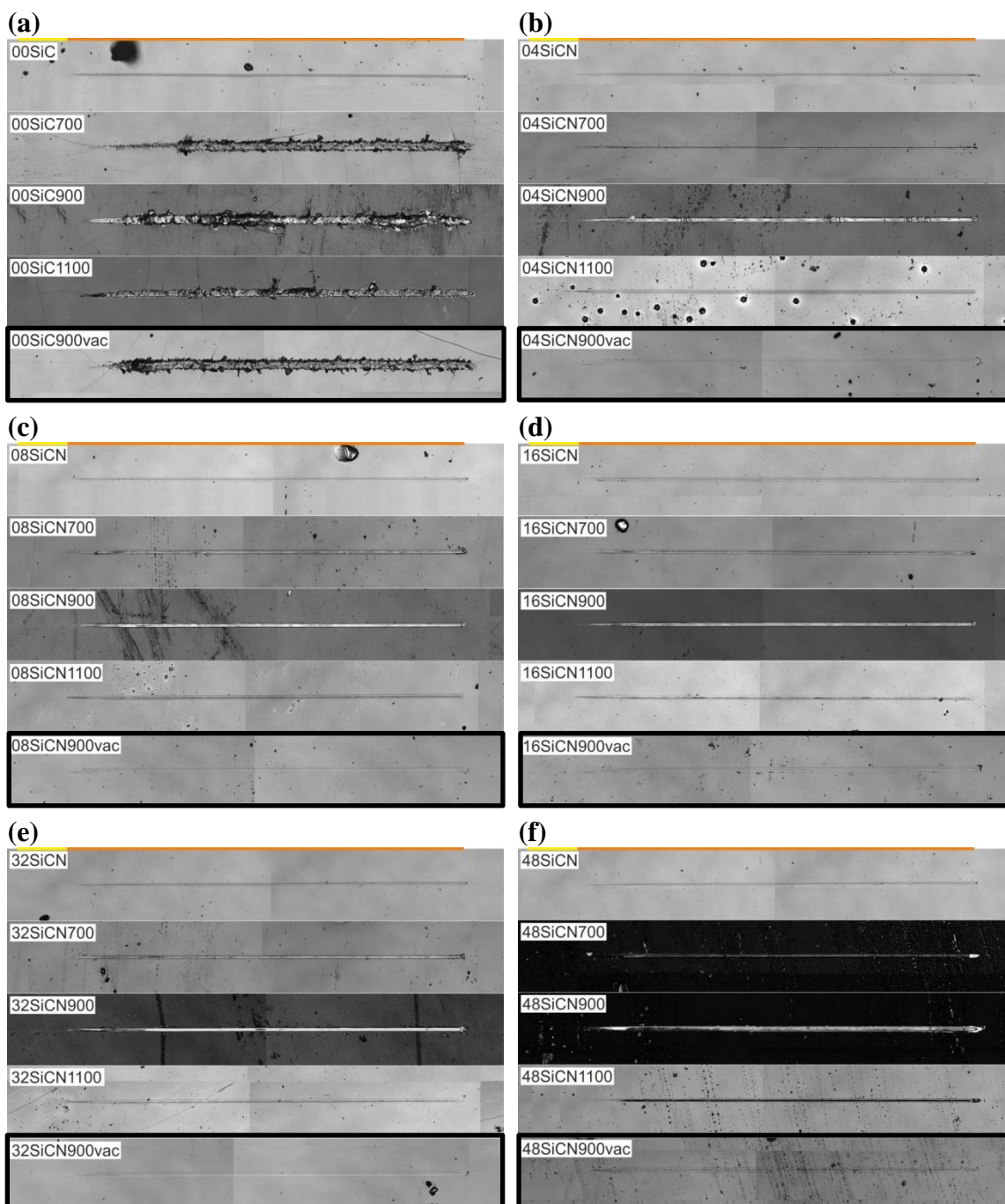
Obr. Příloha 2 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů reziduálních vrypů progresivních scratch testů na všech vzorcích v intenzivním módu konfokálního mikroskopu. V každém obrázku je vzorek jednoho chemického složení, přičemž sledován je vliv žhacích teplot postupně 700, 900 a 1100 °C na vzduchu plus speciálně (označen černě) žháný při 900 °C ve vakuu.



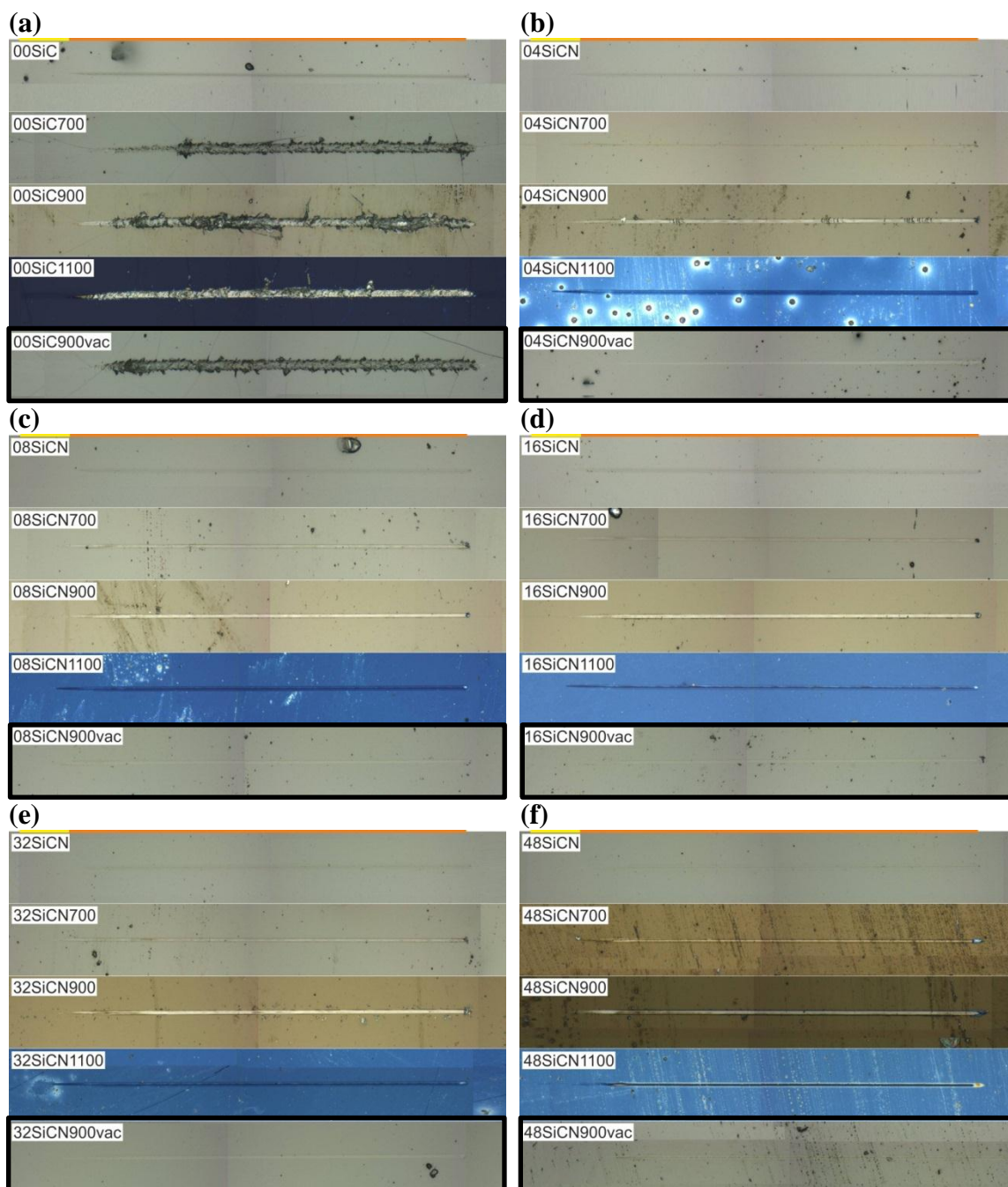
Obr.Příloha3 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů reziduálních vrypů progresivních scratch testů na všech vzorcích v barevném módu konfokálního mikroskopu. V každém obrázku je vzorek jednoho chemického složení, přičemž sledován je vliv žhacích teplot postupně 700, 900 a 1100 °C na vzduchu plus speciálně (označen černě) žháný při 900 °C ve vakuu.



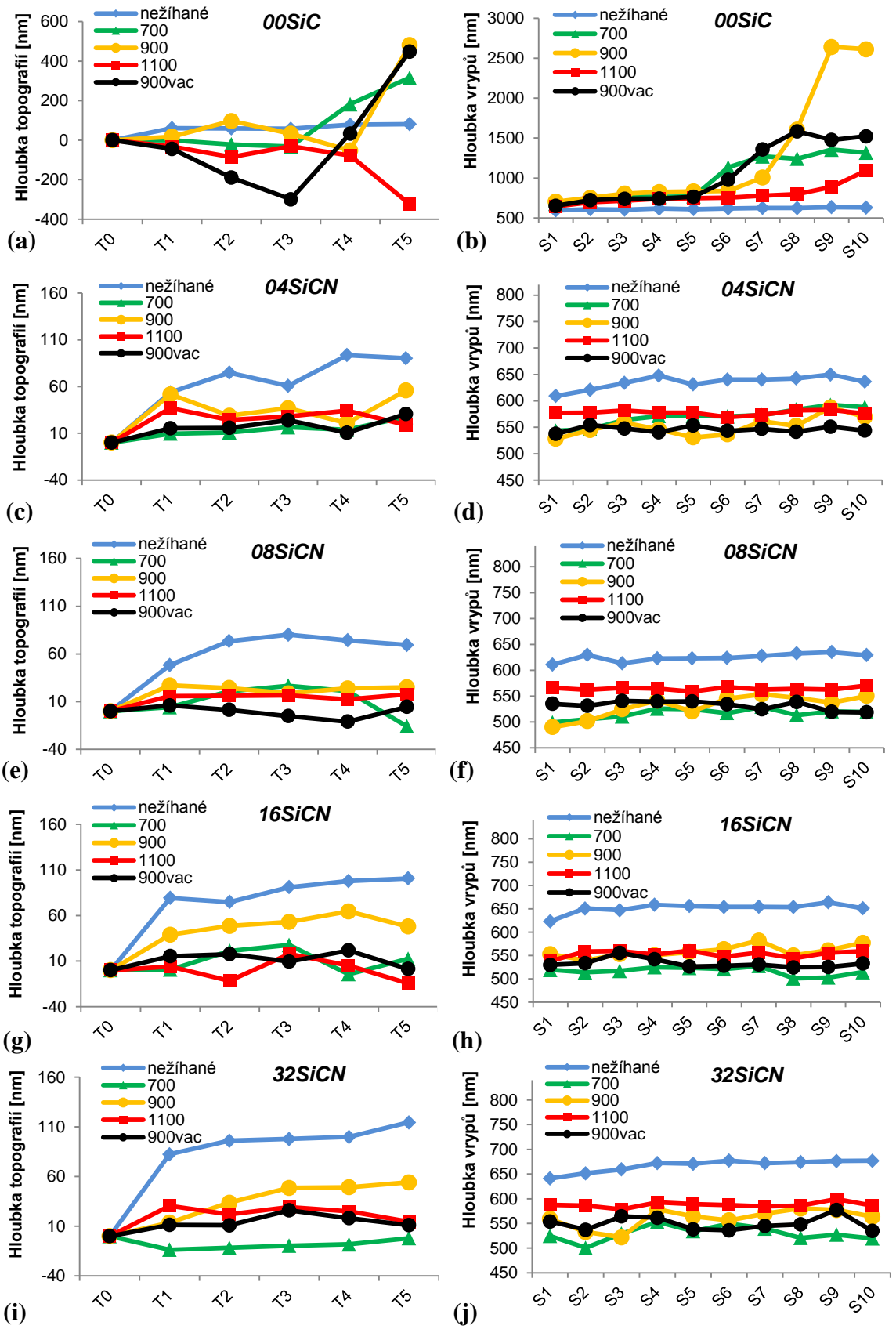
Obr. Příloha 4 Grafy průměrných hodnot kritických zátěží u všech vzorků různého chemického složení. Sledován je vliv žhacích teplot postupně 700, 900 a 1100 °C na vzduchu plus speciálně (označen šedě) žíhaný při 900 °C ve vakuu.

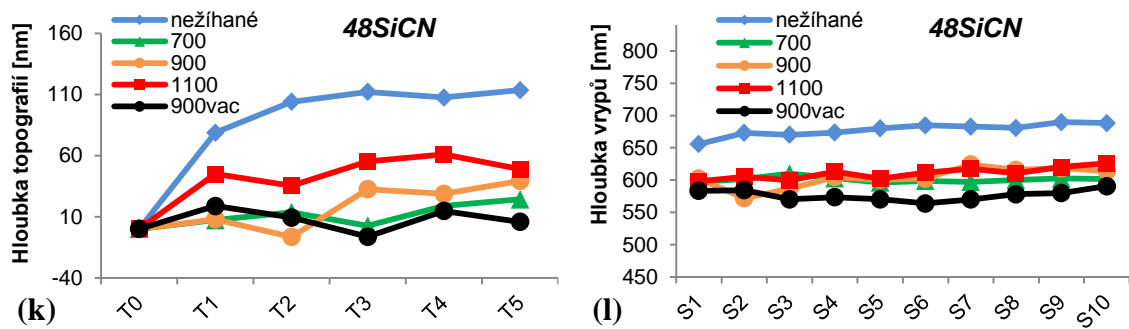


Obr.Příloha5 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů reziduálních vrypů vícepřejezdových testů opotřebení všech vzorců v intenzitním módu konfokálního mikroskopu. V každém obrázku je vzorek jednoho chemického složení, přičemž sledován je vliv žhacích teplot postupně 700, 900 a 1100 °C na vzduchu plus speciálně (označen černě) žháný při 900 °C ve vakuu.



Obr. Příloha 6 Porovnání vybraných mikroskopických záznamů reziduálních vrypů vícepřejezdových testů opotřebení všech vzorků v barevném módu konfokálního mikroskopu. V každém obrázku je vzorek jednoho chemického složení, přičemž sledován je vliv žhacích teplot postupně 700, 900 a 1100 °C na vzduchu plus speciálně (označen černě) žháný při 900 °C ve vakuu.

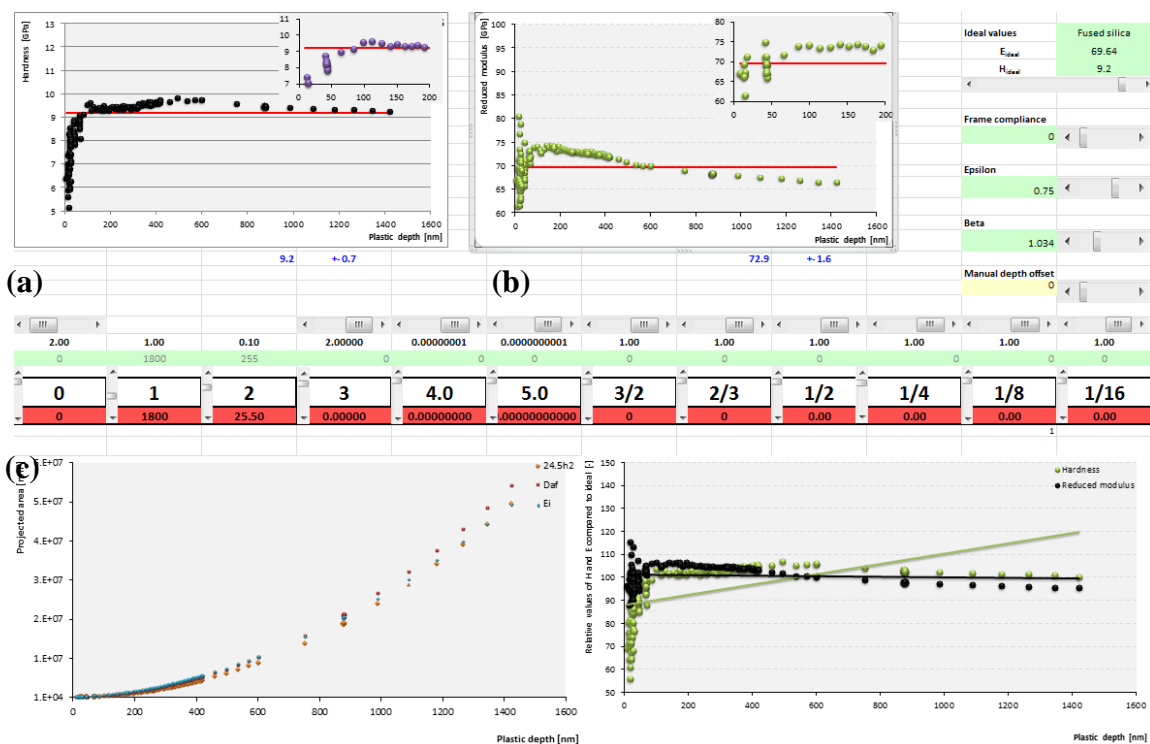




Obr. Příloha 7 Porovnání vývoje *topografických* (vlevo) a *zátěžných* (vpravo) přírůstků hloubky při vícepřejezdových testech opotřebení provedených na vzorcích vrstev různého chemického složení od (a) a (b) $00SiC$ vrstvy bez dusíku po (k) a (l) $48SiCN$ vrstvy s 40 at.% dusíku. V každém grafu jsou vzorky jednoho složení porovnány před a po žihání při teplotách 700, 900 a 1100 °C na vzduchu a 900 °C ve vakuu.

9.3. Experimentální přístup k DAF naší laboratoře

V naší praxi využíváme pro testování velmi tenkých vrstev nanoindentace do malých hloubek. Znalost přesné tvarové funkce používaných hrotů, a tedy i jejich geometrie na úplné špičce, je pro nás tedy zásadní. Pro potřebu efektivního a systematického ověřování tvarové funkce hrotu jsme vytvořili specializovaný *testovací soubor pro DAF*, vytvořený v programu MS Excell. Je založen na importu dat z širokého rozsahu indentačních zátěží (500 – 0,5 mN) prováděném na referenčních vzorcích, jako jsou tavený křemen (fused silica), safír, wolfram či polykarbonát, viz náhled na Obr.Příloha8. Umožňuje názorně graficky a hlavně dynamicky srovnávat ideální hloubkový průběh tvrdosti H (viz Obr.Příloha8a) a modulu pružnosti E (viz Obr.Příloha8b) s jejich očekávanou ideální hodnotou (červená linka stejných grafů). Průběh křivek je ovlivňován volbou hodnot a, b, c, \dots , čímž se získá hodnota DAF testovaného hrotu (viz Obr.Příloha8c)⁴.



Obr.Příloha8 Náhled na analyzační soubor tvarové funkce hrotu DAF, vytvořený v programu MS Excell.

⁴ Soubor a instrukce k němu jsou v příloze.