

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Brno, 2020

Ing. Tomáš Plichta



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POVRCHOVÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI a -CSi:H
A a -CSiO:H VRSTEV

SURFACE AND MECHANICAL PROPERTIES OF a -CSi:H AND a -CSiO:H FILMS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Tomáš Plichta

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2019/20
Student: Ing. Tomáš Plichta
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Název dizertační práce:

Povrchové a mechanické vlastnosti a-C_{Si}:H a a-C_{SiO}:H vrstev

Zadání dizertační práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD), mikroskopie atomární síly (AFM), instrumentované nanoindentace a vrypové zkoušky.
- Charakterizace a analýza morfologicky výrazných povrchů vrstev.
- Charakterizace a analýza specifických mechanických vlastností vrstev.
- Charakterizace a analýza adheze vrstev.
- Charakterizace a analýza vnitřního pnutí ve vrstvách.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2020:

Ing. Tomáš Plichta
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkých a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev připravených pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Tetravinylsilan (TVS) a jeho směsi s argonem a kyslíkem byly použity pro depozice vrstev jak na planární substráty, tak na svazky vláken. Hlavními charakterizačními technikami byla studována topografie vrstev, a to pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM), jejich mechanické vlastnosti pomocí nanoindentace a míra adheze vrstev k substrátu vrypovou zkouškou. Mezi další analyzované vlastnosti patřilo vnitřní pnutí či frikční koeficient. Zvláštní pozornost byla věnována adhezni práci a jejímu stanovení. Tyto znalosti byly dále aplikovány při přípravě povrchových úprav skleněných vláken a následně polymerních kompozitů. Ty byly testovány pomocí vytlačovacího testu a smykového testu krátkých trámečků. Na základě výsledků byly stanoveny vlivy depozičních podmínek a vztahy mezi studovanými vlastnostmi a veličinami.

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with the preparation and characterisation of a-CSi:H and a-CSiO:H thin films prepared using the process of plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). Tetravinylsilane (TVS) and its mixtures with argon and oxygen were used to deposit films on both planar substrates and fibre bundles. Main characterisation techniques were employed to study the topography of films, namely atomic force microscopy (AFM). Their mechanical properties were studied through nanoindentation; the nanoscratch test was used to assess the film adhesion to the substrate. Other analysed properties were internal stress and friction coefficient. The particular attention was paid to the work of adhesion and its determination. This knowledge was further applied to the preparation of surface treatments of glass fibres and, subsequently, polymer composites. Those were tested using the push-out test and the short beam shear test. Based on the results, the effects of deposition conditions and the relationships between the studied properties and quantities were determined.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenká vrstva, polymerní kompozit, PECVD, a-CSi:H, a-CSiO:H, vrypová zkouška, nanoindentace, mikroskopie atomárních sil (AFM), smykový test krátkých trámečků, vytlačovací test, adhezni práce, mechanické vlastnosti, smyková pevnost krátkých trámečků, smyková pevnost na rozhraní

KEYWORDS

Thin film, polymer composite, PECVD, a-CSi:H, a-CSiO:H, nanoscratch test, nanoindentation, atomic force microscopy (AFM), short beam shear test, push-out test, work of adhesion, mechanical properties, short beam shear strength, interfacial shear strength

PLICHTA, Tomáš. *Povrchové a mechanické vlastnosti α -CSi:H a α -CSiO:H vrstev*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129245>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady i veškerý čas, který mi věnoval po celou dobu mého studia na fakultě. Dále děkuji Ing. Martinu Bráneckému a Naghmeh Abouali Galedari, MSc. za pomoc při měření spektroskopické elipsometrie a deponování tenkých vrstev pomocí aparatury A3. Za přípravu vzorků pomocí aparatury A4 a přípravu kompozitních trámeček včetně testování krátkých trámeček děkuji také Ing. Antonínu Knobovi, Ph.D., Ing. Veronice Širjovové, Ing. Milanu Zvonkovi a Bc. Michalovi Jurkovi. Za odbornou spolupráci a analýzu vzorků děkuji Ing. Štěpánu Šustkovi a Ing. Václavu Šulcovi (optická profilometrie), Ing. Jakubu Sadílkovi a Ing. Radimu Zahradníčkovi (SEM).

Rád bych na tomto místě poděkoval také vedoucímu laboratoří divize Mechaniky polymerů Federálního institutu pro materiálový výzkum a testování (BAM), Berlín, Německo, Dr.-Ing. Gerhardovi Kalinkovi za čas, který mi věnoval v průběhu stáže a při vyhodnocování vytlačovacího testu. Za asistenci při přípravě tohoto testu pak Lotharu Buchtovi a Martině Bistriz.

Zvláštní poděkování patří Dr. Dirku Hegemannovi a jeho skupině zabývající se plazmatem a povlaky ze sekce „Advanced Fibers“ Švýcarských federálních laboratoří pro testování a vývoj materiálů (Empa), St. Gallen, Švýcarsko, kde jsem absolvoval stáž. Jmenovitě pak děkuji kolegům Martinu Ambergovi, Thomasi Niessenovi a Ezgi Bülbül.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům za veškerou psychickou i finanční podporu.

Dizertační práce vznikla za podpory projektů TA01010796 (TAČR) a 16-09161S (GAČR).

“God made the bulk; surface was invented by the devil.”

Wolfgang Pauli

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 Tenké vrstvy	9
2.2 Polymerace v plazmatu	10
2.2.1 Plazma a jeho vlastnosti	10
2.2.2 Plazmové polymery	12
2.2.3 Mechanismus plazmové polymerace	13
2.2.4 Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů	16
2.3 Povrchová topografie tenkých vrstev	18
2.3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	19
2.4 Mechanické vlastnosti tenkých vrstev	23
2.4.1 Nanoindentace	23
2.4.2 Metody sloužící pro analýzu dat z nanoindentačních měření	25
2.4.3 Parametr elastického obnovení	30
2.5 Napětí ve vrstvách	31
2.5.1 Optická profilometrie	33
2.6 Adheze	34
2.6.1 Adheze tenkých vrstev	34
2.6.2 Vrypová zkouška	35
2.6.3 Modely pro výpočet adhezní práce z vrypové zkoušky	39
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
3.1 Použité materiály a jejich vlastnosti	46
3.2 Depoziční systémy a příprava tenkých vrstev	48
3.2.1 Depoziční systém A3	48
3.2.2 Příprava vzorků v aparatuře A3	50
3.2.3 Depoziční systém A4	51
3.2.4 Příprava vzorků v aparatuře A4	53
3.3 Mikroskopie atomárních sil	53
3.4 Nanoindentace	56
3.5 Analýza vnitřního pnutí	59
3.6 Vrypová zkouška	60
3.7 Aplikace pro polymerní kompozity	63
3.7.1 Příprava kompozitního trámečku	63
3.7.2 Stanovení smykové pevnosti krátkých trámečků pomocí tříbodového ohybu ...	65
3.7.3 Příprava tenkého disku z kompozitního trámečku pro měření pomocí vytlačovacího testu	65
3.7.4 Stanovení smykové pevnosti na rozhraní pomocí vytlačovacího testu	66
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	69
4.1 Povrchová topografie vrstev	69
4.1.1 Drsnost povrchu	69
4.1.2 Autokorelační funkce	70
4.1.3 Výšková korelační funkce	71
4.1.4 Autokorelační délka a RMS drsnost vrstev připravených v kontinuálním režimu	72
4.2 Mechanické vlastnosti	75

4.2.1 Nanoindentace a její vyhodnocení.....	75
4.2.2 Vliv tloušťky vrstev na mechanické vlastnosti.....	76
4.2.3 Vliv self-biasu na mechanické vlastnosti – vrstvy s modulem pružnosti pod 10 GPa	80
4.2.4 Vliv efektivního výkonu na parametr elastického obnovení, index plasticity ...	82
4.2.5 Vliv stárnutí na mechanické vlastnosti	85
4.3 Vnitřní pnutí	88
4.3.1 Stanovení vnitřního pnutí	88
4.3.2 Vliv tloušťky na vnitřní pnutí	90
4.3.3 Vliv výkonu na vnitřní pnutí	91
4.4 Kritické normálové zatížení jakožto míra adheze	93
4.4.1 Vrypová zkouška a její vyhodnocení, korelace s AFM.....	93
4.4.2 Vliv rychlosti zatěžování	97
4.4.3 Reprodukovatelnost měření	99
4.4.4 Vliv předúpravy substrátů na hodnotu kritického normálového zatížení.....	103
4.4.5 Vliv tloušťky na hodnotu kritického normálového zatížení	106
4.4.6 Kritické normálové zatížení a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev připravených v kontinuálním a pulzním režimu	111
4.4.7 Vliv efektivního výkonu a typu indentoru na hodnoty kritického normálového zatížení pro vrstvy připravené v pulzním režimu	119
4.4.8 Vliv stárnutí vzorků na hodnotu kritického normálového zatížení	129
4.4.9 Hydrolytická stabilita	131
4.5 Frikční koeficient.....	132
4.5.1 Vliv normálového zatížení.....	132
4.5.2 Frikční koeficient a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev připravených v kontinuálním a pulzním režimu	135
4.6 Adhezní práce	139
4.6.1 Reprodukovatelnost vyhodnocení adhezní práce	140
4.6.2 Vliv tloušťky vrstev na hodnotu adhezní práce.....	142
4.6.3 Vliv efektivního výkonu na hodnoty adhezní práce pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy připravené v pulzním a kontinuálním režimu.....	143
4.7 Vlastnosti tenkých vrstev připravených pomocí aparatury A4	144
4.7.1 Topografie vrstev.....	144
4.7.2 Mechanické vlastnosti	145
4.7.3 Míra adheze tenkých vrstev	147
4.8 Studie míry adheze systémů vrstva-substrát a kompozitních materiálů jakožto finální aplikace.....	150
4.8.1 Kritické normálové zatížení.....	150
4.8.2 Smyková pevnost krátkých trámečků.....	151
4.8.3 Smyková pevnost na rozhraní.....	154
4.8.4 Adhezní práce	158
5 ZÁVĚR.....	162
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	164
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	176
8 PŘÍLOHY	177

1 ÚVOD

Tenké vrstvy jsou vrstvy, které mají dva povrchy blízko sebe natolik, až právě povrch začne mít převládající vliv na fyzikální procesy a vlastnosti materiálu [1,2]. Řízená syntéza těchto vrstev (proces označovaný jako depozice) je základním krokem v široké škále aplikací. Pokroky v technologiích depozic v průběhu 20. století umožnily širokou škálu technologických průlomů a uplatnění v moderních technologiích v mnoha oblastech [1,2]. Tenké vrstvy připravené například pomocí PVD (fyzikální depozice z plynné fáze) nebo CVD (chemická depozice z plynné fáze) s řízenou adhezí či mechanickými vlastnostmi jsou nezbytné z důvodu zlepšení vlastností v mnoha aplikacích, jako jsou antikorozi [3], bariérové [4], transparentní [5], otěruvzdorné [6], bioaktivní [7] a antireflexní [8] povlaky nebo v nekonvenční optice [9] pro povrchové úpravy materiálů za účelem dosažení dalších funkčních vlastností. Nespornou výhodou tenkých vrstev je možnost miniaturizace, například při ukládání dat či energie, výrobě senzorů a MEMS zařízení. Nadějně se rozrůstajícím odvětvím je také příprava nanokompozitů.

Plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD) patří mezi jednu z mnoha metod, které mohou sloužit pro přípravu tenkých vrstev. Pomocí této metody je možné deponovat vrstvy rozdílných vlastností při pouhé změně depozičních podmínek, jako například dodávaného výkonu plazmatického výboje, procesních tlaků, průtoků prekurzorů či přidáním dalších pracovních (reaktivních nebo inertních) plynů [10].

Kompozity patří mezi pokročilé materiály, které jsou tvořené maticí a výztuží (částicovou nebo vláknovou); jejich výsledné vlastnosti jsou založeny právě na synergismu jednotlivých komponent. Pro kompozity s vyššími užitnými vlastnostmi je pak nutné zajistit vysokou adhezi na rozhraní vlákna a matrice, aby bylo dosaženo účinného přenosu napětí právě z matrice do vlákna. V případě použití skleněných vláken je proto výhodné jejich povrch modifikovat tenkou vrstvou (popřípadě gradientní multivrstvou), což zvýší kompatibilitu vznikem vazeb mezi vlákny a polyesterovou maticí, čímž dochází k nárůstu adheze, a tedy v konečném důsledku i zlepšení vlastností výsledného kompozitu [11–13]. Této modifikace povrchu vláken lze unikátně dosáhnout pomocí tenkých vrstev připravených pomocí PECVD za použití organokřemičitého prekurzoru, konkrétně pak tetravinylsilanu (TVS) [14–16].

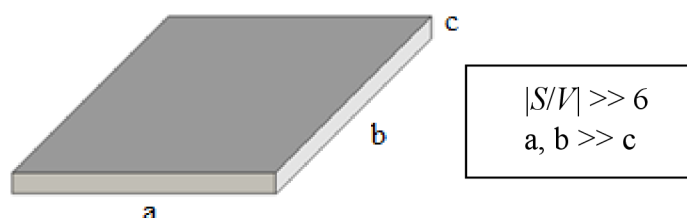
Dizertační práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev pomocí PECVD za použití TVS a jeho směsí s argonem a kyslíkem na křemíkové a skleněné substráty. Tyto vrstvy byly následně charakterizovány především pomocí mikroskopie atomárních sil, nanoindentace a vrypové zkoušky. Využitím těchto i dalších metod bylo možné dát do souvislosti depoziční podmínky s topografií vrstev, mechanickými vlastnostmi (modul pružnosti, tvrdost a vnitřní pnutí) a kritickým normálovým zatížením, jakožto mírou adheze vrstev. Spolu se znalostmi tloušťky a frikčním koeficientem jednotlivých vrstev byla stanovena jejich adhezni práce, která eliminuje vliv těchto parametrů a mechanických vlastností na rozdíl od hodnot kritického normálového zatížení. To je navíc ovlivněno množstvím intrinsických parametrů.

Tyto znalosti byly následně aplikovány při přípravě kompozitních trámečků, které byly testovány pomocí vytlačovacího testu a smykového testu krátkých trámečků. Mezi výsledky těchto mikro a makromechanických testů byla nalezena souvislost, přičemž skleněná vlákna s povrchovou úpravou těmito vrstvami ve výsledném kompozitu dosáhla přibližně o 13 % vyšší hodnoty smykové pevnosti v porovnání s kompozity s komerční povrchovou úpravou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tenké vrstvy

Pokud chceme definovat termín tenká vrstva, je nutné nejprve vymežit a uvědomit si, co je to vrstva. Vrstva je těleso, které má jeden z jejích rozměrů podstatně menší než zbývající dva, přičemž klíčovým rozměrem u vrstvy je její tloušťka. Jednoduše lze vrstvu také definovat poměrem povrchu S ku objemu V , kdy platí, že $S/V \gg 6 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ (Obr. 1).



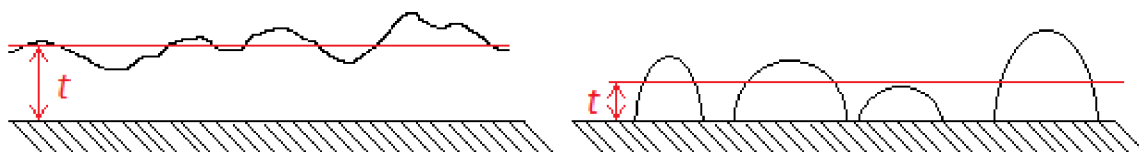
Obr. 1: Grafické znázornění tenké vrstvy.

Tenká vrstva je pak tak tenká, že dochází ke změnám charakteristických fyzikálních vlastností ve srovnání s vlastnostmi těžší látky v kompaktním stavu. Změna hodnot fyzikálních vlastností materiálu je způsobena faktem, že vrchní a spodní plochy vrstvy se dostanou k sobě tak blízko, až jejich povrch začne mít převládající vliv na nejrůznější fyzikální procesy či vlastnosti materiálů a může vést i ke vzniku zcela nových jevů. V tenké vrstvě je silové působení na částice odlišné od silového působení v objemovém materiálu. Změna struktury při povrchu má za následek změnu mechanických vlastností povrchové vrstvy, elektrických (např. elektrická vodivost a odpor) či tepelných vlastností (např. teplota tání) oproti kompaktnímu materiálu těžší látky [1,2].

Hranice, kdy lze považovat vrstvu za tenkou, jsou takové, kdy se začínají projevovat anomálie, avšak ty se pro různé fyzikální jevy liší. Zmenšování jednoho rozměru vrstvy často až na velikost několika atomárních vrstev činí z tenkých vrstev jakýsi přechod mezi systémy makroskopickými a systémy molekulárních rozměrů. V praxi se vrstva považuje za tenkou, pokud je její tloušťka od 0,1 nm (monoatomární vrstvy) do 10 μm (jako maximální tloušťka, kde se projevuje detekovatelná charakteristická změna vlastností), a to v závislosti na sledovaném fyzikálního jevu.

Tenké vrstvy mohou být tvořeny látkami anorganickými, organickými i hybridními (organicko-anorganickými) ve formě amorfní, krystalické nebo polykrystalické. Tyto vrstvy je pak možné nadeponovat jak spojité, tak nespojité (Obr. 2).

Optické jevy jsou nejnápadnějšími jevy na tenkých vrstvách, zejména pak vznik interferenčních barev, který lze běžně pozorovat například na tenké vrstvě oleje rozlitého na vodě nebo na mokré dlažbě [1,2].



Obr. 2: Spojitá vrstva (vlevo) a nespojitá vrstva (vpravo) o tloušťce t .

2.2 Polymerace v plazmatu

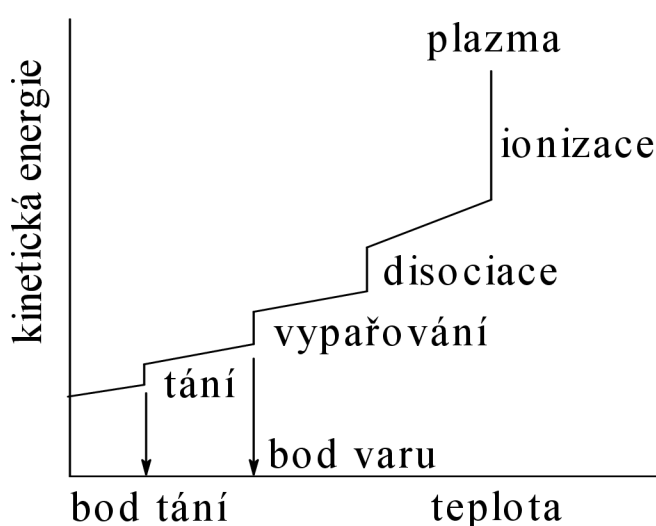
Plazmová polymerace je proces tvorby tenké vrstvy přímo deponované na povrch substrátu. Během tohoto procesu dochází k transformaci nízkomolekulárních molekul (monomerů označovaných jako prekurzory) ve vysokomolekulární molekuly a nestechiometrické sítě (nazývané jako plazmové polymery či slitiny) v důsledku energie plazmatu. Samotné plazma zahrnuje soubor elektronů, iontů a radikálů, z vnějšího pohledu je však elektroneutrální (pseudeoelektroneutrální). Technologický proces využívající plazmatu k aktivaci a štěpení monomeru za účelem přípravy polymerních vrstev se obvykle nazývá plazmochemická depozice z plynné fáze PECVD (*Plasma enhanced chemical vapour deposition*) [10,17].

2.2.1 Plazma a jeho vlastnosti

Plazma

Plazma je směs elektronů, negativně a pozitivně nabitých iontů, neutrálních atomů i molekul. Plazmatický stav hmoty je považován za stav, který má extrémně vysokou hladinu energie ve srovnání s pevným, kapalným i plynným stavem. Přechody fázových stavů znázorňuje Obr. 3. Teplota plazmatu a jeho hustota se pohybuje od poměrně chladného a řídkého až po horké a husté plazma. Běžné pevné látky, kapaliny a plyny jsou elektricky neutrální a příliš chladné nebo husté, aby mohly být v plazmatickém stavu [10].

Je to nejběžnější forma hmoty a často se označuje čtvrtým skupenským stavem. Plazma ve hvězdách a řídkém prostoru mezi nimi tvoří přes 99 % viditelné části vesmíru a pravděpodobně většinu vesmíru, která je neviditelná. V běžném životě se setkáváme pouze s několika málo jevy spojenými s plazmatem, tím jsou polární záře, blesky, zářivky a vysokotlaké výbojky, popřípadě v laboratořích reakční komory [18].



Obr. 3: Schéma přechodů fázových stavů [10].

Dominantní složkou plazmatu jsou elektricky nabitě částice, které vznikají vzájemnými, energeticky dostatečně bohatými srážkami mezi částicemi. Tyto srážky mají za důsledek odtržení elektronů od atomových jader, čímž dojde k ionizaci částic. Ionizační energie je rovna energii potřebné k odtržení elektronu směrem nad hranu kontinua (do nekonečného prostoru). Působení intenzivní tepelné energie na molekuly způsobí jejich disociaci až ionizaci (Obr. 3). Při teplotách nad 10 000 K mají všechny částice tendenci k ionizaci, což je běžná teplota na povrchu hvězd (5 000–70 000 K). V laboratorních podmínkách však není možné dosáhnout stavu s takovou vysokou mírou ionizace [17].

Generace plazmatu

K dosažení a udržení plazmatického stavu atomů a molekul je potřeba dodávat energii k ionizaci z vnějšího zdroje. V praxi se nejčastěji používá jako zdroj elektrická energie. Pro vytváření (generaci) nízkoteplotního plazmatu při nízkých tlacích se využívá stejnosměrných proudů (DC), střídavých proudů (AC) s frekvencemi 10–20 kHz (audio frekvence), 13,56 MHz (rádiová frekvence – RF) nebo 2,45 GHz (mikrovlnné frekvence – MW). Elektrická energie je předávána atomům a molekulám v reakční komoře s využitím páru vnějších nebo vnitřních elektrod v kapacitně vázaných systémech (CCP). Tyto depoziční systémy jsou vhodné pro plazmové depozice vrstev na plošných substrátech. Indukčně vázané plazma (ICP) v systémech s cívkou ovinutou okolo cylindrického (tubulárního) reaktoru je možné vytvářet při vysokých frekvencích nad 1 MHz. Vzhledem k axiální homogenitě plazmatu je toto uspořádání vhodné pro povrchovou úpravu podlouhlých substrátů, jako jsou například vlákna. Mikrovlnné plazma, užívající frekvence nad 1 GHz, je generováno převážně ve formě ECR (electron cyclotron resonance) výboje [10,18]. Tento výboj využívá pro generaci plazmatu mikrovlny spolu s magnetickým polem, což je velmi účinná kombinace pro předávání energie elektronům z mikrovlnného zdroje energie. Mikrovlnný zdroj má většinou frekvenci 2,45 GHz, čemuž odpovídá magnetické pole s intenzitou 0,087 5 T pro podmínky udržení ECR [19].

Rozdělení plazmatu

Plazma se dělí dle teploty na vysokoteplotní plazma (silně ionizované plazma) a nízkoteplotní plazma, které se dále dělí na studené (neizotermní) a horké. Toto rozdělení znázorňuje Tab. 1. Plazmatické technologie pro depozici tenkých vrstev využívají nízkoteplotní plazma. Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém hustota nabitých částic je zanedbatelně malá v porovnání s hustotou neutrálních molekul (atomů). Nabitě částice se tedy převážně srážejí s neutrálními molekulami. Jako silně ionizované plazma se označuje plazma, ve kterém hustota nabitých částic převládá. Dominují tedy srážky nabitých částic [18,20].

Tab. 1: Rozdělení plazmatu dle teploty, kde, T_e je teplota elektronů, T_i teplota iontů a T je teplota neutrálních částic [20].

Typ	Teplota	Výskyt
Nízkoteplotní plazma (LTP) • Horké izotermické plazma	$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4$ K	Blesky, obloukový výboj za normálního tlaku
Nízkoteplotní plazma (LTP) • Studené neizotermické plazma	$T_i \approx T \approx 300$ K $T_i \ll T_e \leq 10^5$ K	Nízkotlaký doutnavý výboj, nízkoteplotní elektrické výboje
Vysokoteplotní plazma (HTP)	$T_i \approx T_e > 10^7$ K	Ve vesmíru, hvězdy, fúzní plazma, nukleární výbuch

Podmínky vzniku plazmatu

Plazma lze definovat jako elektricky neutrální médium sestávající z nabitých a neutrálních částic. Pro jeho vymezení se používají tři kritéria. Po splnění těchto kritérií je možné ionizovaný plyn nazývat plazmatem. První z nich říká, že nábojový oblak (tzv. Debyeova sféra) musí obsahovat dostatek ionizovaných částic, pro jejichž počet platí $N_D \gg 1$. Tyto nabitě částice musí být k sobě velmi blízko, aby mohly vzájemně interagovat. Pro Debyeovu stínící délku o poloměru λ_D dále musí platit, že $\lambda_D \ll L$, kde L je rozměr systému, ve kterém se plazma nachází. Význam tohoto kritéria spočívá v tom, že pokud někde v plazmatu vznikne lokální koncentrace náboje, její efekt bude odstíněn a plazma navenek zůstane bez vnějších potenciálů. Toto se označuje jako kvazineutrální chování plazmatu, to se jeví v celém objemu elektricky neutrální, což znamená, že počet kladně a záporně nabitých částic je vyrovnaný. Poslední kritérium udává podmínku pro vznikající tlumené harmonické kmity plazmatu, které jsou důsledkem rozdílných tepelných rychlostí elektronů a kladných iontů. Toto kmitání se dá popsat kruhovou frekvencí ω , a pro plazma musí platit, že $\omega\tau > 1$, kde τ vyjadřuje střední dobu mezi srážkami iontů nebo elektronů s neutrálními částicemi [10,20–22].

2.2.2 Plazmové polymery

Rozdíl v reakčním mechanismu mezi polymerací v plazmatu a konvenční radikálovou polymerací se odráží v chemických i fyzikálních vlastnostech vytvořených polymerů, i když byl použit stejný monomer. Velkou výhodou plazmových polymerů jsou jejich jedinečné vlastnosti, jako je například nerozpustnost, tepelná odolnost, výborná adheze k substrátu a mnohdy i chemická odolnost vůči kyselinám a zásadám. Plazmové polymery jsou většinou značně rozvětvené a vysoce zesíťované [10,17].

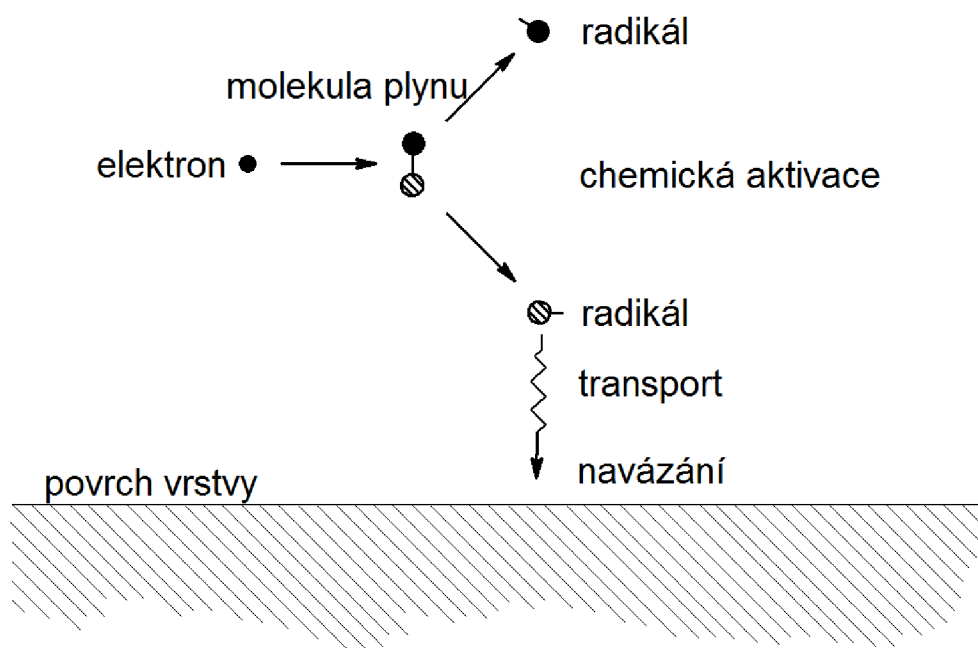
Příprava vrstvy konvenčního polymeru spočívá v mnoha krocích, jako je syntéza monomeru a následně polymerace monomeru za vzniku polymeru. Poté je potřeba připravit roztok polymeru pro nanášení vrstvy na vyčištěný a připravený substrát, následuje aplikace roztoku na substrát, sušení a vytvrzení vrstvy.

U plazmového polymeru jsou všechny zmíněné funkční kroky nahrazeny jednokrokovým procesem, pro který stačí využít poměrně jednoduchý plyn, jenž ani často není považován za monomer pro polymeraci.

Proces vytváření tenké vrstvy plazmového polymeru sestává ze tří rozdílných procesů:

1. Plazmatická aktivace molekuly prostřednictvím elektronové nárazové disociace.
2. Transport vytvořených radikálů k substrátu.
3. Chemická reakce vytvořených radikálů na povrchu vrstvy plazmového polymeru.

Znázornění procesu tvorby tenké vrstvy je na Obr. 4.

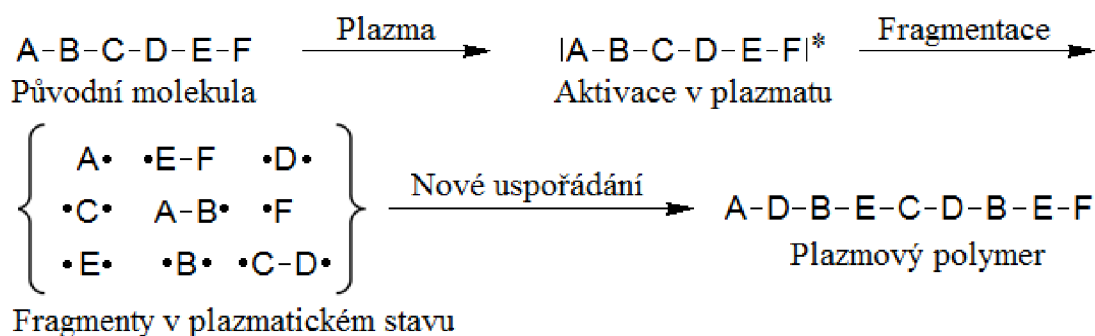


Obr. 4: Proces tvorby tenké vrstvy plazmového polymeru [17].

2.2.3 Mechanismus plazmové polymerace

V chemické terminologii je plazmová polymerace velice odlišná od polymerací konvenčních (radikálová a iontová). Termín radikálová polymerace znamená, že propagační reakce monomeru je iniciována radikálovou částicí na konec řetězce. U iontové polymerace je iniciátorem polymerace částice s iontovým charakterem. Radikál a iont jsou druhy částic, které se účastní propagace polymerního řetězce. Plazma však není druh aktivní částice, plazma slouží pouze jako zdroj energie k iniciaci polymerace.

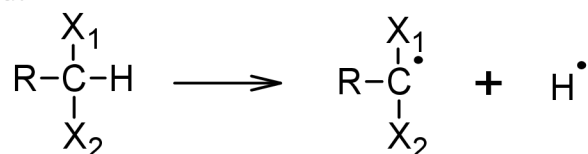
Molekuly monomeru jsou fragmentovány za vzniku aktivovaných malých fragmentů – aktivních radikálů, které následně rekombinují. Fragmentaci a propagační reakci rekombinací radikálů znázorňuje schéma na Obr. 5. Vlastnosti aktivovaných fragmentů jsou dány energetickou úrovní plazmatu a charakterem původních molekul. Z toho plyne, proč vykazují plazmové polymery rozdílné chemické složení, jestliže plazmová polymerace probíhá za různých depozičních podmínek, jako je průtok monomeru, výkon generátoru či tlak v reakční komoře, a to i v případě, že jsou použity stejné výchozí molekuly pro polymeraci.



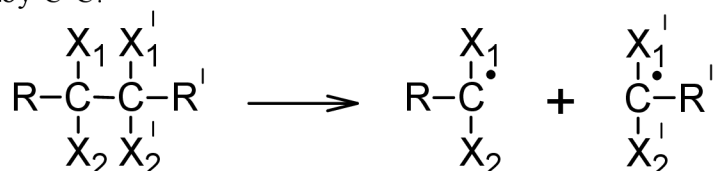
Obr. 5: Reakční schéma fragmentace a rekombinace při plazmové polymeraci.

Fragmentace výchozích molekul v plazmatu je zastoupena zejména dvěma typy reakcí – eliminací vodíkových atomů a štěpením vazby C-C.

1. Eliminace vodíku:



2. Štěpení vazby C-C:



Eliminace vodíku velmi významně přispívá k tvorbě polymeru během procesu plazmové polymerace. Při eliminaci vodíku ve výši 85–99 % byla plynná fáze uzavřeného systému po plazmové polymeraci uhlovodíků složená především z vodíku. Množství vodíku eliminované plazmatem se zvyšuje s počtem vodíkových atomů v molekule uhlovodíku [17]. Proto je pravděpodobné, že atomy vodíku jsou pomocí plazmatu eliminovány z molekul monomerů za současné tvorby monoradikálů ($M_i\cdot$) a biradikálů ($\cdot M_k$). M_i představuje neutrální částici molekuly monomeru nebo neutrální produkt disociace. Částice značené M jsou monofunkční reaktivní částice, které se podílejí na vytváření kovalentních vazeb. Bifunkční částice jsou označeny $\cdot M$ a mohou jimi být například radikál-ionty. Jde o částice, které mají volný nespárovaný elektron a k tomu ještě nesou náboj. Indexy i , j a k označují rozdílné velikosti částic.

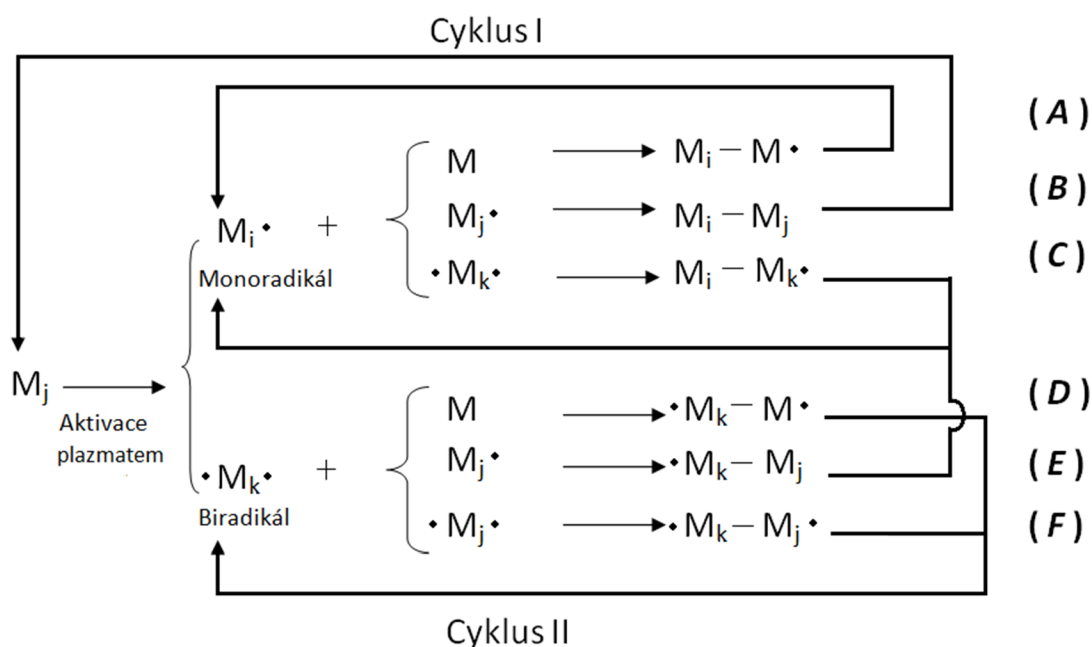
Mechanismus plazmové polymerace, jakožto proces tvorby plazmových polymerů, lze zapsat do dvou cyklů:

Cyklus I: Adicí radikálů na monomer a rekombinací mezi dvěma radikály pokračuje proces tvorby velkých molekul reakcí s radikály nebo bez nich. Monoradikál $M_i\cdot$ se aduje na monomer za tvorby nového radikálu M_i-M' [reakce (A)]. Monoradikál $M_i\cdot$ může také rekombinovat s monoradikálem $M_j\cdot$ za vzniku neutrální molekuly M_i-M_j [reakce (B)] nebo s biradikálem $\cdot M_k$ za tvorby nového monoradikálu $M_i-M_k\cdot$ [reakce (C) a (E)]. Biradikál $\cdot M_k$ se aduje na monomer, kdy vzniká nový biradikál $\cdot M_k-M'$ [reakce (D)]. Biradikál $\cdot M_k$

rekombinací s biradikálem $\cdot M_j$ tvoří nový biradikál $\cdot M_k - M_j \cdot$ [reakce (F)]. Nová neutrální molekula $M_i - M_j$ je pomocí plazmatu znovu aktivována a vzniká opět mono- a biradikál.

Cyklus II: Nově vzniklé monoradikály $M_i - M_k \cdot$ a biradikály $\cdot M_k - M_j \cdot$ dále rekombinují a tvoří větší radikály. Tyto částice pak mohou znovu podstoupit fragmentaci. Schematické znázornění tohoto mechanismu reakcí při tvorbě plazmových polymerů, který popsal Inagaki, je na Obr. 6 [10].

Takové stupňovité reakce jsou tedy pro plazmovou polymeraci typické a jsou u ní dominantní. Řetězové reakce monoradikálů a biradikálů přes dvojnou a trojnou vazbu se budou vyskytovat také. Budou však jen sporadické kvůli nízké polymerační teplotě. Při určité polymerační teplotě T_c bude reakční systém v rovnováze mezi polymerací a depolymerací, kdy nad touto teplotou polymerace nebude probíhat spontánně. Polymerační teplota je funkcí tlaku, při nízkých tlacích (1–100 Pa) používaných při plazmové polymeraci vykazuje většina monomerů nižší polymerační teplotu než při atmosférickém tlaku [10].



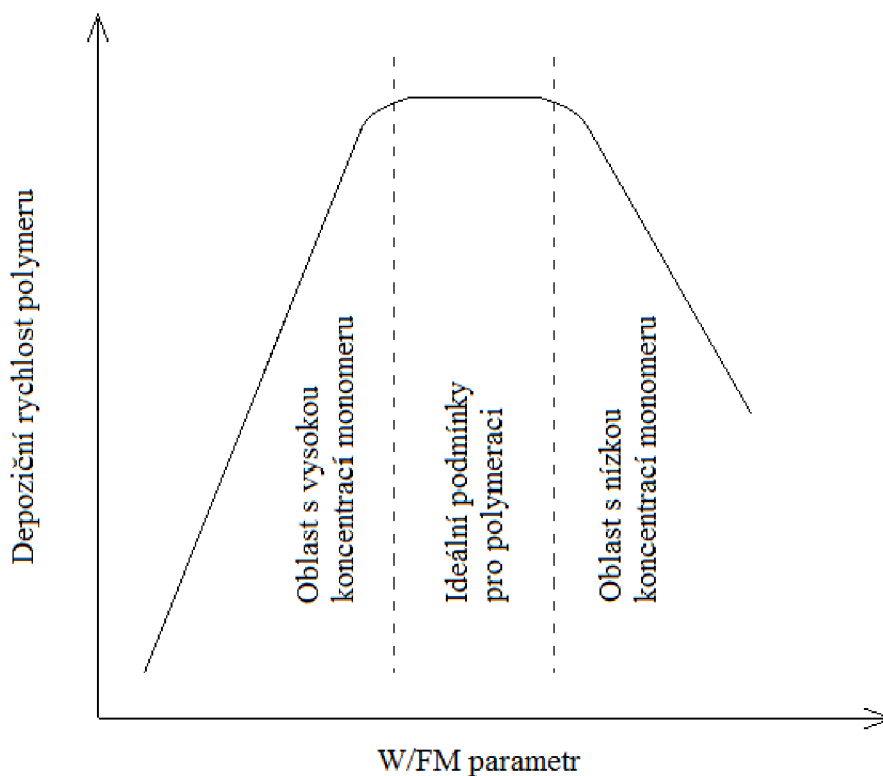
Obr. 6: Mechanismus stupňovitých reakcí při tvorbě plazmových polymerů [10,23].

W/FM parametr

Fragmentace molekul v plazmatu závisí na množství energie, kterou je třeba dodat pro udržení plazmatického stavu reakční směsi, dále na množství monomeru, který je přiváděn do reakční směsi, a na místě, kde dojde k interakci monomeru s aktivovanými částicemi plazmatu. Yasuda navrhl kontrolní parametr W/FM , kde W je radiofrekvenční výkon v $J \cdot s^{-1}$, F je průtok monomeru v $mol \cdot s^{-1}$ a M je molekulární hmotnost monomeru v $kg \cdot mol^{-1}$ [24]. Velikost tohoto parametru je vztažena ke koncentraci aktivovaných částic v plazmatu.

Z Obr. 7 vyplývá, že s rostoucím W/FM parametrem zpočátku rychlost polymerace stoupá, následně dosahuje maxima a s dalším zvyšováním rychlost klesá. Je evidentní, že chemickou povahu (složení a uspořádání) výsledného polymeru lze ovlivnit hodnotou výkonu výboje nebo průtokem monomeru. Při nízkém výkonu se dosáhne jen malá fragmentace molekul monomeru, a tak polymer vykazuje jen malé přeuspořádání a malou ztrátu funkčních skupin

(např. hydroxylové či karbonylové skupiny, případně vodík). Toto se děje v oblasti s vysokou koncentrací monomeru. Při vysokém výkonu (a stejném průtoku monomeru) se systém nachází v oblasti s nízkou koncentrací monomeru, kde dochází k silné fragmentaci molekul, výsledný polymer bude vykazovat velké přeuspořádání a ztrátu bočních skupin. Při zvyšování rychlosti průtoku monomeru při fixním výkonu výboje parametr W/FM klesá. To znamená, že se systém během plazmové polymerace bude nacházet v oblasti s vysokou koncentrací monomeru, a tedy fragmentace bude nízká, když bude rychlost průtoku vyšší [24].



Obr. 7: Závislost rychlosti depozice na W/FM parametru [24,25].

Ablace

V konečném důsledku plazmové polymerace dochází k depozici polymeru na povrch substrátu a stěny reaktoru. Plazma však na nadeponovaný polymer působí po celou dobu procesu, což může vyvolat zpětné uvolnění polymeru, tzv. ablaci. Rovnováha procesu depozice a ablace závisí především na nastavení výkonu výboje [24].

2.2.4 Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů

Monomery organokřemičitanů jsou komplexní molekuly obsahující nejméně jeden atom křemíku a organické skupiny, které často obsahují více než 15 atomů, a to zejména atomy uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku. Tyto monomery se hojně využívají pro přípravu tenkých vrstev technologií plazmochemické depozice z plynné fáze. Organokřemičitany se dělí do tří skupin: siloxany (-Si-O-Si-), silazany (-Si-N-Si-) a oxysilany (-O-Si-).

Pro jejich používání existuje několik důvodů:

1. Skupina organokřemičitanů zahrnuje několik stovek sloučenin, mezi nimiž se nacházejí desítky sloučenin, které jsou dostatečně těkavé za pokojové teploty (vysoká tenze par) a jejich použití je v plazmochemii velmi časté.
2. Výzkum plazmových polymerů zaznamenal rozmach na konci 70. let a na začátku 80. let minulého století v důsledku vývoje mikroelektronických technologií. Tyto technologie se týkají zejména křemíku a materiálů na bázi křemíku (SiO_2 , Si_3N_4 atd.). Organokřemičité prekurzory jsou používány právě pro depozice těchto produktů.
3. Tenké vrstvy připravené z organokřemičitanů se vyznačují pozoruhodnými optickými, mechanickými a elektrickými vlastnostmi, což vede k jejich rozvoji v oblasti ochranných povrchových úprav, vrstev odolných vůči poškrábání, planárních světlovodů, dielektrických vrstev pro kondenzátory nebo intermetalické izolace v integrovaných obvodech.
4. Organokřemičité prekurzory jsou většinou stálé, netoxické, většina z nich je komerčně dostupná a relativně levná.

Nejčastěji používanými monomery jsou hexamethyldisiloxan (HMDSO) a tetraethoxysilan (TEOS). Dalším monomerem je hexamethyldisilazan (HMDSN), který je zvláštní tím, že obsahuje dvě vazby Si-N. Někdy jsou tyto monomery používány samostatně, ale častěji se používají ve směsích s vzácným plynem, jako je argon, a také s reaktivním plynem (například O_2 nebo N_2O). Hlavní organokřemičité prekurzory a technologické parametry používané při depozicích plazmových polymerů jsou uvedeny v Tab. 2 [26].

Tab. 2: Hlavní organokřemičité prekurzory a podmínky používané pro růst tenkých vrstev plazmových polymerů [26].

Název monomeru a zkratka	Strukturní vzorec	Zdroj plazmatu	Rozsah tlaků a výkonů	Reference
Hexamethyldisiloxan HMDSO	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$	RF, μW , LF	10^{-1} – 10^2 Pa 3–100 W	[27–32]
Tetraethoxysilan TEOS	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_4\text{Si}$	RF, μW , 13,56 MHz	10^{-1} – 10^2 Pa 3–100 W	[31,33]
Tetramethyldisiloxan TMDSO	$\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-(CH}_3)_2\text{Si-H}$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa 25 W	[32,34]
Divinyltetramethyldisiloxan DVTMDSO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Me-Si-O-Si-Me} \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$	13,56 MHz, CCP	1–10 Pa 14–200 W	[31,35]
Methyltrimethoxysilan TMOS	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Me-Si-OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	13,56 MHz, ICP	14,7 Pa 300 W	[36,37]
Oktamethylcyklotetrasiloxan OMCATS	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$	13,56 MHz, CCP	1–10 Pa 14–200 W	[35,38]
Bis(trimethylsilyl)methan BTMSM	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa 50–150 W	[39,40]

Hexamethyldisilan HMDS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa 50–150 W	[41]
Tetramethylsilan TMS	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa 25 W	[42,43]
Hexamethyldisilazan HMDSN	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$	13,56 MHz, CCP	33,3 Pa 7 W	[44]
Tetrakis(dimethylamino)silan TDMAS	$(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4\text{Si}$	CVD + ozonátor	– $T_s = 40^\circ\text{C}$	[45]
Tetravinylsilan TVS	$(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Si}$	13,56 MHz, CCP	2,7 Pa 1–250 W	[46–48]

a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy

Konvenční polymery mají modul pružnosti až do 28 GPa, což odpovídá hodnotám modulu pružnosti polyimidu, zpravidla však vykazují nižší hodnoty kolem jednotek GPa. Vrstvy připravené plazmovou polymerací, které mají vyšší modul pružnosti, jsou však příliš rigidní na to, aby byly považovány za polymerní (polymeru podobné) materiály, a tudíž termín „plazmový polymer“ (pp) není vhodný. Pro takto připravené vrstvy je v takovém případě vhodnější používat termíny, jako je a-SiC:H vrstva nebo slitina a-SiC:H. Hydrogenované slitiny amorfního křemíku a uhlíku (a-SiC:H) se považují za křemíkem modifikovaný diamantu podobný uhlík (DLC). Stejně tak jako dochází k růstu těchto vrstev v průběhu depozic a tvorbě Si-C sítí, je možné zabudovat do těchto sítí dusík nebo kyslík, a to výběrem vhodného monomeru či zapouštěním par monomeru spolu s reaktivními plyny (kyslík, oxid dusičitý atd.) a připravit tak a-SiOC:H, a-SiCN:H nebo a-SiOCN:H vrstvy. Při použití vhodného monomeru za daných depozičních podmínek spolu s velkým nadbytkem reaktantu způsobujícího oxidaci je pak možné připravit až oxid křemičitý, který obsahuje pouze rezidua organických skupin. Tvrdé a-SiOC:H vrstvy nebo DLC vrstvy s inkorporovaným křemíkem jsou další názvy pro a-SiC:H a a-SiOC:H vrstvy a jejich modifikace s vysokými hodnotami modulu pružnosti a tvrdosti. V závislosti na různém poměru zastoupených prvků je pak možné psát i a-CSi:H a a-CSiO:H [49–51].

2.3 Povrchová topografie tenkých vrstev

Pro stanovení přesné topografie nejen povrchu tenké vrstvy, ale například i vrypu či indentu se využívá mikroskopie atomárních sil. Naměřené topografické mapy povrchů poskytují informaci o tom, jak vypadá povrch připravených tenkých vrstev a zároveň slouží jako podklad pro analýzu laterálních rozměrů povrchových útvarů a určení drsnosti povrchu. V tomto případě lze použít RMS (střední kvadratický průměr) drsnost, která je dnes standardně používaným parametrem pro určování a porovnávání drsnosti povrchů. Pro porovnávání laterálních rozměrů je pak možné použít například autokorelační délku. Tu lze stanovit proložením autokorelační funkce či výškové korelační funkce, které se používají pro studium periodicity povrchů, tj. v případě, že se texturový motiv několikrát vyskytuje na daném povrchu. Tyto funkce mohou být také využity při studiu izotropie povrchů [52].

Samotnou vrypovou zkoušku ovlivňuje velké množství parametrů, a proto k jejímu komplexnímu vyhodnocení a posouzení závislosti na těchto parametrech je potřeba další podpůrné analýzy materiálů vrstvy. Z tohoto důvodu byla použita mikroskopie atomárních sil

za účelem pozorování rozsahu delaminace či přímo destrukce testovaných tenkých vrstev [53].

Studium povrchové topografie těchto vrstev je klíčové, a tudíž nezbytné také pro správné vyhodnocení a posouzení mechanických vlastností. Pomocí měření a simulací bylo dokázáno, že nanoindentační měření musí být prováděna na rovných površích bez přítomnosti výrazných zrn nebo prohlubní. V opačném případě dochází k podhodnocení nebo nadhodnocení získaných hodnot mechanických vlastností, a to i o více než 50 % [54].

Pro správné vyhodnocení a posouzení mechanických vlastností byla studována povrchová topografie a drsnost připravených vzorků pomocí mikroskopie atomárních sil.

2.3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy), která byla poprvé použita v roce 1986 (Binnig, Quate a Gerber), je jednou z technik řadících se mezi skenovací sondové mikroskopie (SPM – Scanning Probe Microscopy) [55]. Pomocí těchto metod je možné analyzovat morfologii povrchů tuhých těles a lokální vlastnosti s vysokým prostorovým rozlišením, teoreticky je možné je zobrazovat až na úrovni atomárního rozlišení (řádově v jednotkách Ångströmů). V současné době prakticky každý výzkum v oboru fyziky povrchů a technologie tenkých vrstev aplikuje techniky SPM. Výhodou těchto technik je získání informací o vzorku nejen v horizontálních směrech, ale také ve vertikálním směru, což neumožňují elektronové mikroskopie. Nespornou výhodou mikroskopie atomárních sil oproti dalším technikám SPM, jako jsou například skenovací tunelovací mikroskopie (STM) nebo mikroskopie blízkého pole (SNOM), je to, že vzorky nemusí být vodivé ani opticky transparentní. Mikroskopie atomárních sil je velmi univerzální technikou studia povrchů materiálů. Při měření se obecně nevyžaduje vakuum, i když právě pomocí vakua je možné získat obrázky s velmi vysokým rozlišením. Vzorky je také možné měřit v kapalném prostředí, čehož lze výhodně využít například pro studium biologických materiálů. Mikroskopie atomárních sil a z ní odvozené techniky jsou metodami vhodnými např. pro studium koroze, růstu krystalitů, depozice tenkých vrstev nebo elektrochemických procesů probíhajících na povrchu elektrod. Metodu AFM lze použít jak k zobrazování povrchů, tak i k tvorbě struktur nebo zpracování povrchů v měřítku nanometrů [53,56].

Sondy pro AFM mikroskopy se vyrábějí fotolitografickými technikami a leptáním vrstev z křemíku, oxidu křemičitého nebo nitridu křemíku na křemíkovém substrátu. Sonda je složena z hrotu na jednom konci cantileveru (raménka; ohebného nosníku), který na druhém konci vystupuje z tuhé základny. Klíčovým parametrem pro získání snímku vzorku s co nejvyšší ostroží je právě hrot. Přesněji řečeno, výsledné rozlišení snímku závisí na poloměru zakřivení a aspektním poměru hrotu. Následně je možné tyto hroty modifikovat za účelem získání vyššího rozlišení, například metodami fokusovaného iontového svazku (FIB), depozicí elektronovým svazkem nebo za použití uhlíkových nanotrubelek připevněných na standardních hrotech [57]. Neméně důležité jsou vlastnosti elastického raménka. Ty se liší geometrií a tuhostí, s čímž jsou spojené rezonanční charakteristiky, které se uplatňují hlavně v oscilačních AFM technikách. Méně tuhá raménka s nízkými rezonančními frekvencemi jsou vhodná spíše v kontaktním módu, aby se zabránilo riziku poškození vzorku. Tužší raménka

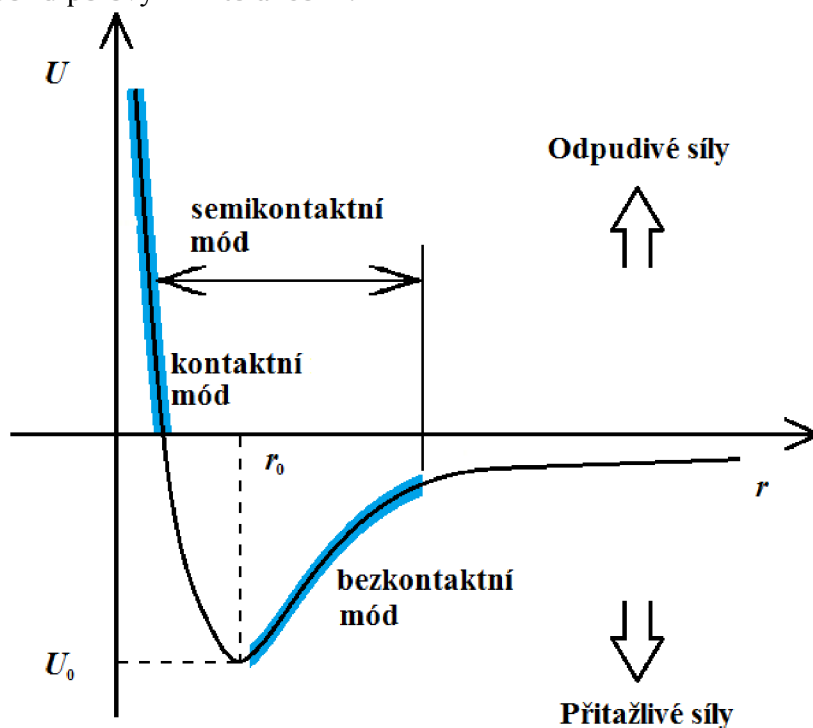
jsou potom vhodnější pro bezkontaktní režim. Raménka musí být vybírána vždy tak, aby měla nižší tuhost než zkoumaný materiál.

Principem AFM je měření interakční síly mezi hrotem a povrchem vzorku pomocí sondy s pružným raménkem s ostrým hrotem na jeho konci. Při měření AFM se uplatňují především dlouhodosahové elektrostatické přitažlivé (Van der Waalsovy síly) nebo odpuzivé interakce mezi molekulami, které mají krátký dosah (Pauliho a iontové odpuzování, tření atd.). V důsledku vytvoření mikrokontaktu mezi hrotem a vzorkem se také uplatňují kapilární a adhezní síly. Právě tyto zmíněné síly způsobují vychýlení raménka s hrotem, které se buď přitahuje (velká vzdálenost hrotu od vzorku), nebo odpuzuje (malá vzdálenost hrotu od vzorku). Pohyb hrotu, popřípadě vzorku, je zajištěn pomocí citlivých piezokeramických převodníků, čímž je umožněno skenování v rovinách x a y a polohování v ose z . Během skenování vzorku, kdy se hrot pohybuje po řádcích po povrchu vzorku, dochází k ohýbání raménka, což je výsledkem působení povrchových sil na hrot. Měřením prohnutí raménka je možné vyhodnotit interakční sílu mezi povrchem a hrotem [53].

Interakční síla měřená pomocí AFM může být popsána na příkladu van der Waalsových sil, přičemž potenciální energii mezi dvěma atomy, které jsou od sebe vzdáleny o r , je možné aproximovat exponenciální funkcí, tzv. Lennard-Jonesovým potenciálem. Ten je definován jako:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}, \quad (1)$$

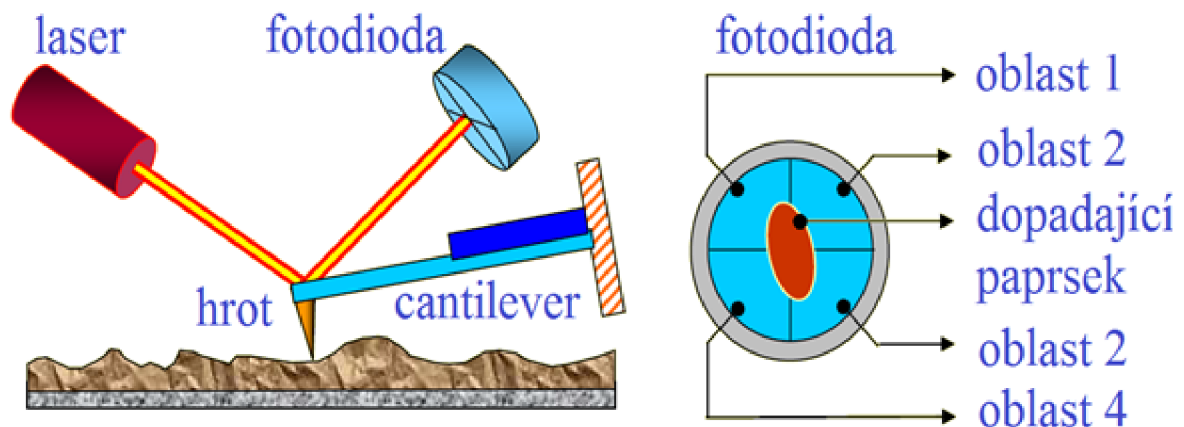
kde r_0 je rovnovážná vzdálenost mezi atomy, při níž má energie minimální hodnotu U_0 . Průběh Lennard-Jonesova potenciálu je zobrazen na Obr. 8. První člen rozdílu vyjadřuje odpuzivé síly na krátkou vzdálenost, druhý pak popisuje přitažlivost na dlouhé vzdálenosti způsobenou dipól-dipólovými interakcemi.



Obr. 8: Závislost výsledné síly (U) mezi atomem hrotu a atomem vzorku na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku (r). Dále jsou zde zobrazeny oblasti sil, ve kterých probíhají měření pomocí jednotlivých módů AFM [58,59].

Během přibližování hrotu k povrchu vzorku začnou od určitého bodu na hrot působit přitažlivé síly, které způsobí, že se raménko s hrotem prohne směrem k povrchu vzorku. Tento jev probíhá, dokud nezačnou převládat odpudivé síly, což nastane po překonání vzdálenosti r_0 . Tehdy se raménko začne prohýbat směrem od povrchu vzorku. Různé režimy (módy) měření AFM, které jsou popsány níže v textu, pracují v různých oblastech interakčních sil (Obr. 8). V kontaktním módu je hrot umístěn k povrchu tak blízko, že mezi nimi působí odpudivé síly. V místech, kde je největší gradient přitažlivých sil, pracuje bezkontaktní režim. Pracovní oblast semikontaktního režimu se pak nachází mezi těmito dvěma oblastmi.

Vyhodnocování probíhá nejčastěji pomocí optické metody za použití laserového paprsku. Laserový paprsek se odráží od raménka a dopadá na fotodiodu, která je rozdělena na čtyři kvadranty. V důsledku vychýlení hrotu, a tím i raménka, dochází k vychýlení laserového paprsku ze středu fotodiody, čímž dojde ke změně intenzit dopadajících na kvadranty fotodiody (polohově citlivého fotodetektoru) a na tyto změny poté reaguje zpětná vazba. Změna interakční síly slouží jako vstupní signál pro systém zpětné vazby, který generuje korekční signál. Ten následně slouží k vertikálnímu polohování sondy tak, aby byla vždy zachována její nastavená konstantní poloha – hodnota interakčního parametru (atomární síly). Zobrazení AFM a detail dopadajícího paprsku na jednotlivé kvadranty fotodiody je znázorněno na Obr. 9 [53].

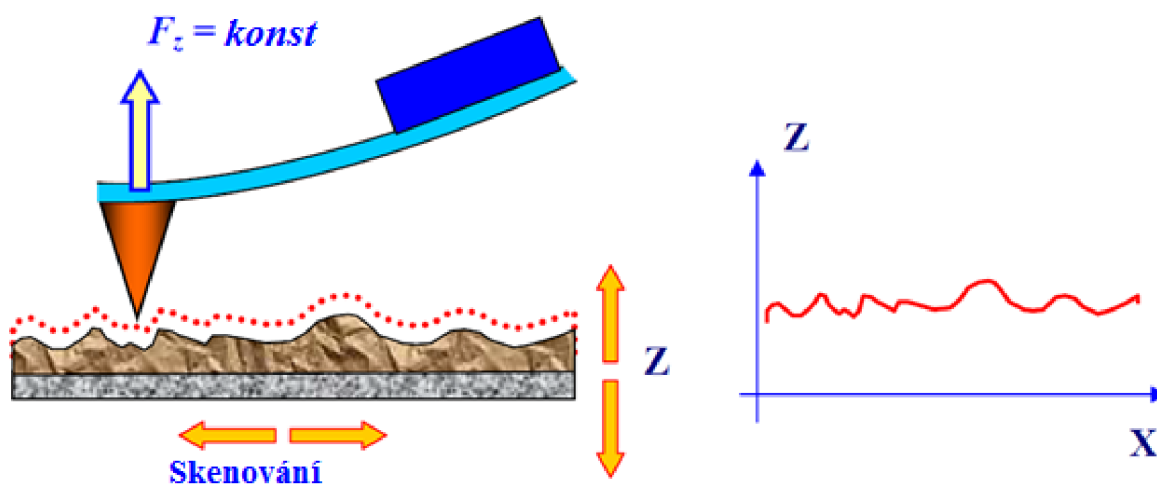


Obr. 9: Schematické zobrazení AFM a zobrazení dopadajícího paprsku na kvadranty fotodiody [53].

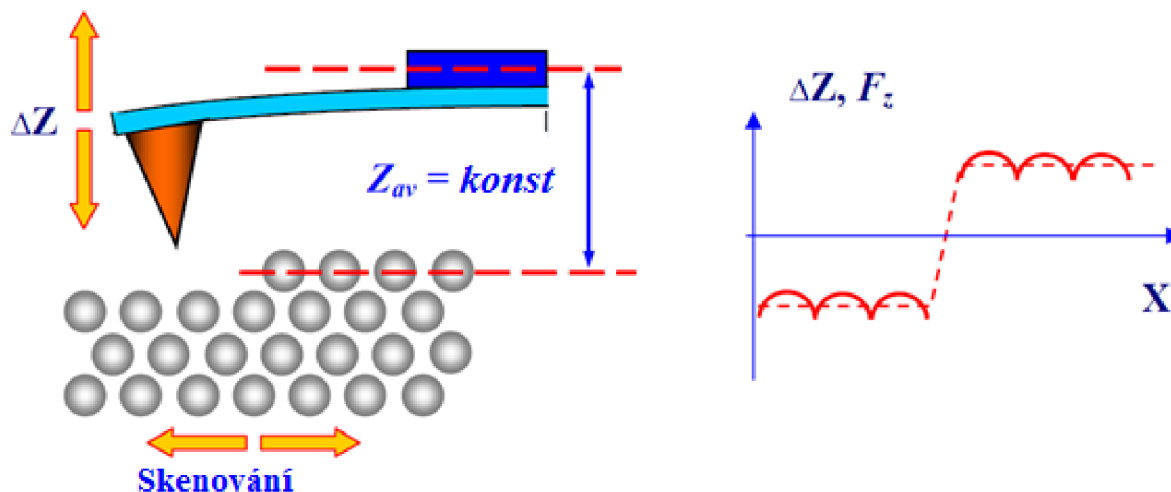
Měřicí módy

Metody používané AFM za účelem získání topografických map nebo snímků souvisejících s dalšími vlastnostmi lze rozdělit do dvou skupin: kontaktní módy (kvazistatické) a bezkontaktní (oscilační). V kontaktním módu je hrot na poměrně málo tuhém raménku v přímém kontaktu s povrchem vzorku a síla (přitažlivá nebo odpudivá) působící mezi hrotem a vzorkem je vyrovnávána elastickou silou vytvářenou vychylováním raménka. Pomocí kontaktního módu mohou být sledovány tribologické vlastnosti povrchu jako například tření či adheze. Tento mód může být prováděn v režimu konstantní síly (Obr. 10), kdy zpětná vazba během skenování zajišťuje konstantní prohnutí raménka, a tudíž i hodnotu interakční

síly. Signály produkované systémem zpětné vazby slouží jako údaje pro sestavení topografické mapy. Skenování v kontaktním módu za konstantní výšky mezi hrotem a vzorkem je často používáno pro vzorky s nízkou hodnotou drsnosti, která odpovídá několika Ångströmům. Schematické zobrazení skenování v tomto režimu je na Obr. 11. Při tomto skenování se hrot pohybuje v určité průměrné výšce nad vzorkem a zaznamenává se ohyb raménka v každém bodu. Tento ohyb je úměrný aplikované síle. Snímek AFM v tomto případě popisuje prostorové rozložení interakčních sil [53].



Obr. 10: Schematické zobrazení měření pomocí AFM v režimu konstantní síly [53].



Obr. 11: Schematické zobrazení měření pomocí AFM v režimu konstantní výšky [53].

Bezkontaktní mód se používá při měření měkkých, především biologických, vzorků, protože nedochází ke kontaktu hrotu a vzorku, tudíž ani k případnému poškození vzorku samotného. Během měření se hrot pohybuje v oblasti přitažlivých van der Waalsových sil, jak je zobrazeno na Obr. 8, přičemž raménko s hrotem je rozkmitáno na frekvenci, která je blízko jeho rezonanční frekvenci. Amplituda tohoto kmitání odpovídá zpravidla několika nanometrům (pod 10 nm) až několika pikometrům. Během skenování je kmitání ovlivňováno změnami působících van der Waalsových sil. Topografická mapa povrchu je poté tvořena na

základě signálů zpětné vazby, která slouží k udržení nastavené amplitudy kmitání. Zároveň je také možné vytvořit obraz fázového kontrastu na základě změn fáze při kmitání raménka, když hrot skenuje povrch s různým fázovým složením [53].

Pokleповý mód neboli semikontaktní mód lze označit jako kombinaci již zmíněných dvou módů. Raménko je rozkmitáno frekvencí blízké jeho rezonanční frekvenci, avšak amplituda je podstatně vyšší, a to často 10 až 100 nm i více. V důsledku vysoké amplitudy dochází v dolní polovině kmitu ke kontaktu hrotu se vzorkem. Zaznamenávání změn parametrů a funkce zpětné vazby jsou stejné jako v případě bezkontaktního režimu. Tento pokleповý mód je vhodný pro skenování organických materiálů, jelikož v případě tohoto módu dochází ke snížení laterálních a třecích sil a minimalizuje se tak poškození povrchu vzorku [53].

2.4 Mechanické vlastnosti tenkých vrstev

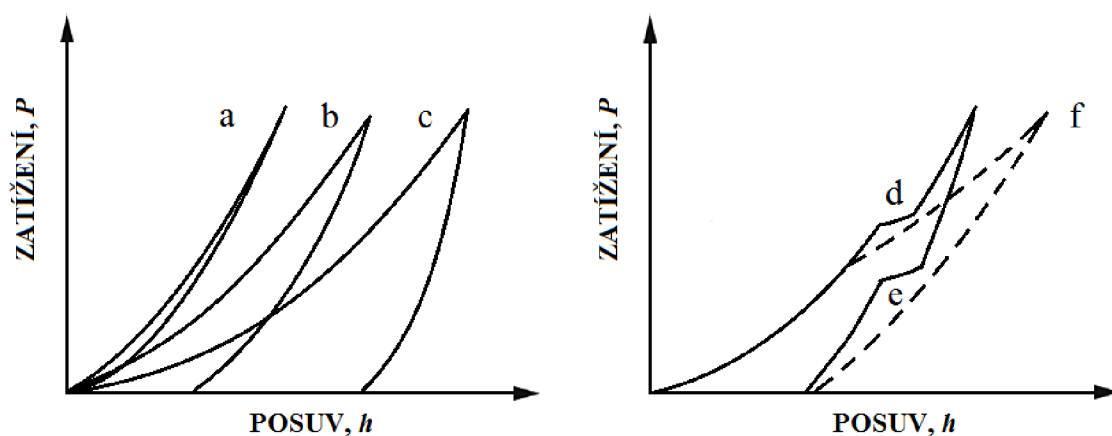
Studium a znalosti mechanických vlastností jsou velmi důležité pro rozšiřující se aplikace v různých průmyslových odvětvích jako například v ochranných vrstvách s vysokou tvrdostí a ořezuvzdorností, které zvyšují odolnost proti opotřebení. Tenké vrstvy zcela rozmanitých mechanických vlastností také nacházejí využití při výrobě senzorů, mikroelektroniky, ukládání dat a MEMS zařízení (mikro-elektro-mechanické systémy) [51,60]. Mechanické vlastnosti tenkých vrstev jsou rozdílné proti objemovým materiálům, protože mají unikátní mikrostrukturu, vysoký poměr povrchu k objemu, jeden rozměr podstatně menší než další dva a často také bývají ovlivněny substrátem [61].

2.4.1 Nanoindentace

Nanoindentační metoda je nejpoužívanější technikou pro charakterizaci lokálních mechanických vlastností elasto-plastických materiálů. Dvě nejdůležitější fyzikální vlastnosti materiálu získaných touto metodou jsou modul pružnosti a tvrdost. Nanoindentace využívá velmi ostrý diamantový hrot, který je s definovanou silou vtlačován kolmo do povrchu zkoumaného vzorku. Během tohoto měření se monitoruje závislost působící zatěžovací síly na hloubce průniku (případně se měří ještě další veličiny jako elektrický proud, akustické vlny atd.). Výsledná odezva zatížení-posuv typicky zahrnuje elastickou a plastickou deformaci následovanou elastickým odlehčením. Příklady typických indentačních křivek jsou na Obr. 12.

Protože se používají nanoindentační přístroje s kontrolovaným zatížením, musí být následně zatěžovací křivka korigována pro přesné stanovení kontaktní hloubky předem známou kalibrační prohnutí rámu přístroje a tvaru špičky hrotu (funkce plochy hrotu). Následně je možné získat data o tvrdosti, modulu pružnosti nebo viskoelastických vlastnostech zkoumaného vzorku (dynamická nanoindentace), a to například pomocí energetické metody [62], metody Olivera a Pharra [63] nebo Fielda a Swaina [64]. Všechny tyto analýzy nanoindentačních měření jsou popsány níže v této kapitole. Rozsah sil používaných při nanoindentačních měřeních je zpravidla v řádu μN až N , například TriboIndenter TI 950 firmy Hysitron (Bruker) dosahuje aplikačních sil v rozsahu od 30 nN do 10 N [65]. Hloubka vpichu do vzorku se poté mění v závislosti na aplikovaném zatížení a mechanických vlastnostech vrstvy. Je třeba také zdůraznit, že i přes relativně nízké hodnoty aplikované síly lze charakterizovat také velmi tvrdé materiály, protože vlastní hrot je

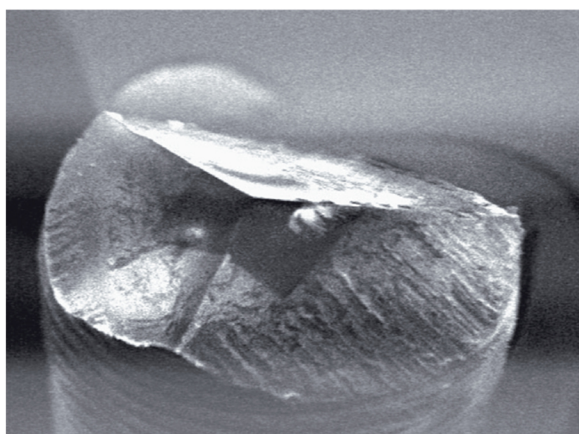
z diamantu a má velmi malý poloměr zakřivení hrotu (50–1 000 nm). Nejčastěji se však používá poloměr zakřivení 50–150 nm, a aplikovaná síla tak působí na velmi malé ploše [66,67].



Obr. 12: Schematické zobrazení typických křivek indentačních měření elasto-plastických materiálů – (a) vysoce elastický materiál, (b) tvrdý elasto-plastický materiál, (c) měkký elasto-plastický materiál, (d) vytvoření praskliny v průběhu zatěžování, (e) fázová transformace v průběhu odtěžování a (f) delaminace indentované vrstvy od substrátu [68].

Nanoindentaci lze provádět v kvazistatickém režimu – zatížení/odtížení nebo formou cyklických nanoindentačních měření. Výsledkem cyklické nanoindentace je hloubkový profil tvrdosti a modulu pružnosti jak pro měkké, tak i tvrdé materiály. V dynamickém režimu, kdy je na hrot při konstantním zatížení vkládána periodická oscilační síla a analogicky k tradiční DMA (dynamické mechanické analýze), se získá komplexní modul pružnosti. Tato technika (někdy nazývaná nanoDMA) je vhodná pro testování viskoelastických materiálů nebo charakterizaci velmi tenkých filmů. Kontinuální měření tuhosti (CSM) patří mezi další metody založené na vkládání kmitů o relativně vysoké frekvenci (typicky v rozsahu 0,1–300 Hz, běžně však kolem 200 Hz) [69] spolu se zatížením. Tímto měřením opět získáme hloubkový profil mechanických vlastností, avšak bez použití jednotlivých zatěžovacích cyklů, jak tomu je v případě cyklické nanoindentace [51,67].

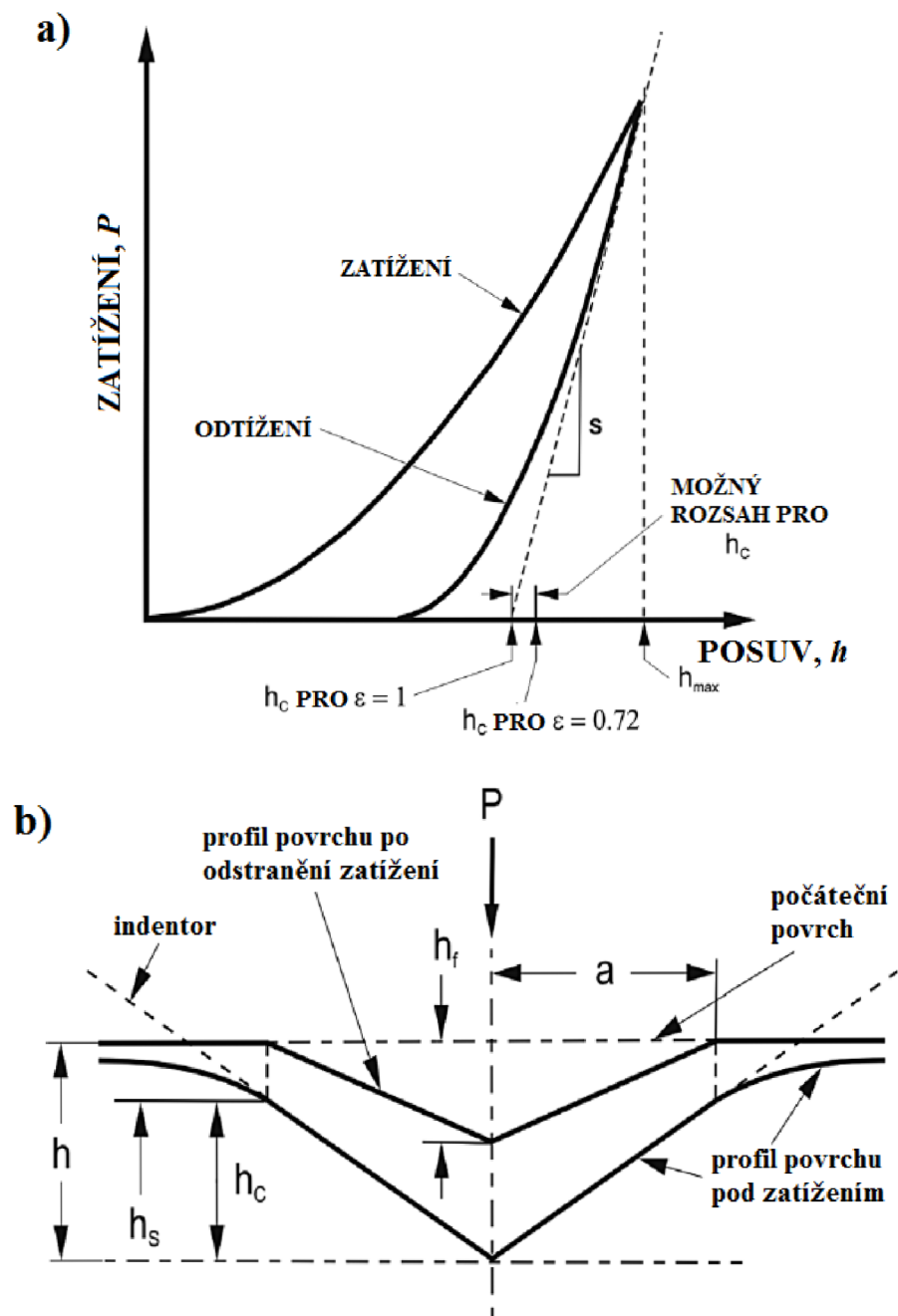
Nejčastěji se používá diamantový hrot Berkovich, ale také konosférický hrot, hroty Vickers, Knoop a další. Hrot Berkovich je zobrazen na Obr. 13 [67].



Obr. 13: Nejčastěji používaný diamantový hrot Berkovich [66].

2.4.2 Metody sloužící pro analýzu dat z nanoindentačních měření

Při provádění kvazistatického testu působí zatížení jak elastickou, tak plastickou deformaci pod indentorem, zatímco odtěžování dominuje obnovou elastické deformace. Obr. 14 ukazuje typickou křivku zatížení-posuv (Obr. 14 a)) a profily deformace (Obr. 14 b)) z elasto-plastického materiálu během zatížení a po odtižení, včetně parametrů použitých v následujících rovnicích [51].



Obr. 14: a) Příklad grafu závislosti síly na posuvu hrotu při měření nanoindentace; b) profil deformovaného elasto-plastického materiálu během nanoindentace a po ní [63].

Počáteční odtěžovací kontaktní tuhost souvisí s redukováným modulem (E_r) podle následující rovnice

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (2)$$

kde A je projekční kontaktní plocha. Experimentálně měřená kontaktní tuhost S se stanoví jako směrnice tečny počáteční části odtěžovací křivky ($S = dP/dh$, kde P je zatížení a h je posuv) (Obr. 14 a)) v závislosti na studovaném materiálu, například v rozmezí 60–95 %. Redukovaný modul je dán vztahem

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (3)$$

který zahrnuje pružnou deformaci vzorku a indentoru; E a ν jsou modul pružnosti a Poissonovo číslo pro vzorek, E_i a ν_i jsou stejné parametry pro diamantový hrot, například pro hrot Berkovich je $E_i = 1\,141$ GPa a $\nu_i = 0,07$.

Tvrдость je stanovena z naměřených dat podle rovnice

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (4)$$

kde P_{\max} je maximální indentační zatížení [51].

Metoda dle Olivera a Pharra

Oliver a Pharr [63] zjistili, jak je podáno v následujícím odstavci, že odtěžovací křivka může být popsána pomocí mocninné funkce (lineární nebo polynomiální fit je také možný):

$$P = B(h - h_f)^m, \quad (5)$$

kde h_f je konečná hloubka (Obr. 14 b)), a B a m jsou empiricky vyhodnocené parametry fitování. Funkce plochy pro dokonalý indenter Berkovich (sférický, kónický, Vickers nebo Knoop indentory může být také vyjádřen) je podle jejich analýzy dána:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2, \quad (6)$$

kde h_c je vertikální vzdálenost, podél které je proveden kontakt (Obr. 14 b))

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (7)$$

a ε je konstanta, která závisí na tvaru hrotu ($\varepsilon = 0,75$ pro indenter Berkovich). Avšak skutečný indenter není ideálně ostrý, z čehož plyne, že musí být provedena kalibrace funkce plochy hrotu. To znamená, že závislost projekční kontaktní plochy jako funkce kontaktní hloubky je fitována podle následující funkce:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128}, \quad (8)$$

kde C_1 až C_8 jsou konstanty. Dvě nebo tři konstanty jsou zpravidla dostatečné pro ostrý indenter. Diamantový indenter tvaru trojúhelníkové pyramidy (Berkovich) s typickým poloměrem zakřivení 100 nm se používá pro charakterizaci tenkých vrstev. Ostřejší indenter Berkovich 50 nm nebo cube corner (tvar odpovídá vrcholu krychle) s poloměrem zakřivení 30–40 nm jsou vhodné pro analýzu vrstev tenčích než 200 nm [51]. V případě indentoru cube corner je možné testovat i vrstvy tenčí než 100 nm [70], neboť jeho pomocí je možné vytvořit plastickou deformaci při velmi malém zatížení [71,72].

Metoda dle Fielda a Swaina

Alternativní metodou, která používá přímo odtěžovací data s elastickými kontaktními rovnicemi, je metoda navržená Fieldem a Swainem [64] pro sférické indentory, ačkoli tento postup může být použit i pro jiné tvary indenterů. Tato metoda, která je popsána níže, vychází ze studií kontaktní mechaniky publikovaných Hertzem na konci 19. století [73], kdy Hertz vyjádřil výpočet poloměru kružnice kontaktu a , a to pomocí veličin zatížení P , elastického modulu E_r a poloměru jako

$$a^3 = \frac{3 PR}{4 E_r}, \quad (9)$$

kde E_r je redukovaný modul pružnosti vyjádřen dle rovnice (3) a R je kombinovaný poloměr indenteru (R_2) a vzorku (R_1 , kdy pro rovný vzorek $R_1 \rightarrow \infty$), vyjádřen jako

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}. \quad (10)$$

Posun h oproti původnímu povrchu v okolí indenteru pro ekvivalentní rigidní sférický indenter, kdy bereme v potaz posunutí povrchu jako funkci vzdálenosti od osy symetrie r , je dán vztahem:

$$h = \frac{1}{E_r} \frac{3 P}{4 a} \left(1 - \frac{r^2}{2a^2} \right) \quad r \leq a. \quad (11)$$

Kombinací rovnic pro výpočet poloměru kružnice kontaktu a profilu deformovaného povrchu získáme vzdálenost vzájemného přiblížení indenteru a vzorku (která je rovna celkové hloubce průniku pro dokonale rigidní indenter):

$$\delta^3 = \left(\frac{3}{4E_r} \right)^2 \frac{P^2}{R}, \quad (12)$$

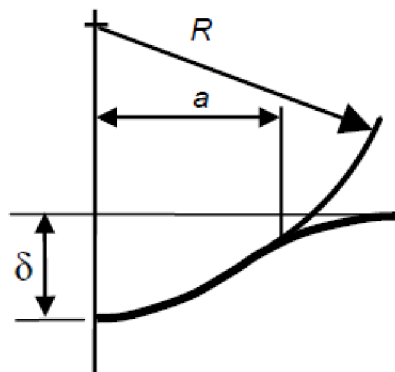
a tudíž dosazením rovnice (11) do rovnice (9) získáme:

$$\delta = h = \frac{a^2}{R}. \quad (13)$$

Schematický obrázek s použitými veličinami je zobrazen na Obr. 15. Zatížení P lze dále vyjádřit jako funkci hloubky průniku h dle rovnice:

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2}. \quad (14)$$

Platí-li Hertzovy elastické rovnice kontaktu pro posun h deformovaného povrchu a zatížení P , pak vyjádříme hloubku průniku pro krajní podmínky vzdálenosti od osy symetrie r , kdy se jedná o osu symetrie a v druhém případě o body ležící na kružnici ohraničující kontakt:



Obr. 15: Schematické zobrazení rigidního indenteru a rovného vzorku (s modulem pružnosti E).

pro $r = 0, h = h_e$, přičemž h_e je hloubka rovna rozdílu maximální hloubky a reziduální hloubky otisku $h_e = h_{\max} - h_r$, pak získáme

$$h_e = \frac{1}{E_r} \frac{3P}{4a} \quad (15)$$

a pro $r = a, h = h_a$, kdy h_a je hloubka rovna rozdílu maximální a kontaktní hloubky $h_a = h_{\max} - h_c$, pak platí

$$h_a = \frac{1}{E_r} \frac{3P}{4a^2}, \quad (16)$$

a tudíž získáváme vztah, kdy $h_a = \frac{1}{2} h_e$.

Zmíněné veličiny jsou zobrazeny na profilu deformovaného povrchu (Obr. 16 a)) a indentační křivce (Obr. 16 b)).

Vezmeme-li dva body ležící na odtěžovací křivce, při zatížení P_{\max} , které odpovídá zatížení dosahující maximální hloubky h_{\max} , a zatížení P_s , které odpovídá průniku indentoru do hloubky h_s , pak z Hertzovy rovnice (14) pro P_{\max} dostáváme následující vztah:

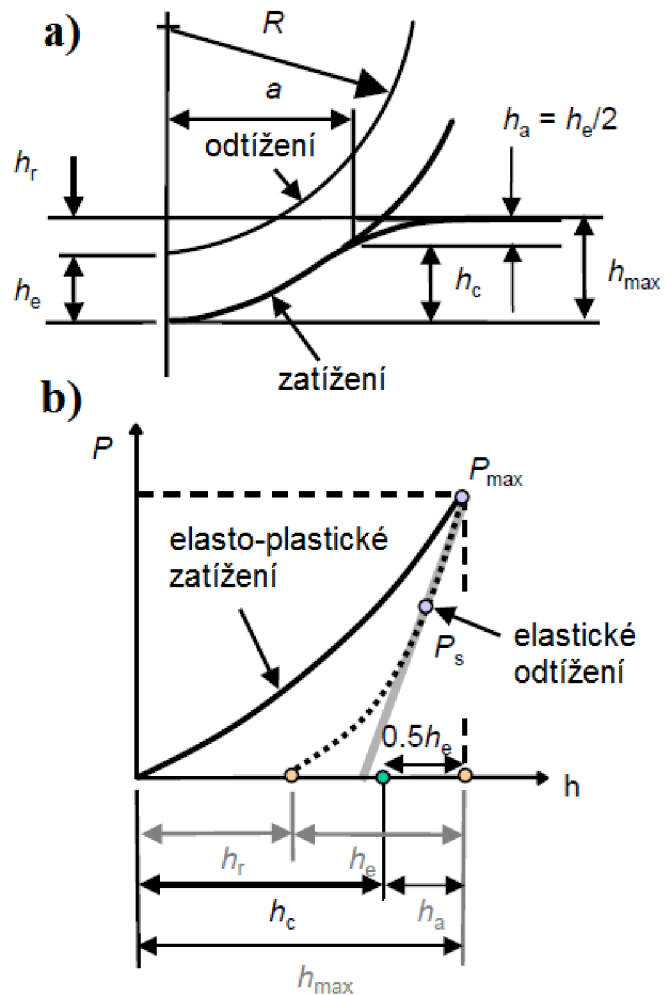
$$h_e = h_{\max} - h_r = \left[\left(\frac{3}{4E_r} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{R^{\frac{1}{3}}} \right] P_{\max}^{2/3} \quad (17)$$

a pro zatížení P_s :

$$h_s - h_r = \left[\left(\frac{3}{4E_r} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{R^{\frac{1}{3}}} \right] P_s^{2/3}. \quad (18)$$

Vezmeme jejich poměr a získáme následující rovnici:

$$\frac{h_{\max} - h_r}{h_s - h_r} = \left(\frac{P_{\max}}{P_s} \right)^{2/3} \quad (19)$$



Obr. 16: a) Profil elasto-plastického materiálu deformovaného sférickým indentorem; b) indentační křivka získaná nanoindentačním měřením.

a z této rovnice vyjádříme h_r :

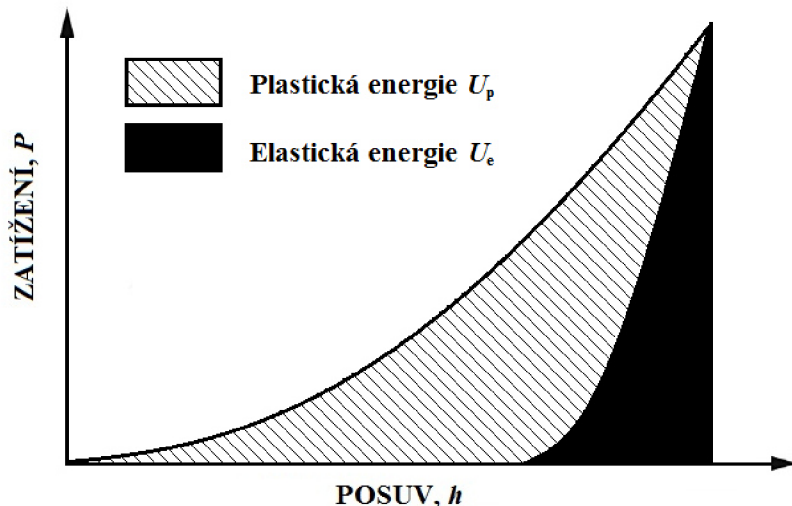
$$h_r = \frac{h_s (P_{\max} / P_s)^{2/3} - h_{\max}}{(P_{\max} / P_s)^{2/3} - 1}, \quad (20)$$

jelikož h_r je možné získat z experimentálních veličin a dále:

$h_c = h_{\max} - h_a = h_{\max} - \frac{h_c}{2} = h_{\max} - \frac{h_{\max} - h_r}{2}$, pak $h_c = \frac{h_{\max} - h_r}{2}$ [50]. Jakmile získáme h_c , tak veličiny H a E_r mohou být určeny jako v předešlém případě.

Energetická metoda

Další metoda sloužící pro analýzu dat získaných pomocí nanoindentace je energetická metoda [62]. Z následujícího textu je patrné, že tato metoda je založena na integraci zatěžovacích a odtěžovacích křivek a výpočtů pomocí takto získaných ploch, kdy plocha pod odtěžovací křivkou představuje elastickou deformační energii U_e . Plocha mezi zatěžovací a odtěžovací křivkou reprezentuje energii ztracenou v důsledku plastické deformace U_p . Suma těchto dvou energií je celková energie proniknutí U_t . Oba příspěvky celkové energie jsou zobrazeny na Obr. 17.



Obr. 17: Grafické znázornění příspěvků celkové energie proniknutí – elastické a plastické energie [74].

Elasto-plastické zatížení odpovídá kvadratické funkci $P = C_p h^2$ a tvar odtěžovací křivky je řízen mocninnou funkcí s indexem m : $P = C_e (h_{\max} - h_r)^m$. Veličiny C_p , C_e a m jsou experimentálně získané parametry fitování.

Při maximálním zatížení se zatěžovací a odtěžovací křivky setkávají, takže:

$$P_{\max} = C_p h_{\max}^2 = C_e (h_{\max} - h_r)^m \quad (21)$$

Pak může být celková energie vyjádřena jako

$$U_t = \frac{C_p h_{\max}^3}{3}. \quad (22)$$

Energie elastického obnovení se rovná ploše pod odtěžovací křivkou, tudíž je dána integrálem:

$$U_e = \int_{h_r}^{h_{\max}} C_e (h - h_r)^m dh = \frac{C_e (h_{\max} - h_r)^{m+1}}{m+1}, \quad (23)$$

při využití vztahu $U_t = U_e + U_p$, pak

$$U_p = U_t - U_e = \frac{C_p h_{\max}^3}{3} - \frac{C_e (h_{\max} - h_r)^{m+1}}{m+1}. \quad (24)$$

Jejich poměr je poté roven $\frac{U_p}{U_t} = 1 - \frac{3}{m+1} \left(1 - \frac{h_r}{h_{\max}}\right)$, experimenty a modely ukazují, že

$$\frac{U_p}{U_t} = 1,27 \left(1 - \frac{h_r}{h_{\max}}\right) - 0,27, \quad m = 1,36 \text{ a také } \frac{H}{E_r} = \kappa \frac{U_p}{U_t}, \text{ kde parametr } \kappa = 5,3 \text{ pro kónický}$$

indentor.

Dále platí, že $\frac{E_r^2}{H} = \left(\frac{dP}{dh}\right)^2 \frac{\pi}{4P_{\max}}$, následně lze vyjádřit rovnice pro výpočty veličin, a to:

$$A = \frac{1}{\kappa^2} \frac{4}{\pi} P_{\max}^2 \left(\frac{dh}{dP}\right)^2 \left(\frac{U_t}{U_e}\right)^2, \quad E_r = \kappa \frac{\pi}{4} \left(\frac{dP}{dh}\right)^2 \frac{U_e}{U_t} \frac{1}{P_{\max}} \quad \text{a} \quad H = \kappa^2 \frac{\pi}{4} \left(\frac{dP}{dh}\right)^2 \left(\frac{U_e}{U_t}\right)^2 \frac{1}{P_{\max}},$$

přičemž dP/dh , U_e , U_t i P_{\max} jsou všechny experimentálně získané hodnoty [62].

2.4.3 Parametr elastického obnovení

Tento parametr elastického obnovení („*elastic recovery parameter*“) udává množství energie uvolněné materiálem po zatížení, přičemž může být získán z nanoindentačních křivek [75]. Definován je pak dle následujícího vztahu:

$$ERP = \frac{U_e}{U_e + U_p} = \frac{U_e}{U_t} \quad [76], \quad (25)$$

nebo také jako

$$ERP = \frac{h_{\max} - h_c}{h_{\max}} \quad [51], \quad (26)$$

kde U_e a U_p odpovídají elastické energii a energii ztracené v důsledku plastické deformace, jak je zobrazeno na Obr. 17, U_t je pak jejich součtem. Veličiny h_{\max} a h_c byly vysvětleny dříve (viz Obr. 14 a)). To znamená, že parametr elastického obnovení se blíží hodnotě jedna v případě, kdy zatěžovací křivka je takřka totožná s odtěžovací, v tomto případě pak není možné pozorovat zbytkový otisk ve vrstvě po odtěžení, což může být ověřeno pomocí AFM. V tomto případě pak mluvíme o plně elastické vrstvě, v případě, že tento parametr je roven nule, tak materiál vykazuje plně plastické chování [51]. Jeho hodnoty se mohou měnit například pro různě zesíťované materiály [76]. Parametr elastického obnovení pak klesá s rostoucím maximálním zatížením použitým pro nanoindentační měření [77,78]. Experimentálně bylo také zjištěno, že parametr elastického obnovení je lineárně závislý na hodnotě poměru reziduálního napětí ku napětí na mezi kluzu [79,80]. Veličina doplňková k ERP , tedy $(1 - ERP)$, se nazývá index plasticity (také nazýván jako „*plastic work ratio*“)

[51,81]. Je známo, že poměr H/E_r je lineárně úměrný indexu plasticity a směrnice je závislá především na geometrii indentoru [82–84].

2.5 Napětí ve vrstvách

Mezi další neméně důležité mechanické vlastnosti patří napětí ve vrstvách. Při depozici tenkých vrstev vzniká ve vrstvě reziduální napětí (označováno také jako vnitřní pnutí – „*internal stress*“). Toto napětí je výsledkem působení vnitřních sil vznikajících při depozici, které narušují termodynamickou rovnováhu substrátu. Úkolem těchto vnitřních sil je obnovit rovnováhu. Reziduální napětí v tenkých vrstvách může být žádoucí a zlepšit vlastnosti těchto vrstev, pokud je však příliš vysoké, tak může ve vrstvě způsobit trhliny, či dokonce částečnou nebo úplnou delaminaci deponované vrstvy. Stav napětí ve vrstvě během depozice silně závisí na energii dopadajících částic, a tedy teplotě, tlaku plynu v komoře, depoziční rychlosti či použitém výkonu [2,85,86].

Obecně komplexní reziduální napětí σ_{tot} v deponované vrstvě je souhrn vnitřních („*intrinsic stress*“ a termálních napětí, popřípadě vnějších či fyzikálně-chemických napětí, které mohly vzniknout ze široké škály různých zdrojů:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{int} + \sigma_{therm} + \sigma_{ext} + \sigma_{phys-chem} \quad (27)$$

Vnitřní napětí σ_{int} je ovlivněné růstem vrstvy, kdy vznikají vazby mezi vrstvou a substrátem a dochází ke změně chemického složení a struktury (morfologie, krystalografie). Termální napětí σ_{therm} vzniká v důsledku rozdílných koeficientů teplotní roztažnosti materiálu vrstvy a substrátu a také rozdílem teploty při depozici a po ní (teplota okolního prostředí). Vnější napětí σ_{ext} jsou způsobena vnějším zatížením (uchycení vzorku, gravitační či odstředivé síly). Fyzikálně-chemické napětí $\sigma_{phys-chem}$ pak může vznikat v důsledku sorpce plynů a par do pórů a kavit, či oxidací na hranicích zrn [86–88].

Reziduální napětí je pak možné stanovit za použití Stoneyho rovnice [89], která byla odvozena pro tenký nosník s nadeponovanou vrstvou, který se vlivem působícího napětí prohne. Výsledný tvar rovnice je:

$$\sigma_f = \frac{\delta E_s t_s^2}{3L^2(1-\nu_s)t_f} \quad (28)$$

Pro kruhovou desku pak platí, že $R = L^2 / 2\delta$, a tedy

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6R(1-\nu_s)t_f} \quad (29)$$

kde σ_f je vnitřní pnutí vrstvy, L je délka nosníku a δ je jeho průhyb (prohnutí) od základní roviny, R je poloměr zakřivení a t_f je tloušťka vrstvy. Vlastnosti E_s , t_s a ν_s jsou pak modul pružnosti substrátu, jeho tloušťka a Poissonovo číslo daného materiálu.

V případě, že substrát vykazuje prohnutí již před samotnou depozicí, je pak Stoneyho rovnice upravena za použití poloměru zakřivení substrátu před depozicí R_0 do tvaru:

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (30)$$

Stoneyho rovnice [89] byla odvozena na základě několika předpokladů. Je tedy nutné, aby tloušťka vrstvy byla několikanásobně menší než tloušťka substrátu, přičemž oba materiály by měly být homogenní, izotropní a lineárně elastické. Tloušťka vrstvy i substrátu by měla být

menší, než jsou jejich laterální rozměry. Napětí i poloměr zakřivení by měly být na celém povrchu substrátu konstantní a poloměr zakřivení stejný ve všech směrech (sférická deformace) [89,90].

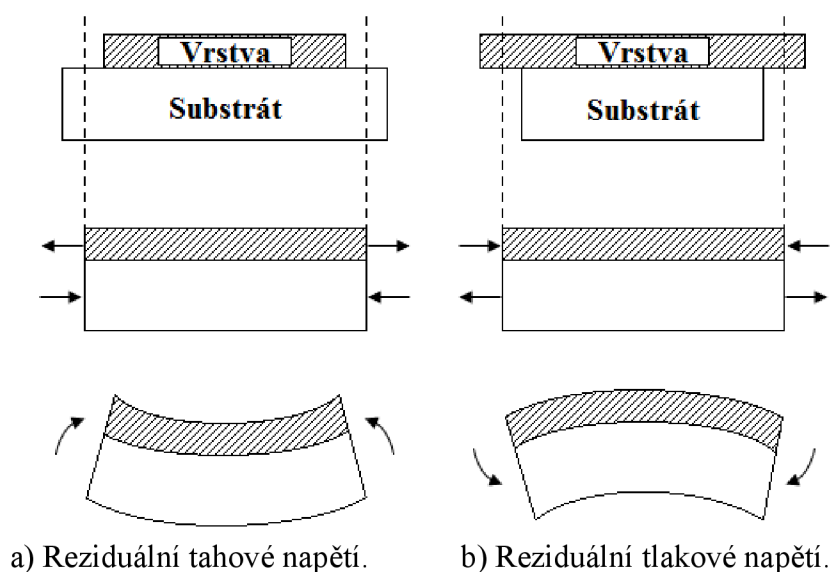
Rozlišujeme dva typy vnitřního pnutí, a to tahové a tlakové reziduálního napětí. Při představě, že tenká vrstva nadeponovaná na substrátu (současně platí předpoklady pro odvození Stoneyho rovnice) je z tohoto substrátu odstraněna bez rozměrových změn a vzniku napětí, pak následně v samonosném stavu ve vrstvě dochází ke změně objemu tvorbou defektů, fázovou transformací nebo změnou teploty. Při předpokladu, že změna objemu je stejná jako deformace v důsledku dilatace e_D , pak pro čistou deformaci v důsledku dilatace jsou hlavními složkami této deformace $\varepsilon_x^T = \varepsilon_y^T = \varepsilon_z^T = e_D/3$ (osa z je kolmá k povrchu vrstvy) [91].

Při úvaze, že se vrstva znovu připojila k substrátu a laterální rozměry vrstvy a substrátu již nejsou stejné, tak na vrstvu působí biaxiální napětí (předpokládá se elastická izotropie), aby ji elasticky deformovalo zpět do stejných rozměrů, jako jsou rozměry substrátu, viz Obr. 18.

Vyvolaná deformace je $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y = -e_D/3$. Podle Hookova zákona získáme ve znovu připojené vrstvě biaxiální napětí $\sigma = \sigma_x = \sigma_y = M \varepsilon$, kde M je biaxiální modul; $M = E / (1 - \nu)$, E je pak modul pružnosti a ν je Poissonův poměr [91].

Objemové rozpínání samonosné tenké vrstvy (jak je znázorněno na Obr. 18, kde je e_D pozitivní) má za následek tlaková napětí, tj. záporné hodnoty σ , zatímco zmenšení objemu má za následek tahové napětí ve vrstvě (kladné hodnoty σ). Dokud jsou síly působící na deformaci samonosné vrstvy stále přítomny, napětí ve znovu připojené tenké vrstvě se nemění. Když jsou odebrány, normálové trakce od okrajů jsou odstraněny a vznikají střížné síly na rozhraní vrstvy a substrátu poblíž okrajů. Tato smyková napětí dodávají síly potřebné k udržení biaxiálního napětí v tenké vrstvě a vedou k ohýbání tohoto systému vrstva-substrát [2,91].

Tahové napětí ve vrstvě ohýbá substrát konkávně směrem nahoru (Obr. 18 a)), čímž mohou při vysokých hodnotách tohoto napětí vznikat trhliny ve vrstvě, může docházet k lomu vrstvy. Tlakové napětí ve vrstvě pak ohýbá substrát konvexně směrem ven, viz Obr. 18 b). Vysoké hodnoty pak mohou způsobit zvrásnění filmu a lokální delaminaci vrstvy od substrátu [2,92].



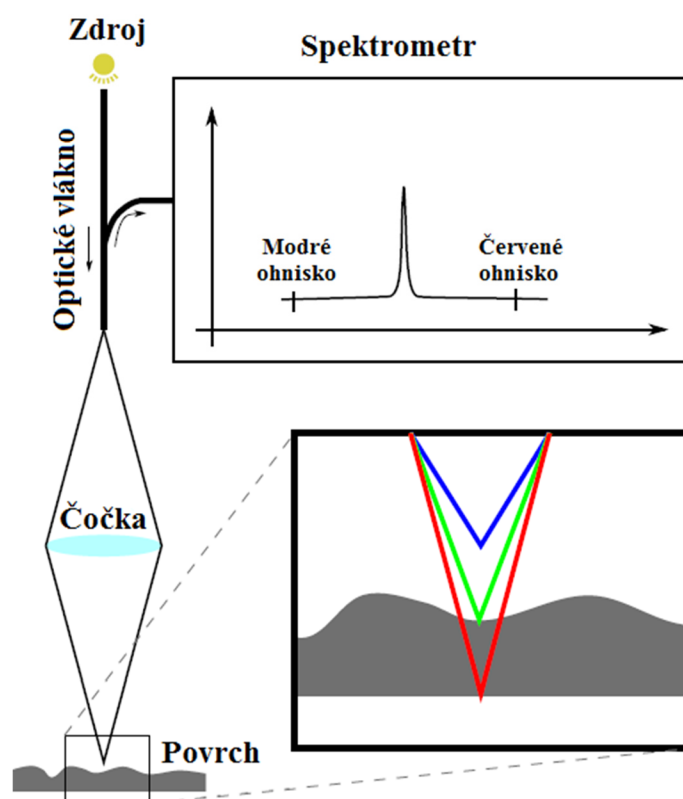
Obr. 18: Vnitřní pnutí ve vrstvě [2].

Vnitřní pnutí vrstev je možné měřit množstvím technik, jako jsou například kontaktní či optická profilometrie, dále pak difrakční metody (rentgenová či elektronová difrakce), Ramanova spektroskopie, nanoindentace či FTIR a mnoho dalších v závislosti na materiálu a také rozměrech substrátu a vrstev [88,90,93–96].

2.5.1 Optická profilometrie

Jedná se o bezkontaktní a nedestruktivní metodu, která slouží pro měření drsnosti povrchu, hodnocení kvality povrchu či studium 3 D povrchů a jejich nerovností či prohnutí. Výstupní data jsou ve formě vektoru (2 D režim) nebo matice (3 D režim) Výsledky měření jsou srovnatelné s topografickými mapami získanými pomocí kontaktní profilometrie, na rozdíl od ní je však tato metoda podstatně rychlejší [97].

Následující princip měření je také zobrazen na Obr. 19. Bílé světlo je ze zdroje přivedeno optickým vláknem ke spojné čočce. Díky její velké chromatické aberaci (barevná vada) dochází k fokusaci jednotlivých monochromatických složek bílého světla do různých ohniskových vzdáleností, a tedy rozdílných výšek nad danou rovinou (viz Obr. 19). Po dopadu je fokusované světlo optimálně odraženo zpět do čočky a následně je pomocí optického vlákna vedeno do spektrometru. Hodnota maximální intenzity vlnové délky pak odpovídá vzdálenosti mezi senzorem a samotným povrchem studovaného vzorku [97].



Obr. 19: Princip chromatické aberace a měření pomocí optického profilometru [97].

2.6 Adheze

2.6.1 Adheze tenkých vrstev

Adheze je jednou ze základních vlastností všech povrchů mezi materiály, je velice důležitá pro kompaktnost materiálů, jako jsou například kompozity. Oblast materiálu při povrchu tvoří jen velmi malou část celkového objemu tělesa, je však předmětem vysoce asymetrických sil a stává se velice náchylná jak ke kontaminaci, tak i k tvorbě případných defektů. Adhezi lze zjednodušeně považovat za vlastnost, jak dobře spolu drží dva materiály pohromadě pomocí valenčních sil nebo mechanického upevnění či obou těchto variant zároveň. Měření adheze lze považovat za indikaci sil potřebných k oddělení těchto dvou vrstev [98,99].

Veličinu X můžeme definovat jako adhezi mezi materiálem A a materiálem B, ta poté bude mít tuto charakteristiku:

1. Velikost veličiny X má stejnou hodnotu a význam pro všechny spojené materiály A a B.
2. Veličina X je jednoznačně měřitelná jednou nebo více obecně známými metodami.
3. Znalost velikosti veličiny X umožňuje předpovědět zátěžové podmínky, které způsobují delaminaci materiálu A od materiálu B.

Tato charakteristika definice adheze přesto není úplně přesná a existuje několik problémů. Mezi ně patří univerzálnost této definice, která zaniká v důsledku přítomnosti vnitřního pnutí materiálu tenké vrstvy. Vnitřní pnutí u vrstev z materiálu A na substrátu B, které byly připraveny stejným způsobem, je větší u tlustší vrstvy než u tenké, kdy právě tenká vrstva má dobrou adhezi. U tlustší vrstvy již může docházet k delaminaci, protože síla potřebná k delaminaci je lineárně závislá na tloušťce vrstvy. Dalším aspektem je proces přípravy vrstvy, kdy vzniká rozdílná morfologie materiálů. I když vrstvy budou mít ostatní parametry stejné, vlivem morfologických rozdílů bude odlišné pnutí. Vrstvy s vyšším pnutím mají větší sklon k delaminaci. Problémem jsou také rozdílné podmínky při zatížení, kdy můžeme sledovat jak tahové, tak i smykové zatížení. Většina povrchových vrstev je odolná smykové delaminaci lépe než tahové [98].

Definice adheze umožňuje pouze použití jednoduchých a jednoznačných postupů měření, avšak pro zachování jednoduchosti přehlíží spoustu důležitých faktorů. Skutečně jednoznačné měření by muselo být specifikováno velkým množstvím podmínek během přípravy vzorků, včetně procesu čištění, kontroly vlastností materiálu, přesné specifikace podmínek zatížení a kontroly okolního prostředí. Sledování těchto všech podmínek je v rozporu s jednoduchostí definice a měření, ale hlavně také z hlediska konstrukčního a praktického je nereálné [98].

Všechna tato kritéria vedou k vytvoření nové definice, přesnější a praktičtější, kdy adheze materiálu A k materiálu B je založena na následujících požadavcích:

1. Adheze A k materiálu B je relativní rozhodující hodnota značící tendenci A se lepit nebo vázat k B. Je odvozena z výzkumu nebo měření, které je zcela kvalitativní, semikvantitativní nebo zcela kvantitativní.
2. Přesný význam definice adheze je zcela závislý na technice měření, experimentálních a okolních podmínkách. Charakter měření kvality a kvantity lze určit dle množství podmínek a kritérií měření. Příkladem jsou tyto charakteristiky:

Kvalitativní – A má dobrou adhezi k B na základě pozorování a měření za běžných podmínek.

Semikvantitativní – adheze A na B může znamenat, že byla odhrnuta 2 % vrstvy v důsledku daného testu.

Plně kvantitativní – síla adheze A na substrátu B byla stanovena na $10 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ na základě daného testu provedeného při dané teplotě a vlhkosti.

Adhezi je možné měřit mnoha technikami, které se zpravidla dělí na destruktivní a nedestruktivní. Metody je také možné dělit dle získaných fyzikálních veličin charakterizujících míru adheze, a to na silové (se silou jako stanovenou veličinou v jednotkách N nebo $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$), energetické (se stanovením energie na jednotkové ploše v jednotkách $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ nebo $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) či napět'ové (se stanovenou silou na jednotkové ploše v $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ nebo $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) [100]. Velikou převahu mají metody destruktivní, které aplikují zatěžovací sílu na vrstvu, a tím ji následně zničí. Nedestruktivní metody klasicky aplikují energetické pulzy na rozhraní vrstvy a substrátu a poté identifikují určitou část energie, kterou lze přiřadit těmto ztrátám, k nimž došlo. Tento mechanismus funguje právě na rozhraní. Těchto technik bylo již popsáno více než několik set, většinou se však jedná pouze o různé varianty nejčastěji používaných metod, mezi které patří například blister test, peel a tape peel testy nebo pull test. Řadu těchto variant popisuje ve svých pracích Robert H. Lacombe a Kashmiri L. Mittal [98,100–102]. Vztahy mezi výsledky měření adheze získanými různými metodami nejsou stále uspokojivě objasněny [100]. V praxi je pak stanovena veličina, tzv. „praktická adheze“, která je rovna pevnosti vazeb a vazebných interakcí mezi vrstvou a substrátem (skutečnou adhezí mezi nimi) po odečtu vlivu vnitřního napětí na adhezi. V praxi je tak nemožné stanovit skutečnou adhezi, jelikož vnitřní pnutí nemá stejnou orientaci a rozměr jako měřením získaná adheze [101,102].

2.6.2 Vrypová zkouška

Vrypová zkouška navzdory své relativní mechanické komplexnosti patří k jednomu z nejpobulárnějších testů pro pozorování adheze tvrdých povlaků a tenkých vrstev nejen v průmyslu, ale i v akademickém prostředí. Nejčastěji se používá jako semikvantitativní technika. Vrypovou zkoušku lze považovat za rozšíření indentačního testu s přidáním funkce, kdy indentor je přiložen k povrchu vzorku nebo tenké vrstvě či povlaku a postupně se posouvá po povrchu vzorku a dle nastavení zatěžovacího programu do něj proniká hlouběji. Schéma vrypové zkoušky zobrazuje Obr. 20. Velikost zatěžovací síly a rychlost posunu hrotu se nastavuje dle požadavků a typu vrstvy.

Vztah pro smykovou sílu, kterou při svém pohybu překonává hrot, odvodili Benjamin a Weaver na základě elementárních chemických analýz:

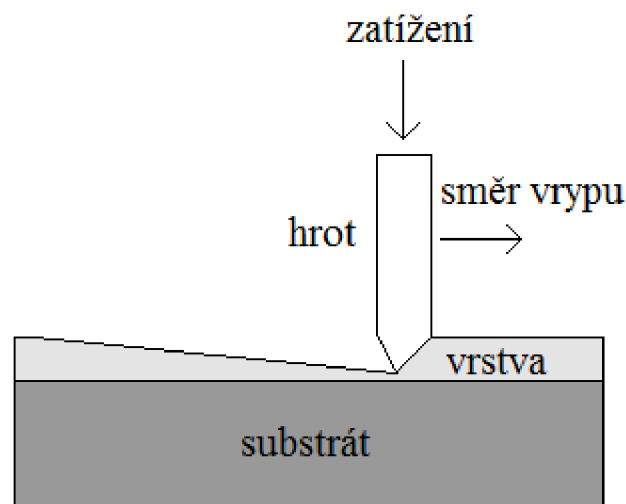
$$F = \frac{AH}{\sqrt{(R^2 - A^2)}}, \quad (31)$$

$$A = \sqrt{\frac{W}{\pi H}}, \quad (32)$$

kde A je poloměr kontaktního kruhu hrotu, R je poloměr vrcholu hrotu, W je aplikované normálové zatížení na povrch vrstvy, H je indentační tvrdost substrátu a F je smyková síla

brzdící pohyb hrotu především z boku. Předpokladem bylo, že zatížení W potřebné k odtržení vrstvy by mohlo být mírou adheze vrstvy, jeho vztažením k smykové síle F [103]. Avšak toto tvrzení naráží na množství později objevených problémů a obtíží:

1. Delaminace vrstvy může být pozorována vždy předtím, než hrot odstraní veškerou vrstvu ve stopě vrypu až na substrát. Kromě toho může být vrstva natolik tenká, že se stane neodstranitelnou.
2. Vliv vlastností materiálu, jako je například elasto-plastické chování vrstvy a substrátu, určuje povahu stopy vrypu. Při vrypové zkoušce je ideální, jestliže vrstva nebo substrát je z relativně tvrdého materiálu [104].
3. Mimo to, že dochází k mezifázové delaminaci, je také pozorováno velké množství poruch, včetně mechanických poruch ve velkém objemu vrstvy anebo substrátu [104].



Obr. 20: Schematické zobrazení vrypové zkoušky [98].

Pevnější základ pokusům měření adheze pomocí vrypové zkoušky dali Oroshnik a Croll [105], kteří při výzkumu a měření tenkých hliníkových vrstev přišli s konceptem „*threshold adhesion failure*“ (TAF). Během výzkumu přišli na malé zárodky delaminace, které jsou dobře pozorovány v dráze vrypu ještě před tím, než hrot pronikne až na podložní substrát. TAF definovali následovně: k výskytu dojde, jestliže se v hranicích vrypu nebo v jeho 1 cm dlouhé stopě dá pozorovat na jednom místě odstranění vrstvy filmu ze substrátu pomocí transmisního optického mikroskopu se čtyřicetnásobným zvětšením, přičemž nezáleží na tom, do jaké míry k odstranění došlo. V principu se tedy jedná o jakési prahové selhání adheze. Tato definice se shoduje velmi dobře s definicí adheze uvedené v kapitole 2.6.1 o adhezi tenkých vrstev.

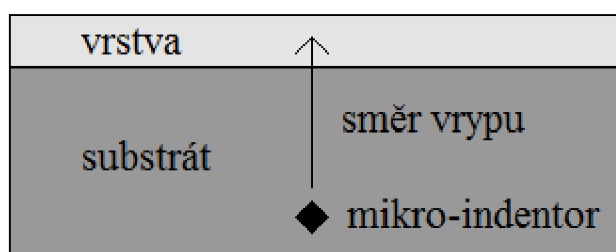
Měření TAF probíhalo tak, že zatížení hrotu se postupně zvyšovalo při posunu po vrstvě až do bodu, kdy došlo k detekovatelné delaminaci. Následně se zatížení postupně snižovalo do místa, kde delaminace nebyla již detekovatelná, a z tohoto místa se opět zatížení zvyšovalo do znovuobjevení delaminace. Takto se postupovalo, dokud si hodnoty nebyly velmi blízké.

Oroshnik a Croll dále zjistili, že nejdůležitějším aspektem při měření a sledování vrypového testu je geometrie hrotu a také materiál, ze kterého je hrot vyroben. Posledním

aspektem je přesná topografie oblasti kolem hrotu, kde dojde k prvnímu kontaktu hrotu s vrstvou.

Velice sofistikovanou metodou je provedení vrypové zkoušky za použití akustické spektrometrie, která detekuje a nahrává zvuky vibrace generované hrotem při vrypu. Zakladatelem této metody je tým kolem Vaughna, který prováděl studium adheze na velice odlišných typech vrstev, konkrétně na vrstvách mědi a diamond like carbon (DLC) na polyethylentereftalátovém (PET) substrátu [106]. Bylo zjištěno, že plastické tenké vrstvy mědi nevykazují monotónní vzrůst napětí na délce vrypu, přičemž hrot nevykazuje detekovatelný signál související s delaminací. Vrstvy DLC vykazovaly prudký pokles v napětí vůči délce vrypu a tím i zvukový signál v důsledku lomu vrstvy kvůli vysokým tahovým napětím, které vznikly těsně za postupujícím hrotem.

Stejně jako v mnoha odvětvích vědy i průmyslu se postupuje ke studiu v nano a mikro měřítku, tak i zde byla vynalezena metoda mikroscratch. Její provedení, jak ji popsal V. K. Sarin, spočívá v podstatě na otočení experimentu na bok, kdy se provádí mikroscratch test průřezem vzorku vrstvy a substrátu při otočení o 90° vůči vrstvě. Dráha vrypu postupuje v rámci vzorku od substrátu k mezifázovému rozhraní vrstva-substrát [107]. Zobrazení mikroscratche je na Obr. 21.



Obr. 21: Schematické zobrazení mikroscratch testu [98].

Parametry ovlivňující vrypovou zkoušku

Při vyhodnocování vrypové zkoušky je nutné brát v úvahu velké množství parametrů, které mají vliv na odezvu vrstvy při provádění tohoto testu, a tedy i výslednou hodnotu kritického normálového zatížení. Jelikož je těchto parametrů velké množství, tak je vrypová zkouška brána zpravidla jako semikvantitativní testovací metoda. Tyto parametry jsou pak obecně rozdělovány do dvou skupin, a to tzv. intrinsické a extrinsické. V případě intrinsických parametrů pak lze hovořit o parametrech souvisejících s vlastním nastavením testu, vybranými podmínkami a samotnými specifikacemi přístroje a kalibracemi. Na druhou stranu extrinsické parametry souvisí s vlastnostmi, a to nejen mechanickými vlastnostmi, testované vrstvy a použitého substrátu. Konkrétní parametry jsou zobrazeny v následující tabulce (Tab. 3) [104,108].

Vliv těchto parametrů na vrypovou zkoušku byl studován například Steinmannem a jeho týmem [108]. Příkladem může být skutečnost, kdy kritické normálové zatížení obecně roste s tloušťkou vrstvy či tvrdostí substrátu [109–112]. Dále bylo například zjištěno, že drsnost substrátu by měla být co nejnižší, přičemž s rostoucí drsností substrátu pak lineárně klesá hodnota kritického normálového zatížení. Mezi další sledované vlivy patří rychlosti zatěžování či rychlost provedení vrypu, které mohou významně ovlivnit výsledné hodnoty

[108,113]. Pokud je však jejich poměr shodný, vliv by měl být minimální [108]. Výběr tvaru a poloměru zakřivení je také neméně důležitý. Poloměr zakřivení hrotu by měl být totiž co největší (v závislosti na tloušťce vrstvy), aby bylo možné dosáhnout dostatečné deformace substrátu [108]. Toto tvrzení je pak do jisté míry ovlivněno také zatěžovacími možnostmi testovacího zařízení. Obecně pak roste hodnota L_c s rostoucím poloměrem zakřivení hrotu [108,111,113–116]. V případě nesférických hrotů (středově nesymetrických – např. hrot Berkovich) má nemalý význam i pootočení hrotu [117,118]. Tyto konkrétní vlivy pak budou dále studovány a diskutovány v kapitole 4 zaměřené na výsledky. Pro analýzu a porovnávání je pak nezbytné zachovat co největší množství těchto parametrů shodných [114]. Vždy je také nutné vybrat vhodné podmínky pro vrypovou zkoušku s přihlédnutím na daný testovaný systém vrstva-substrát. Typ porušení, který je možné pozorovat pro daný systém vrstva-substrát, závisí na zkušebním zatížení, poloměru zakřivení hrotu, tloušťce vrstvy, reziduálním napětí ve vrstvě, tvrdosti a adhezi na rozhraní [104].

Tab. 3: Intrinsické a extrinsické parametry ovlivňující vrypovou zkoušku [104,108].

Intrinsické parametry	Extrinsické parametry
<ul style="list-style-type: none"> • rychlost zatěžování • rychlost provádění vrypu • poloměr zakřivení hrotu • otěr hrotu • tuhost rámu • okolní podmínky testování – teplota, vlhkost 	<ul style="list-style-type: none"> • vlastnosti substrátu – tvrdost, modul pružnosti, koeficient teplotní roztažnosti • vlastnosti vrstvy – tloušťka, modul pružnosti a tvrdost, vnitřní pnutí • frikční koeficient • drsnost povrchu vrstvy a substrátu

Charaktery porušení vrstev při vrypové zkoušce

Porušení vrstev na základě pozorování lze obecně rozdělit do dvou skupin, a to houževnaté a křehké. Pro houževnaté porušení platí, že plocha s obnaženým substrátem je malá a většinou v rámci stopy po průchodu hrotu, zatímco křehké porušení je mnohem rozsáhlejší a překračuje hranice stopy vrypů. Houževnaté porušení je zpravidla pozorováno u substrátů z houževnatých materiálů, naopak křehké poruchy souvisí s tvrdšími substráty, jako je například keramika. Některé materiály však mohou vykazovat porušení jak houževnaté, tak i křehké, a to v závislosti na přípravě vzorků [119].

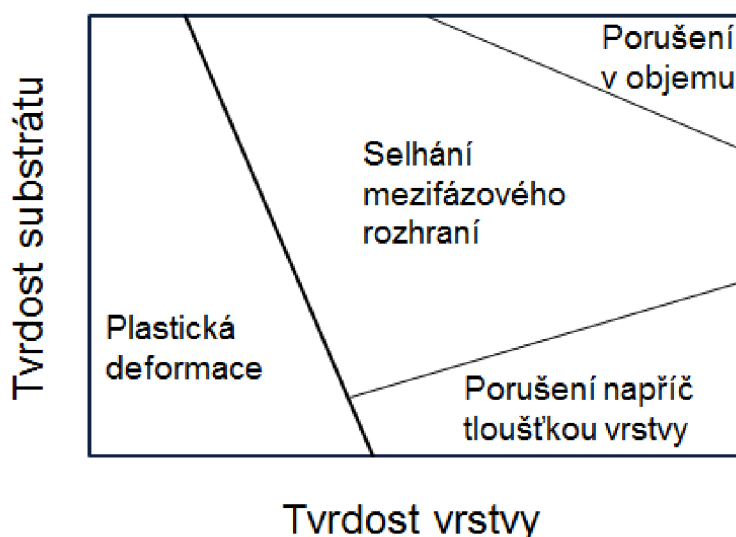
V praxi je při vrypové zkoušce možné pozorovat množství rozdílných typů porušení vrstev, jako je například odstranění vrstvy, porušení napříč vrstvou a plastická deformace či praskání ve vrstvě nebo substrátu [103,119,120]. Ve skutečnosti se pak obvykle objevuje několik různých charakterů porušení současně, což může způsobovat obtížnou interpretaci výsledků získaných tímto testem.

Tyto módy porušení pozorované při vrypové zkoušce jsou závislé na množství faktorů, avšak je možné je poměrně snadno charakterizovat z hlediska tvrdosti vrstvy i substrátu, jak je schematicky zobrazeno na Obr. 22.

Pro snadnější charakterizaci vrstev je přibližná hranice mezi měkkými a tvrdými povlaky pro tento předpoklad, který provedl S. J. Bull a E. Berasetegui [104], přibližně 5 GPa. Následně je možné tyto charaktery porušení zjednodušeně rozdělit do následujících případů:

1. Měkká vrstva i substrát – vrypové zkoušce dominuje plastická deformace a tvorba vrypového kanálu, lze pozorovat minimální praskání nebo vůbec žádné.
2. Tvrdé vrstvy na měkkém substrátu – substrát se přednostně deformuje plasticky, zatímco vrstva se deformuje plasticky nebo praská, v důsledku jejího pronutí do dráhy.
3. Měkká vrstva na tvrdším substrátu má tendenci se deformovat plasticky a může docházet k vytlačování vrstvy mezi hrotem a substrátem. Značné ztenčení povlaku (vrstvy) nastane před plastickou deformací a dojde k významnému praskání substrátu.
4. U tvrdých vrstev na tvrdých substrátech je plastická deformace minimální a dochází k porušení v objemu, které dominuje vrypové zkoušce [104].

Jednotlivé typické charaktery porušení vrstev, které je možné pozorovat při vrypové zkoušce, jsou zobrazeny dále, viz Příloha č. 2 [121].



Obr. 22: Schematická mapa zobrazující hlavní módy porušení vrstev pozorované při vrypové zkoušce z hlediska tvrdosti vrstvy a substrátu [104,120].

2.6.3 Modely pro výpočet adhezní práce z vrypové zkoušky

Model dle Laugiera [122–124]

Tento model pro analýzu vrypové zkoušky je modelem energetickým, který popisuje energii potřebné pro odstranění vrstvy. Model předpokládá, že vrstva namáhaná v tlaku v oblasti před indentorem redukuje svoji (akumulovanou) elastickou energii, a to odlupováním vrstvy ze substrátu, či jejím tříštěním při kritickém zatížení. Tento přístup je aplikovatelný jak pro křehké, tak i houževnaté materiály, i když oba typy vrstev vykazují různou odezvu. Předpokladem totiž je, že energie spotřebovaná na deformaci houževnaté vrstvy (v počátečním stádiu oddělování vrstvy) a fragmentaci křehké vrstvy je pro oba případy pouze malou částí adhezní práce.

Pro aplikaci energetického přístupu je nutné pouze to, aby převládaly elastické podmínky v oblasti kontaktu a v oblasti vrstvy před indentorem na počátku odstraňování vrstvy. Poté, co je iniciováno odstraňování houževnaté vrstvy, následuje plastické protahování po průchodu indentoru a při nejvýše malém nárůstu zatížení dochází k utržení a úplnému odstranění vrstvy. Elastický popis není již dále platný pro odstraňování vrstvy, avšak je-li brána v úvahu pouze počáteční fáze odstraňování vrstvy, je možné získat jednoduchou energetickou bilanci.

Maximální mezifázové smykové napětí, které může být aplikováno, je limitováno tvrdostí vrstvy a substrátu a frikčním koeficientem mezi vrstvou a indentorem. Z toho plyne, že odstraňování vrstvy může být očekáváno u kombinací vrstev a substrátů, kde hodnota smykového napětí převyšuje pevnost rozhraní.

Model vychází z předpokladu, že lokalizovaná mezifázová smyková napětí τ převyšující smykovou pevnost τ_{krit} rozhraní nemusí vést k porušení vazeb, pokud není naakumulován dostatek energie v samotné vrstvě, který by umožnil tvorbu nových povrchů na místě původního rozhraní. Akumulovaná elastická energie ΔW v délce Δx vrstvy před indentorem může být zapsána jako

$$\Delta W = \frac{\sigma_{(x)}^2}{E} t \Delta x, \quad (33)$$

kde E je modul pružnosti vrstvy, t je tloušťka vrstvy a $\sigma_{(x)}$ je napětí ve vrstvě, které je považováno za konstantní napříč tloušťkou vrstvy.

Napětí ve vrstvě je

$$\sigma_{(x)} = \sigma_{apl(x)} + \sigma_{int(x)}, \quad (34)$$

kde $\sigma_{apl(x)}$ je aplikované tlakové napětí a $\sigma_{int(x)}$ je vnitřní napětí. Bylo zjištěno, že vnitřní napětí je téměř konstantní v mnoha materiálech a aplikované napětí v důsledku posuvu hrotu výrazně neklesá napříč tloušťkou vrstvy, pokud platí, že $a \gg t$, kde a je poloměr kontaktní kružnice a t je již zmíněná tloušťka vrstvy.

Při indentaci tenké vrstvy pomocí sférického indentoru dochází k indukci symetrického napětí, ve kterém jsou tři hlavní napětí tlaková, a to jak na povrchu, tak pod oblastí kontaktu. Poslední napětí působí ve vrstvě v hloubce v řádu poloměru kontaktní kružnice. Mimo oblasti kontaktu působí radiální tahové napětí, obvodové napětí a malé vnitřní napětí, z nich každé dosahuje své maximální hodnoty v blízkosti povrchu vrstvy. Radiální napětí na povrchu je maximální na hraně kontaktní kružnice a je dáno dle Hertze vztahem:

$$\sigma_H = \frac{L_c}{2\pi a^2} (1 - 2\nu), \quad (35)$$

kde L_c je kritické normálové zatížení, ν je Poissonovo číslo pro vrstvu a a je poloměr kontaktní kružnice. Tento poloměr je pak dán vztahem odvozeným Hertzem:

$$a^3 = \frac{4}{3} \frac{k L_c R}{E}, \quad (36)$$

kde konstanta k je definována jako

$$k = \frac{9}{16} \left[(1 - \nu^2) + (1 - \nu_i^2) \frac{E}{E_i} \right]. \quad (37)$$

Následně pak dostáváme výsledný vztah pro poloměr kružnice kontaktu:

$$a^3 = \frac{3}{4} L_c R \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right), \quad (38)$$

kde ν_i je Poissonovo číslo pro indentor, E je modul pružnosti vrstvy, E_i je modul pružnosti indentoru a R je poloměr zakřivení hrotu.

Studie zabývající se problematikou pohybu sférického hrotu od Hamiltona a Goodmana [125] vychází ze superpozice výsledků Hertze ve spojení s aplikovaným frikčním smykem mezi kontaktními plochami. Při pohybu hrotu nelze brát v úvahu tuto situaci za sféricky symetrickou, ale maximální tahové napětí je stále na povrchu kontaktní kružnice na zadní hraně hrotu v ose symetrie. V tomto případě je maximální tahové napětí do značné míry určeno frikčním koeficientem mezi indentorem a vrstvou, což může vést ke zvýšení napětí oproti hodnotě získané z rovnice (35) odvozené Hertzem, a to až řádově [73]. Obdobně frikce indukuje tlak na přední hraně indentoru, který může vést k silné kompresi materiálu před indentorem. Na základě těchto studií je možné vyjádřit tlakové napětí na přední hraně hrotu jako:

$$\sigma_f = -\frac{3}{8} \frac{\pi(4+\nu)\mu L_c}{2\pi a^2}, \quad (39)$$

kde μ je frikční koeficient.

Hamilton a Goodman [69] také provedli základní výpočty pro napětíové pole stacionárního indentoru. Celkové tlakové napětí $\sigma_{apl(x)}$ působící na přední hraně hrotu je pak dáno:

$$\sigma_{apl(x)} = \sigma_H + \sigma_f \quad (40)$$

a odtud

$$\sigma_{apl(x)} = \frac{L_c}{2\pi a^2} \left[(4+\nu) \frac{3\pi\mu}{8} - (1-2\nu) \right]. \quad (41)$$

Adhezní práce je rovna $W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}$, kde γ_1 a γ_2 jsou povrchové energie vrstvy a substrátu a $\gamma_{1,2}$ je mezifázová energie. Bilancí adhezní práce nutné k porušení vazeb fázového rozhraní v délce Δx a odpovídající akumulované elastické energii ve stejné délce vrstvy pak dostáváme vztah:

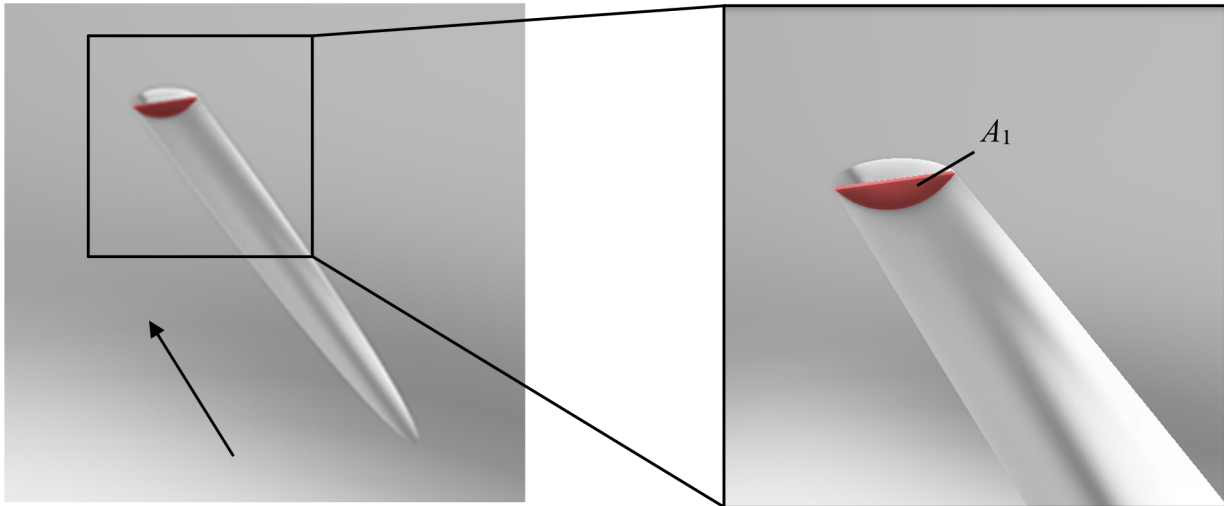
$$W_{adh} = \frac{\sigma_{apl(x)}^2 t}{2E}, \quad (42)$$

přičemž tato adhezní práce může být brána jako kritérium pro odstranění křehké i houževnaté vrstvy. Tento model však nedostatečně popisuje napětí pro materiály, které vykazují plastickou deformaci.

Model dle Burnetta a Rickerbyho [110,114]

Tento model je založen na předpokladu, že odstranění vrstvy od substrátu minimalizuje akumulovanou elastickou energii. Burnett a Rickerby identifikovali tři příspěvky napětí zodpovědné za odstranění vrstvy, a to příspěvek v důsledku vyhrnování materiálu, který závisí na indentačním napětíovém poli a efektivním napětí způsobující plastický tok materiálu („*effective flow stress*“) v oblasti povrchu. Dále se jedná o příspěvek adhezivního tření v důsledku interakce mezi pohybujícím se indentorem a povrchem, který je v kontaktu s ním. Posledním příspěvkem k celkovému napětí je vnitřní napětí, protože jakékoliv vnitřní napětí brání průchodu indentoru povrchem, čímž účinně mění povrchová napětí způsobující tok.

Model byl sestaven pro testování, které dává do souvislosti změřenou frikční sílu (ta je lineární sumou všech tří výše zmíněných příspěvků) a adhezní práci. Zjištěná frikční síla F může být převedena na napětí působící v povrchové vrstvě, a to vydělením plochou průřezu dráhy vrypu A_1 , viz Obr. 23.



Obr. 23: Schematické zobrazení plochy průřezu dráhy vrypu A_1 (červeně označena) spolu s naznačením směru provedení vrypu.

Povrch je pod tlakovým napětím σ_f vyjádřeným jako:

$$\sigma_f = -\frac{F}{A_1}, \quad (43)$$

kteří je paralelní k rozhraní vrstvy s podložkou. Tahové napětí kolmé k povrchu odpovědné za odstranění vrstvy je pak:

$$\sigma_t = \frac{\nu F}{A_1}. \quad (44)$$

Kombinací předchozí rovnice (44) a rovnice (42) dostáváme vztah:

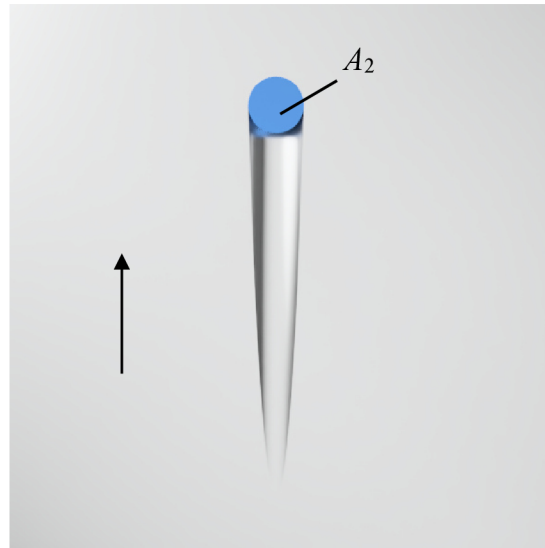
$$F = \frac{A_1}{\nu} \left(\frac{2E W_{adh}}{t} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (45)$$

Tlakové napětí je převedeno na tahové napětí zavedením Poissonova čísla do rovnice (43). V důsledku vzniku tahového napětí vznikají deformace normálové k volnému povrchu vrstvy, avšak bez korespondujících napětí. Taková aplikace není tedy validní a vyvolává otázku, jak mohou vznikat napětí s touto orientací a k uvolnění jakých napětí dochází při destruktivním odstranění vrstvy.

Z předešle zmíněných tří příspěvků celkového napětí se může zdát, že frikční síla je tvořena pouze dvěma složkami. Vyhrnování materiálu bude mít za následek vznik tlakového napětí způsobující tok p v rovině vrstvy. Avšak, k tomu navíc, příspěvek adhezivního tření bude vytvářet smykové napětí τ , a tudíž je celková frikční síla dána vztahem:

$$F = A_1 p + A_2 \tau, \quad (46)$$

kde A_2 je kontaktní plocha, která je schematicky zobrazena na Obr. 24. Kombinace tlakového napětí v rovině vrstvy a smykového napětí podél rozhraní indentor-vrstva vede k tvorbě tahového napětí kolmému k volnému povrchu, které způsobuje odstranění vrstvy. Bez smykového napětí není možné získat takové tahové napětí, což dále zvyšuje významnost pozorování, kdy snižující se tření mezi povrchem vrstvy a diamantovým hrotem vede k nárůstu kritického zatížení potřebného k odstranění vrstvy.



Obr. 24: Schematické zobrazení kontaktní plochy A_2 (modře označena) spolu s naznačením směru provedení vrypu.

Pro většinu případů v kontaktní mechanice není možné vyjádřit tlakové napětí pouze jako projekci frikční síly na kontaktní plochu indentoru, neboť dominující efekt v rovnici (46) zastává především adhezni příspěvek vrstvy. V principu je tedy $A_2 \gg A_1$, což znamená, že aplikovaná smyková napětí jsou malá ve srovnání s tlakovým napětím p , které efektivně dominuje napětím ve vrstvě. Tato napětí jsou pak uvolněna až destruktivním odstraněním vrstvy od substrátu. Celková akumulovaná elastická energie pro daný systém zahrnující příspěvky tlakového i smykového napětí je dána:

$$W_{\text{adh}} = \frac{\sigma^2 t}{2E} + \frac{\tau^2 t}{2G}, \quad (47)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku. Vzhledem k tomu, že platí $\tau < \sigma$, pak je možné předchozí vztah zjednodušit a druhý člen této rovnice zanedbat. První člen je pak základem již zmíněné rovnice (45) a ta může být pak psána:

$$F_p = A_1 \left(\frac{2E W_{\text{adh}}}{t} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (48)$$

kde frikční síla je definována jako $F_p = L_c \mu$. Takže je zachována rovnice, avšak tato úprava změnila příspěvek frikční síly a odstranila Poissonovo číslo. Vyjádříme-li tlakové napětí, které je přenášeno pohybujícím se hrotem jako $F_p / A_1 = p$, a předpokládáme, že během pohybu hrotu je zatížení aplikováno v jeho přední polovině, pak dostáváme vztah:

$$P = \frac{8L}{\pi d^2}, \quad (49)$$

kde L je normálové zatížení a d je šířka dráhy vrypu. Kombinací předchozích dvou rovnic pak dostáváme výsledný vztah pro kritické normálové zatížení:

$$L_c = \frac{\pi d_c^2}{8} \left(\frac{2E W_{adh}}{t} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (50)$$

neboli výsledná adhezní práce je definována vztahem:

$$W_{adh} = \frac{64 L_c^2 t}{2\pi^2 E d_c^4}. \quad (51)$$

Model dle Bulla a Rickerbyho [126,127]

Bull a Rickerby použili obdobnou analýzu, která opět vychází z existence tří napěťových polí, vznikající v důsledku elasto-plastického indentačního napětí, vnitřního napětí a napětí v důsledku frikce. V důsledku možnosti sledování tangenciální frikční síly v průběhu vrypové zkoušky je výhodné vyjádřit všechny napěťové příspěvky jako proměnné frikčního koeficientu. Naměřená frikční síla je pak lineární sumou všech těchto složek díky vyhrnování materiálu (F_p), adhezi (F_a) a vnitřnímu napětí (F_s) a může být určena bez detailních teoretických výpočtů těchto složek. Stejně jako byla použita v tomto modelu obdobná analýza, tak tito autoři předpokládali i obdobné mechanismy porušení vrstev.

Tento model však předpokládá, že při analýze nemají smyková napětí významný efekt při odstraňování vrstvy. Naopak se jedná o tlaková napětí na rozhraní způsobující vznik tahových napětí kolmých k rozhraní, a to právě díky Poissonovu efektu. Tato napětí pak způsobují odstranění vrstvy.

Na rozdíl od předchozího modelu Bull a Rickerby zavádí Poissonovo číslo a frikční koeficient do rovnice (45) odvozené Burnettem a Rickerbym. Frikční sílu lze vyjádřit ve smyslu kritického normálového zatížení spolu s frikčním koeficientem při daném zatížení ($F = L_c \mu_c$). Po dosazení toho vztahu do předchozí rovnice (45) získáváme výsledný vztah pro výpočet kritického normálového zatížení:

$$L_c = \frac{A_1}{\nu \mu_c} \left(\frac{2E W_{adh}}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

a odtud pak vyjádření adhezní práce:

$$W_{adh} = \frac{\nu^2 \mu_c^2 L_c^2 t}{2E A_1^2}. \quad (53)$$

Tyto vztahy ukazují významnost frikce mezi indentorem a vrstvou.

Bull a Rickerby pak definovali plochu A_1 jako plochu průřezu dráhy vrypu, a ta je dána následující rovnicí:

$$A_1 = R^2 \sin^{-1} \left(\frac{d_c}{2R} \right) - \frac{d_c}{2} \left[R^2 - \left(\frac{d_c}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (54)$$

Model dle Attara a Johannessona [128]

Je možné očekávat jiný mechanismus porušování vrstvy, než ve svém modelu predikovali Burnett a Rickerby, a to v případě, že existuje kombinace smykových a tahových napětí na rozhraní mezi vrstvou a substrátem vznikající před indentorem (což je vhodný předpoklad) a také v případě, že se může objevit plastická deformace ve vrstvě stejně jako v substrátu. Před pohybujícím se indentorem při kritickém zatížení vznikají trhliny ve vrstvě, kdy plocha, na kterou působí frikční síla, je průřezem vrstvy, tudíž $A_1 = t d$, Napětí zodpovědná za odstranění vrstvy při kritickém zatížení jsou tahová napětí kolmá k rozhraní, což analyzovali ve svých modelech také Burnett, Bull a Rickerby. Poté je napětí dáno následujícím vztahem:

$$\sigma = \frac{\nu F}{A_1} = \frac{\nu \mu L}{d t}, \quad (55)$$

kde F je měřená frikční síla při porušení či roztržení vrstvy.

Předchozí rovnice pak v kombinaci s rovnicí (42) dává vztah:

$$L_c = \frac{d_c}{\nu \mu_c} (2 t E W_{adh})^{1/2}. \quad (56)$$

Tato rovnice ukazuje přímou úměru mezi kritickým normálovým zatížením a tloušťkou vrstvy, což bylo dokázáno experimentálně, a také významnost Poissonova čísla a frikčního koeficientu mezi indentorem a vrstvou. Tento model jako jediný předpokládá, že kritické normálové zatížení je přímo úměrné tloušťce vrstvy.

Adhezní práce vyjádřená z předchozí rovnice (56) je pak definována jako:

$$W_{adh} = \frac{\nu^2 \mu_c^2 L_c^2}{2 d_c^2 t E}. \quad (57)$$

Model odvozený Burnettem a Rickerbyem a později model od Bulla a Rickerbyho předpokládaly, že k porušení na rozhraní vrstvy a substrátu dojde před pohybujícím se indentorem při dosažení kritického zatížení. Předpokladem tohoto modelu je také, že indentor prochází přes vrstvu, než dojde k jejímu celkovému odlupování. Model dle Bulla a Rickerbyho používá při výpočtech plochu A_1 vystavenou indentoru a parametry, jako jsou frikční koeficient a Poissonovo číslo, což jsou hlavní rozdíly mezi tímto modelem a modelem Burnetta a Rickerbyho. Díky tomu model dle Bulla a Rickerbyho poskytuje velmi nízké hodnoty adhezní práce.

Model Attara a Johannessona předpokládá, že frikční síla působí na průřez vrstvy, zatímco simultánně plasticky deformuje substrát. To znamená, že plocha pod napětím je $A_1 = t d$. Při nízkých hodnotách normálového zatížení způsobí frikční síla porušení v tahu v důsledku průchodu indentoru. Jak zatížení narůstá, tak se vrstva před indentorem dostává postupně pod napětí a dochází k porušení vrstvy v tahu či smyku.

Také se předpokládá, stejně jako u modelu Bulla a Rickerbyho, že tahová napětí kolmá k rozhraní, vznikající v důsledku Poissonova efektu, stejně jako smyková napětí způsobují odlupování vrstvy. Tření mezi vrstvou a indentorem je velmi důležitý parametr ovlivňující vyhodnocení vrypové zkoušky, a tudíž byl zahrnut do rovnice v podobě frikčního koeficientu μ . Pak je normálové zatížení nepřímo úměrné tomuto koeficientu, což bylo dokázáno experimentálně.

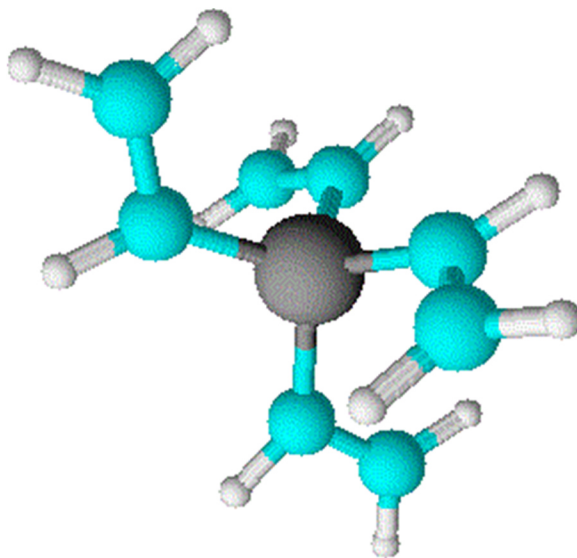
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a jejich vlastnosti

Pro přípravu tenkých vrstev pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze byl použit organokřemičitý prekurzor tetra vinylsilan (TVS) o molekulové hmotnosti $136,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, jehož strukturní vzorec je $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$. Tento monomer o čistotě 97 % byl dodán firmou Sigma-Aldrich Co. Prostorová trojrozměrná vizualizace molekuly tetra vinylsilanu je pak zobrazena na Obr. 25.

Tetra vinylsilan se vyskytuje za laboratorní teploty v kapalně fázi, v případě použití pro depozice je TVS ve zkumavce chlazen pomocí vodní lázně na teplotu $15 \text{ }^\circ\text{C}$, čímž je zaručeno konstantní odpařování tohoto monomeru. Do reakční komory pak v průběhu samotné depozice vstupuje TVS horní elektrodou, avšak v plynném skupenství, tzn. pouze ve formě jeho par. Výhodou použití tohoto organokřemičitanu, na rozdíl od jiných zmíněných prekurzorů v kapitole 2.2.4, je to, že jeho struktura obsahuje vinylové skupiny (konkrétně čtyři, viz Obr. 25), a tedy připravené tenké vrstvy mohou obsahovat poměrně vysoký podíl těchto funkčních skupin v závislosti na použitých depozicičních podmínkách. Vinylové skupiny jsou pak schopny chemicky reagovat a vytvořit vazby s polymerními maticemi, jako je v tomto případě polyesterová pryskyřice standardně používaná při výrobě komerčních kompozitních materiálů, a zvýšit tak adhezi mezi výztuží a maticí.

Do obou použitých depozicičních systémů je také možné zapouštět další pracovní plyny. Pro přípravu těchto vrstev se jedná konkrétně o argon a kyslík, oba od firmy Linde Gas a. s. Argon o čistotě 5.0 byl použit při předúpravě k aktivaci křemíkových substrátů, sloužil také jako ochranná atmosféra při vyhasínání volných radikálů po samotné depozici, v neposlední řadě byl použit jako směsný plyn s tetra vinylsilanem při plazmochemických depozicích tenkých vrstev. Kyslík s čistotou 4.5 byl použit taktéž nejen při předúpravách, ale především jako směsný plyn s monomerem pro depozice vrstev.



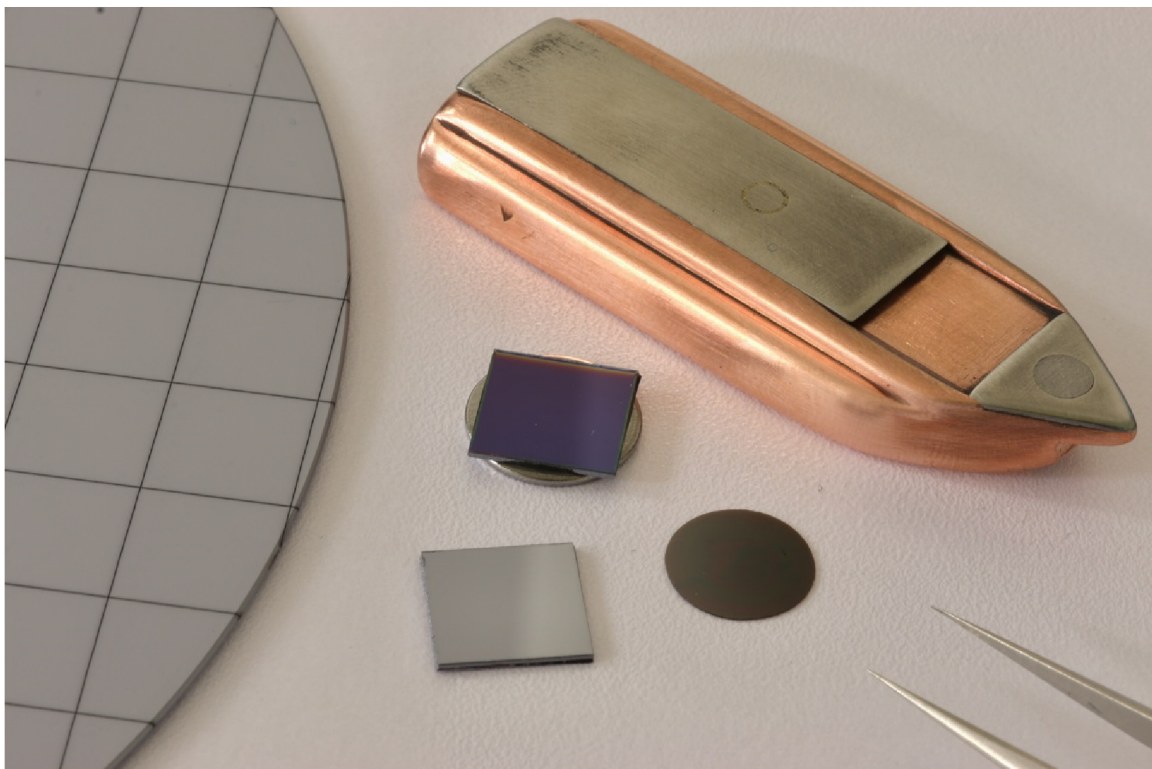
Obr. 25: Model molekuly tetra vinylsilanu.

Připravované vrstvy byly deponovány na substrát, kterým byly destičky z oboustranně leštěného křemíku (tzv. waferu) dodané firmou ON Semiconductor Czech Republic, s. r. o. se sídlem v Rožnově pod Radhoštěm. Jedná se o extrinický křemík (dotovaný, v tomto případě borem) s krystalografickou orientací povrchu ve směru (1 0 0), jehož průměr je $150 \pm 0,2$ mm a tloušťka 600 μm . Na povrchu tohoto waferu je nativní vrstva oxidu křemičitého. Wafer byl nejprve pomocí laseru nařezán a následně manuálně rozlámán na požadované vzorky o konečných rozměrech $10 \times 10 \times 0,6$ mm³, který je zobrazen na Obr. 26. Takto připravené vzorky byly před depozicí čištěny 15 minut ultrazvukovou lázní s 96% ethanolem (Lach-Ner, s. r. o., Neratovice), následně dalších 15 minut ultrazvukovou lázní s deionizovanou vodou a poté byly usušeny v exsikátoru.

Dále byly tenké vrstvy také deponovány na křemíková raménka NSG-03 (NT-MDT) a skleněné kruhové substráty (Menzel Gläser) za účelem stanovení vnitřního pnutí, jak bude dále pojednáno v kapitole 3.5.

Po nadeponování vrstev byly substráty pro potřeby testování mechanických vlastností a AFM (kapitoly 3.3. Mikroskopie atomárních sil, 3.4 Nanoindentace a 3.6 Vrypová zkouška) nalepeny na kruhové ocelové podložky s průměrem 12 mm (Ted Pella, Inc.) pomocí malé kapky rychletvrdnoucího kyanoakrylátového lepidla Loctite 495 (Henkel).

Povrchové úpravy byly deponovány na svazky skleněných vláken bez komerční povrchové úpravy (E-sklo, Saint Gobain Adfors, střední hodnota průměru vláken 19 μm , jemnost 1 200 tex, 1 600 vláken ve svazku).



Obr. 26: Laserem nařezaný křemíkový wafer, nalámaný čistý substrát a lodička, která slouží k uchycení křemíkového substrátu a umístění do otočné pracovní elektrody. Dále je zde zobrazen kruhový skleněný substrát s nadeponovanou vrstvou a vzorek s vrstvou nalepený na kovové podložce.

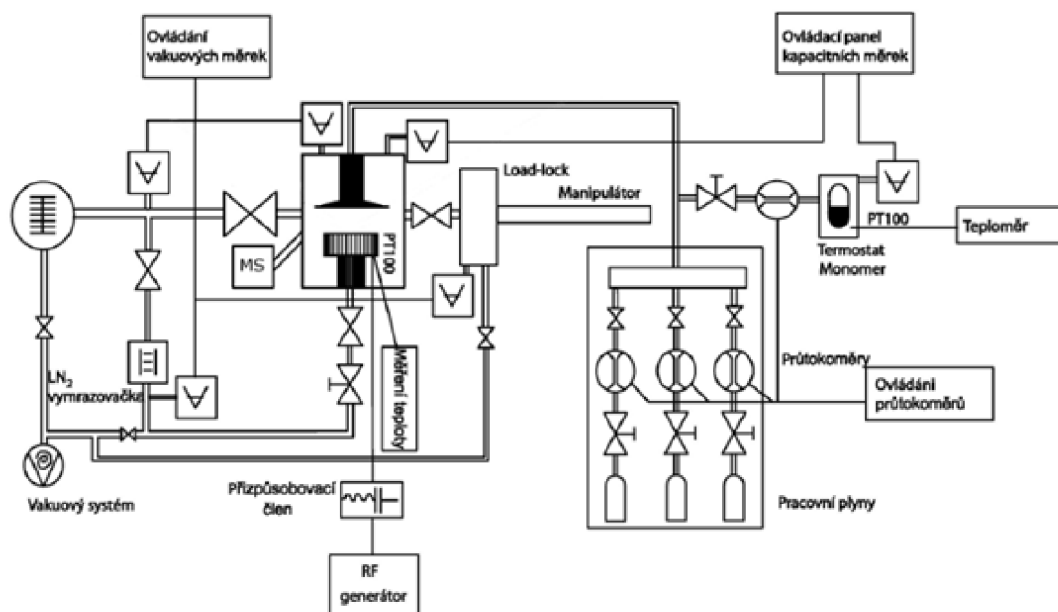
3.2 Depoziční systémy a příprava tenkých vrstev

3.2.1 Depoziční systém A3

Pro přípravu tenkých a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev byla použita vysokovakuová aparatura A3 (Obr. 27), která je konstruována pro plazmochemické deposice tenkých vrstev na plošných substrátech metodou PECVD s kapacitně vázaným plazmatem (CCP). Veškeré součásti aparatury jsou vyrobeny z nerezové oceli (AISI 304 a 321), dodané firmami Pfeiffer Vacuum a Vakuum Praha, s. r. o. Jednotlivé součásti jsou spojeny buď vakuovými měděnými těsněními od stejných firem, nebo tzv. vakuovými „o-kroužky“ z Vitonu (fluorovaný elastomer) od firmy DuPont.

Tento depoziční systém dosahuje základních tlaků v řádu 10^{-5} až 10^{-6} Pa, pro vlastní deposice se používá procesní tlak s hodnotami od 10^0 do 10^2 Pa. Vysoké vakuuum zabezpečuje čistotu prostoru aparatury od nežádoucích částic zbytkových plynů atmosféry, tudíž je možné připravovat tenké vrstvy s řízeným chemickým složením. K dosažení vysokého vakuu slouží čerpací systém vývěv. Primární vakuuum (fore vacuum) zabezpečuje suchá šneková pumpa (Scroll) typu Triscroll 300 od firmy Varian s čerpací rychlostí $210 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, přičemž touto pumpou je možné dosáhnout tlaků v řádu jednotek Pa. Vysokého vakuu je pak dosaženo pomocí turbomolekulární vývěvy TMU 261 P od firmy Pfeiffer Vacuum s čerpací rychlostí $170 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ při otáčkách 50 000 rpm. Turbomolekulární vývěva nemůže mít na svém vstupu ani výstupu atmosférický tlak, respektive ani tlak vyšší než 100 Pa, proto před ní musí být zařazena jiná vývěva. V případě této aparatury se jedná o již zmíněnou šnekovou pumpu, která zabezpečuje právě toto primární vakuuum.

Hlavní část aparatury tvoří cylindrická reakční komora o průměru 250 mm (DN250) a výšce taktéž 250 mm. Do komory jsou vytvořené různé vstupy, například pro turbomolekulární pumpu, elipsometr, hmotnostní spektrometr či vakuové měřky. Uvnitř této komory se nacházejí dvě planparalelní elektrody z OFHC mědi („*oxygen free high conductivity*“), průměr dolní elektrody je 114 mm a průměr horní elektrody 135 mm, vzdálenost mezi nimi je pak 58 mm. Uzemněná horní elektroda plní funkci takzvané sprchy, kterou proudí pracovní plyny (argon, kyslík a prekurzor) do reaktoru. Na spodní elektrodu tzv. pracovní (nebo také tzv. „živá“), která je otočná, se přivádí radiofrekvenční výkon. Tento výkon je přiváděn pomocí generátoru Ceasar 1310 (Dressler Advanced Energy), jehož maximální hodnota výkonu je 1 000 W s frekvencí 13,56 MHz. Ovládání generátoru je realizované pomocí programu „A3 Kontroler“, díky kterému je možné nastavit dodaný výkon výboje, ať už v kontinuálním nebo pulzním režimu. Vzorky plošných křemíkových substrátů se upevňují do speciálních držáků, tzv. lodiček, které jsou taktéž vyrobeny z mědi typu OFHC (Obr. 26). Tyto lodičky se následně zasouvají magnetickým manipulátorem do otočné pracovní elektrody uprostřed komory z load-locku (oddělovací pomocná komora), který se taktéž udržuje pod vakuem. Pracovní elektroda je zkonstruována pro simultánní deposici šesti vzorků. Nad pracovní elektrodou je otočná clonka, pomocí které je možné zaclonit všechny vzorky, a to z důvodu ustálení plazmatu před počátkem deposice, aniž by rostla na substrátu tenká vrstva. Po ustálení plazmatu a odclonění jsou již vzorky vystaveny výboji s požadovanými podmínkami.



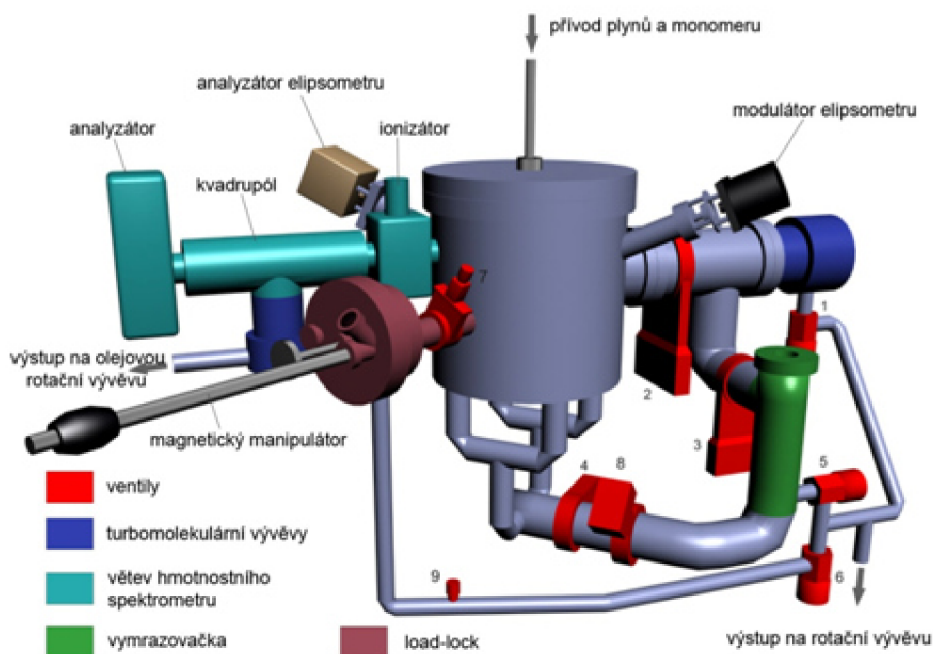
Obr. 27: Schematické uspořádání vysokovakuové aparatury A3 [129].

Tuto depoziční aparaturu je možné ovládat z části nejen manuálně, což platí pro ovládání pneumatických ventilů (VAT), ale i pomocí již zmíněného ovládacího softwaru „A3 Kontroler“. S jeho pomocí je možné řídit celou aparaturu, jako je ovládání a regulace vakuových ventilů, které jsou pneumaticky řízené. Jejich rozmístění je patrné z Obr. 28, kde se nachází model celé aparatury. Dále tento program slouží k nastavování požadovaných hodnot průtoků plynů, výkonu generátoru přiváděného mezi elektrody, nebo například teplot chlazení monomeru či aparatury při vypékání. V neposlední řadě také slouží ke sledování hodnot procesních tlaků, které jsou měřeny v několika částech aparatury.

Pro měření rychlosti růstu tenkých vrstev během procesu v reálném čase nebo až finální tloušťky vrstev je na této aparatuře nainstalován in-situ fázově modulovaný spektroskopický elipsometr UVISEL od firmy HORIBA Jobin Yvon, který obsahuje dvě hlavní části, a to modulátor a analyzátor. Pomocí tohoto elipsometru je možné zjišťovat také šířku zakázaného pásu nebo optické parametry připravených vrstev, jako je například koeficient absorpce nebo index lomu. Systém in-situ má hlavní výhodu v tom, že měření optických vlastností a tloušťky tenké vrstvy je možné provést, aniž by byl vzorek vytažen z vakua, respektive z reakční komory, a tudíž je možné připravit i vrstevnaté struktury, kde bude každá vrstva změřena jednotlivě bez ovlivnění vzorku vzdušnou vlhkostí či nečistotami z atmosféry (v případě měření ex-situ).

Dále je k reakční komoře připojena větev hmotnostního spektrometru, jejíž součástí je vakuový systém dodaný firmou Pfeiffer Vacuum, který je tvořen turbomolekulární vývěvou TMU 261 P a opět šnekovou pumpou typu TriScroll 300 (Varian), která zabezpečuje primární vakuum. Jedná se o druhou diferenciálně čerpanou část na této aparatuře dosahující vysokého vakua s hodnotami tlaku v řádu 10^{-8} Pa. Tato úroveň vakua tvoří tlakový spád, což umožňuje kontinuální nasávání plynného vzorku z reakční komory do větve hmotnostního spektrometru. Hlavní částí je samotný hmotnostní spektrometr HAL 511/3F od firmy Hiden Analytical, kde dochází k ionizaci a detekci iontů. Pomocí hmotnostní spektrometrie je možné sledovat fragmentaci molekul použitého monomeru způsobenou výbojem. Dále lze využít hmotnostní

spektrometr při kontrole složení remanentního plynu v komoře, sledování čistoty a složení přiváděných médií nebo detekci netěsností depozičního systému. Model depoziční aparatury se zobrazením spektroskopického elipsometru UVISEL a hmotnostního spektrometru Hiden je uveden na Obr. 28, aparatura samotná je pak zobrazena dále (Příloha č. 3).



Obr. 28: Vizualizace aparatury s jednotlivými částmi spolu se spektroskopickým elipsometrem a hmotnostním spektrem [129].

3.2.2 Příprava vzorků v aparatuře A3

Nejprve se substráty Si waferu upevní do lodiček a ty jsou vloženy do zavzdušněné load-lock komory, která je následně vyčerpána na tlak 1–3 Pa. Po zasunutí lodiček pomocí magnetického manipulátoru z evakuované load-lock komory do spodní otočné elektrody v reakční komoře je nutné vyčerpání aparatury pomocí čerpacího systému na základní tlak, který dosahuje hodnot mezi $1 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Následuje kontrola čistoty vakua pomocí hmotnostní spektrometrie. Poté jsou změřeny vlastnosti čistého substrátu pomocí in-situ spektroskopického elipsometru za účelem zjištění tloušťky nativní vrstvy oxidu křemičitého. Předúprava povrchu substrátu je realizována zpravidla pomocí doutnavého výboje čistého argonu. Typické pracovní podmínky tohoto procesu jsou v případě celkového tlaku v reaktorové komoře 5,7 Pa, při konstantním průtoku pracovního média 10 sccm a dodaném elektrickém výkonu 5 W. Hlavní účel předúpravy nespočívá pouze v očištění povrchu substrátu od případných organických reziduí, ale také v částečné aktivaci povrchu křemíku, což vede ke snadnější tvorbě prvních vrstev depositu vzniklých z fragmentů monomeru. Ve speciálních případech byl v této práci měněn nejen dodávaný výkon, ale i argon byl nahrazen kyslíkem, avšak při zachování ostatních parametrů. Po uplynutí času předúpravy je zastaven výboj a průtok plynu. Komora je v následujících 10 minutách vyčerpána opět na základní tlak. Proces přípravy tenké vrstvy pokračuje nastavením požadovaných procesních parametrů, tedy především průtoků pracovních plynů (prekurzoru, popřípadě argonu či kyslíku), nastavením požadované čerpací rychlosti (tím přímo i nastavením výchozího tlaku,

standardně 2,7 Pa) a výkonu RF generátoru a zapálením výboje. V průběhu několika prvních vteřin depozice je korigován odražený výkon (výkon nedodaný činně do reaktoru) změnou nastavení přizpůsobovacího členu. Po ustálení plazmového výboje je clonka odstraněna a začíná samotná depozice tenké vrstvy. V průběhu depozice je možné kontrolovat růst tenké vrstvy pomocí spektroskopické elipsometrie a pomocí hmotnostní spektrometrie pak fragmentaci plynů. Cílová tloušťka deponované vrstvy může být také regulována pouze depozičním časem. Skutečná depoziční rychlost je pak ověřena až na finálním vzorku.

Většina vzorků připravených v rámci této práce byla deponována v pulzním režimu výboje. V tomto případě je rozhodující veličinou efektivní výkon dodávaný výboji. Efektivní výkon je pak definován vztahem:

$$P_{cf} = P_{celkový} \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}, \quad (58)$$

kde $P_{celkový}$ je celkový dodaný výkon, t_{on} je doba jednoho pulzu, během kterého je dodáván výkon, a t_{off} je doba mezi dvěma pulzy, kdy výkon dodáván není. Nejkratší možná doba jednoho pulzu je 0,01 ms, nejvyšší pak 990 ms. Hodnoty t_{on} a t_{off} určují periodu T , která je jejich součtem, a taktěž frekvenci f , která je rovna převrácené hodnotě periody (rozsah hodnot je 1 Hz až 30 kHz). Zlomek v rovnici (58) je také označován, jako střída S . Vzorky byly rovněž připravovány v kontinuálním režimu výboje, kdy je výkon dodáván plazmatu nepřetržitě, a tedy rozhodující je pouze hodnota $P_{celkový}$. Pomocí Kontroléru A3 je také možné plynule měnit výkon dodaný do výboje plazmatu i během depozice vrstvy, a tím se naskýtá možnost lineárního přechodu při depozici mezi hranicemi více materiálů. Po skončení depozice se po dobu jedné hodiny nechá proudit aparaturou argon (10 sccm) za účelem ustálení jako ochranná atmosféra z důvodu vyhasinání radikálů. Závěrem jsou vzorky změřeny opět pomocí spektroskopické elipsometrie, kdy jsou získány informace o tloušťce vrstvy a optických parametrech, a to porovnáním experimentálních a simulovaných dat na základě modelu struktury měřeného vzorku a vhodné parametrizace materiálu. Připravené vzorky vrstev jsou pak ponechány do dalšího dne v reakční komoře, aby nedocházelo k nežádoucí modifikaci těchto vrstev při kontaktu reaktivních radikálů se vzduchem. Poté jsou vzorky pouze vyjmuty z aparatury pomocí load-lock komory a připraveny pro další analýzy, jako je například vrypová zkouška, nanoindentace, AFM, FTIR a další.

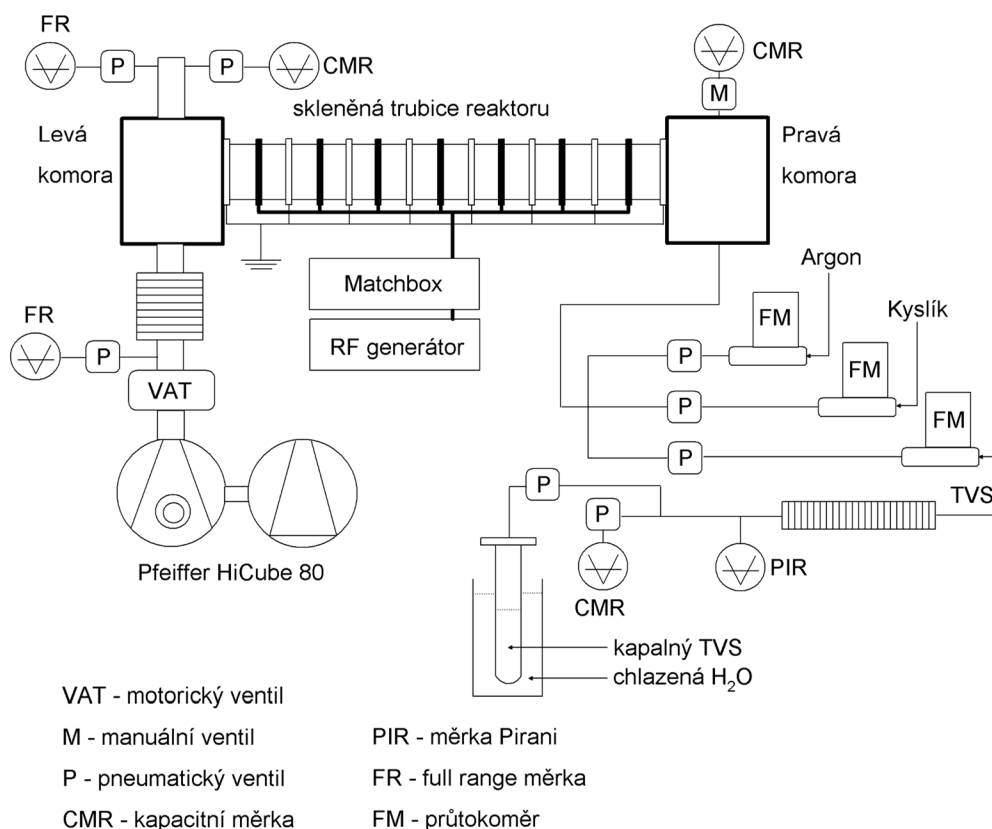
3.2.3 Depoziční systém A4

Druhým depozičním systémem, který sloužil pro přípravu tenkých vrstev pomocí PECVD s kapacitně vázaným plazmatem, je vysokovauková aparatura A4. Její schematické uspořádání je na Obr. 29, samotná aparatura je pak zobrazena dále (Příloha č. 4). Tato aparatura slouží pro deponování tenkých vrstev jak na plošné substráty, tak především na dlouhé svazky vláken, a to za pomoci skleněných lodiček (plošné substráty) nebo skleněné růžice (svazky vláken). V tomto případě se jedná se o tzv. vsázkový reaktor („batch“), kdy je nutné celý systém odstavit po každé depozici, vyjmout vzorky a vložit nové. Touto konstrukcí je tedy aparatura mezistupněm mezi základním výzkumem a přípravou tenkých vrstev na skleněná vlákna pomocí poloprovozní kontinuální aparatury, jako je například „roll-to-roll“ PECVD reaktor [47].

Čerpací systém (HiCube 80 Eco od firmy Pfeiffer Vacuum) je v tomto případě tvořen membránovou vývěvou Pfeiffer MVP 015 s čerpací rychlostí $12\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ zajišťující primární vakuum. Touto vývěvou je možné dosáhnout hodnoty tlaku až 350 Pa. Vysoké vakuum je pak dosaženo pomocí turbomolekulární vývěvy Pfeiffer HiPace 80 s čerpací rychlostí $66\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, která pracuje v rozsahu tlaků 2200 Pa až 10^{-5} Pa, přičemž základní tlak je přibližně $5\cdot 10^{-4}$ Pa. Procesní tlak pro samotné depozice se pohybuje v rozsahu tlaků od 10^0 do 10^1 Pa.

V případě této aparatury se jedná o tubulární reaktor, který je vhodný právě pro povrchové úpravy vláken z důvodu axiální homogenity plazmatu. Reaktorová trubice o vnitřním průměru 40 mm vyrobená z pyrexového skla je dlouhá 1 m, přičemž tuto trubici obepíná sedm tzv. živých elektrod, které přivádějí napětí do výboje, a šest uzemněných elektrod spolu se dvěma clonami na koncích skleněné trubice, které jsou také uzemněné. Tyto clony pak zabraňují plazmatu pronikat do bočních komor aparatury. Radiofrekvenční výboj je přiváděn na elektrody pomocí generátoru Ceasar 1310 (Dressler Advanced Energy) o nominálním výkonu 1 000 W. Stejně jako u předchozí aparatury, tak i v tomto případě je možné používat jak kontinuální, tak i pulzní režim výboje. Pomocí přizpůsobovacího členu umístěného mezi generátorem a elektrodami je pak eliminován odražený výkon. V případě aparatury A4 je však ovládání manuální. Ostatní součásti vlastní aparatury jsou vyrobeny opět z nerezové oceli a jsou spojeny buď vakuovými měděnými těsněními nebo „o-kroužky“, stejně jako u aparatury A3.

Aparatura A4 je vybavena řadou pneumatických ventilů (VAT a Pfeiffer), které slouží pro ovládání čerpací soustavy, nastavení průtoku plynů komorou či umožňují po jejich otevření měřit hodnoty tlaků pomocí měrek.



Obr. 29: Schematické uspořádání aparatury A4 [130].

3.2.4 Příprava vzorků v aparatuře A4

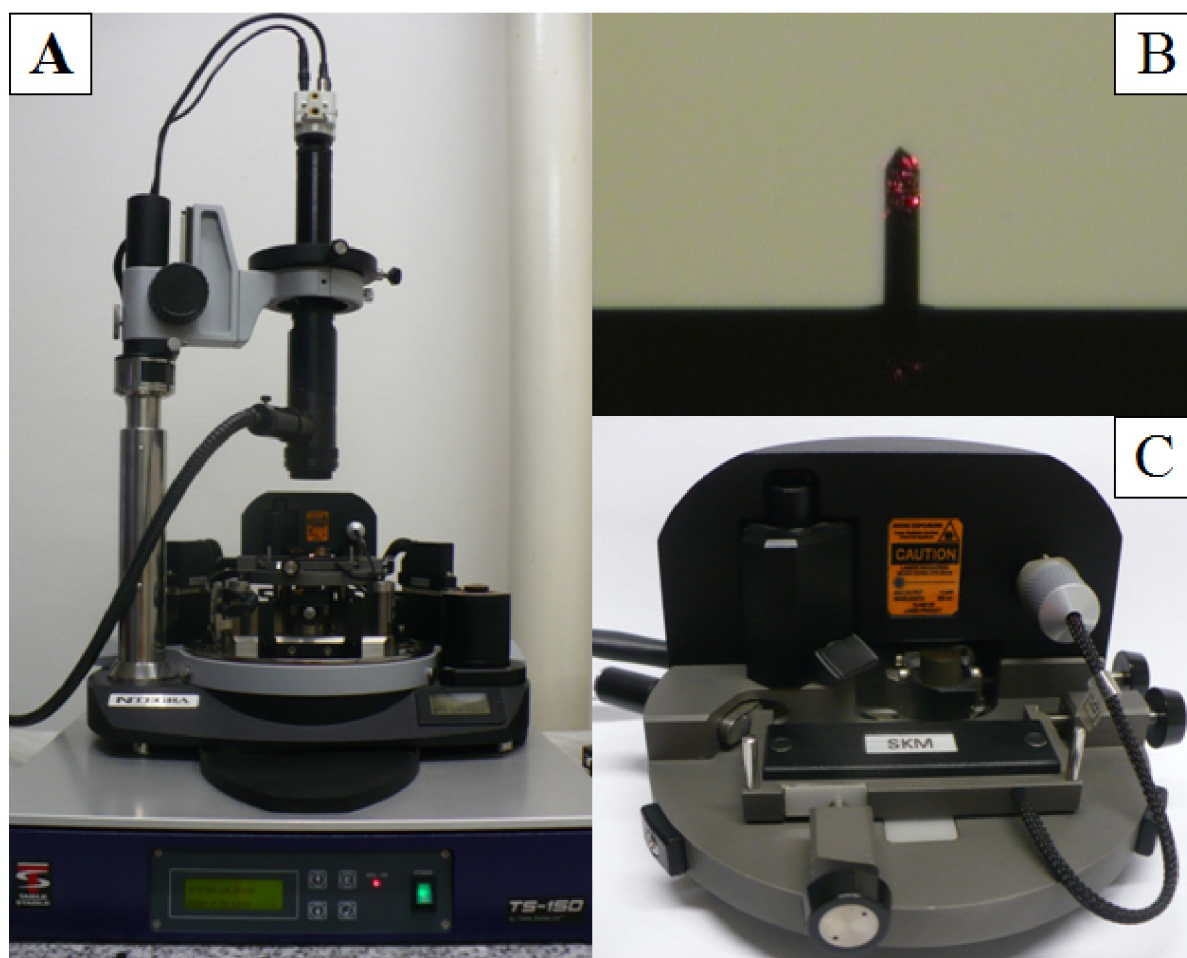
V závislosti na požadavcích experimentu jsou do skleněné reaktorové trubice založeny skleněné lodičky s křemíkovým substrátem nebo skleněná růžice s namotanými svazky skleněných vláken. Následuje vyčerpání aparatury čerpacím systémem na základní tlak, který je roven alespoň hodnotě $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Dále je pak reakční komora zapuštěna 10 sccm argonu a upravena pozice hlavního pneumatického škrtícího ventilu, přičemž výsledný tlak je roven hodnotě 5,7 Pa. Poté je uzavřen přívod argonu a komora je zapuštěna kyslíkem (10 sccm). Předúprava povrchu substrátů/vláken je pak realizována zpravidla pomocí doutnavého výboje kyslíku, kdy nastavenému průtoku plynu 10 sccm odpovídá tlak 5,3 Pa, dodaný elektrický výkon je zpravidla 30 W pro plošné substráty, pro svazky vláken 100 W. Doba předúpravy se pak také liší, pro plošné substráty je to 10 min a pro svazky vláken 30 min. Předúprava je ukončena vypnutím výboje a průtoku kyslíku. Před vlastní depozicí je odpuštěn prekurzor tetravinylsilan na tlak par odpovídající přibližně 1 kPa a uzavřen jeho přívod. Samotná depozice tenkých vrstev je započata nastavením průtoků reaktivních plynů (monomer TVS, popřípadě i kyslík) a následuje zapouštění komory těmito plyny. Po zapálení výboje o požadovaném výkonu a jeho vyladění, nastavení minimální hodnoty odraženého výkonu, dochází k růstu tenké vrstvy o požadovaných vlastnostech. Tloušťka vrstvy je v tomto případě také regulována pomocí depozičního času, kdy výsledná tloušťka je změřena ex-situ zpravidla pomocí profilometrie. Na konci depozice je vypnut výboj i přívod plynů. Depoziční komora je poté zapuštěna argonem (10 sccm) po dobu jedné hodiny za účelem vyhasnutí radikálů. Nadeponovaný vzorek je v aparatuře ponechán do druhého dne a poté je dále analyzován či zpracován.

3.3 Mikroskopie atomárních sil

Veškerá měření prováděná pomocí metody mikroskopie atomárních sil byla uskutečněna na přístroji NTEGRA Prima/Aura od firmy NT-MDT (Zelenograd) s ovládací elektronikou a řídicím počítačem se softwarem Nova P8. Přístroj NTEGRA Prima/Aura je skenovací sondový mikroskop vybavený kamerou s optickým mikroskopem (Obr. 30 A), který slouží pro kontrolu povrchů vzorků, předběžné vybrání skenovaného místa a také k nastavení laserové stopy na konec raménka s hrotem (Obr. 30 B). Skenovací sondový mikroskop může měřit v různých módech, a to díky rozšířenému příslušenství a konfiguraci. V této práci bylo využito metody AFM, pomocí které byla sledována morfologie vzorků. Nespornou výhodou AFM je možnost měřit nejen vodivé, ale i nevodivé vzorky. Příslušenství mikroskopu obsahuje taktéž vybavení na měření morfologie povrchů vodivých vzorků pomocí skenovací tunelovací mikroskopie, avšak tento mód nebyl použit. Mezi další možné módy patří například mikroskopie elektrických nebo magnetických sil (EFM a MFM), měření Kelvinovou sondou či kapacitní měření [131].

Z důvodu eliminace nepříznivých šumů a vibrací šířících se po zemi, které narušují průběh a zkreslují měření, je celé tělo mikroskopu NTEGRA umístěno na tlumícím stolku TS-150 dodaném firmou Table Stable, který po spuštění před samostatným měřením aktivně tlumí vibrace o frekvenci 0,7 Hz – 1 kHz. Jako pasivní izolace tlumící vyšší frekvence (nad 1 kHz) je použit žulový blok, který je pod celým systémem tvořeného mikroskopem a tlumícím stolkem. Přístroj lze také odstínit od okolních vlivů šířících se vzduchem, jako je průvan či

zvuk, pomocí ocelového krytu, který se nasazuje na základní jednotku mikroskopu [131]. Tento kryt je také možné využít pro použití vakua (tlak v desetinách Pascalů) či pro zapouštění měřicího prostoru plyny, jako je například vodní pára, argon či dusík.



Obr. 30: A – Základní jednotka mikroskopu NTEGRA Prima/Aura s optickým mikroskopem na antivibračním stolku a žulovém bloku.

B – Záběr z videokamery optického mikroskopu na raménko s laserovou stopou na konci.

C – Univerzální skenovací hlava použitá pro měření mikroskopie atomárních sil.

Skenování je možné provádět ve dvou základních provedeních, a to buď skenovací hlavou, nebo pomocí vzorkového podstavce, tzv. skenováním vzorkem, které bylo použito v této práci. Při skenování vzorkem je hrot upevněn v univerzální skenovací hlavě (Obr. 30 C), přičemž hrot se nepohybuje, ale pohybuje se vzorek pomocí stolku se skenerem. Tento způsob skenování je vhodnější pro menší vzorky s hmotností do 100 g [131].

Vzorek nalepený na ocelové podložce se umísťuje na magnetický podstavec stolku. Funkčním jádrem stolku je kovové pouzdro s piezokeramickým skenerem. Používaný skener byl vybaven nízkošumovými kapacitními senzory ve všech třech osách (x , y a z), díky kterým přístroj během skenování snímá jemné pohyby skeneru a vyhodnocuje je za účelem potlačení nežádoucích projevů piezokeramiky, jako je například nelinearita. Celým stolkem, a tedy i vzorkem, lze manipulovat ve všech třech osách pomocí dvou na sebe kolmých

mikrometrických šroubů (osy x , y) a dále šroubem pro pohyb v ose z pro manuální přiblížení vzorku k hrotu upevněného v měřicí hlavě.

Získané topografické mapy předložené v této práci byly měřeny v semikontaktním módu, pomocí ramének s hrotem typu NSG-03 (NT-MDT), jejichž tuhost je $0,35\text{--}6,06\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, rezonanční frekvence mezi $47\text{--}150\text{ kHz}$ a poloměr hrotu je menší než 10 nm (typicky 6 nm). Délka raménka je $135 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$, šířka $30 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ a tloušťka $1,5 \pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$. Hrot je umístěn na volném konci raménka vycházejícího z rigidní základny, které se říká čip, jehož rozměry jsou $3,4 \times 1,6 \times 0,3\text{ mm}^3$. Tento čip je vyroben z monokrystalu křemíku N-typu dopovaného antimonem pomocí litografie. Na jeho vrchní straně (hrot je zespodu), je povlak ze zlata, který zajišťuje lepší odrazivost laserového paprsku [132].

Po umístění vzorku na stolek, připojení univerzální měřicí hlavy k řídicí elektronice a umístění této hlavy na základní jednotku mikroskopu (Obr. 33) pomocí tří nožiček následuje zapnutí ovládacího softwaru Nova P8 a řídicí elektroniky. Následně je nutné nastavit laserový paprsek tak, aby směřoval na střední část volného konce raménka (Obr. 30 B). Paprsek je nastaven pomocí pohybu jednotky s upevněným raménkem s hrotem pomocí otočných šroubů tak, aby jeho stopa dopadala do středu detektoru – fotodiody rozdělené na čtyři kvadranty.

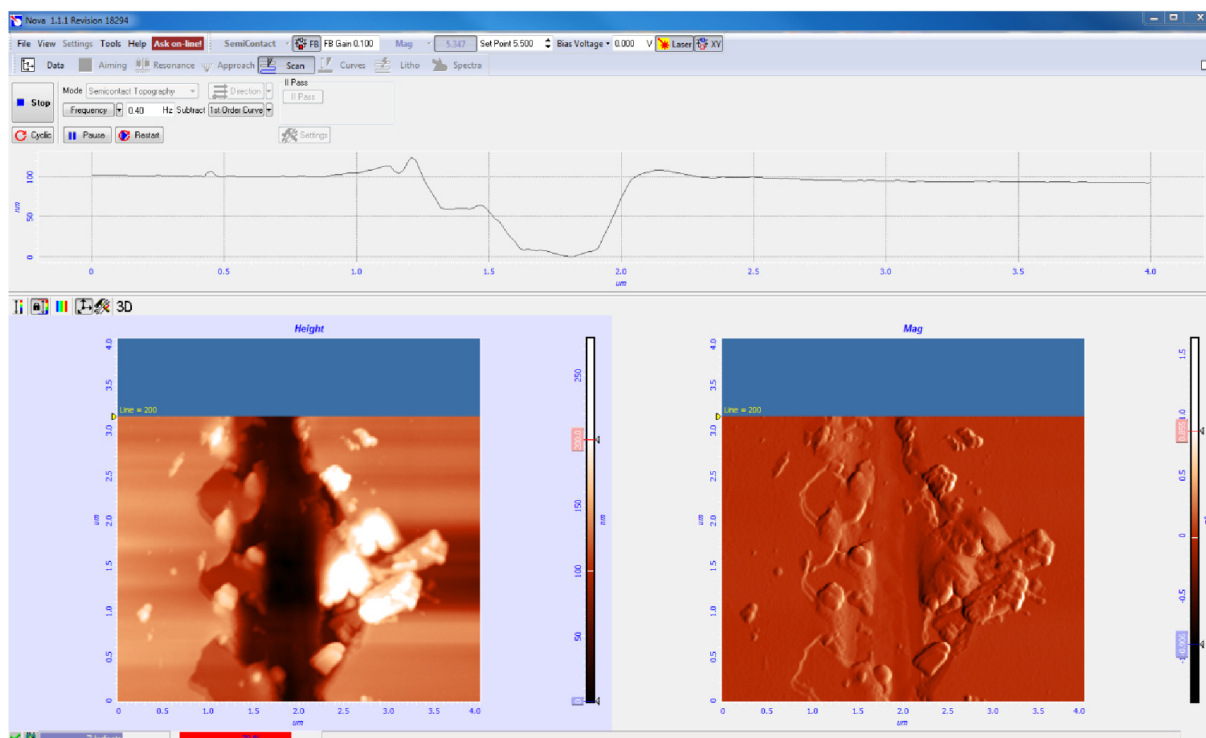
Pomocí optického mikroskopu byla vybrána vhodná oblast ke skenování, například místa s vrypem, a za použití ovládacího programu bylo provedeno přiblížení hrotu k povrchu vzorku. Poté byly v programu Nova P8 nastaveny požadované parametry pro skenování, které bylo prováděno v semikontaktním módu. Mezi nastavované parametry patří velikost skenované plochy (maximální plocha je $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}^2$), frekvence skenování, přítlak hrotu na povrch vzorku (SetPoint) a parametr FB Gain, což je síla zpětné vazby. Taktéž je možné nastavit bodové rozlišení obrázků, přičemž nejčastěji používané hodnoty jsou 256×256 , maximální možné rozlišení tohoto přístroje je pak 1024×1024 bodů. Následovalo vlastní skenování, nejčastěji v horizontálním směru.

Pomocí metody AFM byly získány topografické snímky (označeny Height) a také amplitudový snímek (signál Mag), který je výsledkem měření proudového signálu v jednotkách nA. Jedná se o proud, který je potřebný pro vyrovnání konstantní amplitudy kmitání raménka. Ke změně amplitudy kmitání dochází právě při překonávání nerovností vzorku, tudíž amplitudový snímek je doplňkový k topografickému snímku a zvýrazňuje obrysy útvarů na povrchu.

Snímek povrchové topografie i amplitudy v průběhu skenování je zobrazen v programu Nova P8 na Obr. 31. Získané snímky byly dále upravovány v programu Nova, který obsahuje obrázkový editor k vyhodnocování a úpravě získaných snímků. Mezi nejdůležitější úpravy patří odstranění sklonu daného povrchu, k čemu slouží několik algoritmů. V této práci bylo nejvíce použito proložení po jednotlivých řádcích, kdy je každý z řádků získaného obrázku aproximován polynomem, a to buď druhého, nebo čtvrtého stupně. Tento polynom je určen pro každý řádek a odečten od původních dat, takto je získán výsledný řádek nezatižený vlivem sklonu. Je taktéž možno použít odečtení celé roviny [133].

Některé snímky byly dále zpracovávány za účelem získání profilů jednotlivých řádků, nebo k výpočtu drsnosti povrchu (RMS drsnost) taktéž v programu Nova, je však také možné použít filtry pro odstranění šumu, provádět analýzu zrn atd.

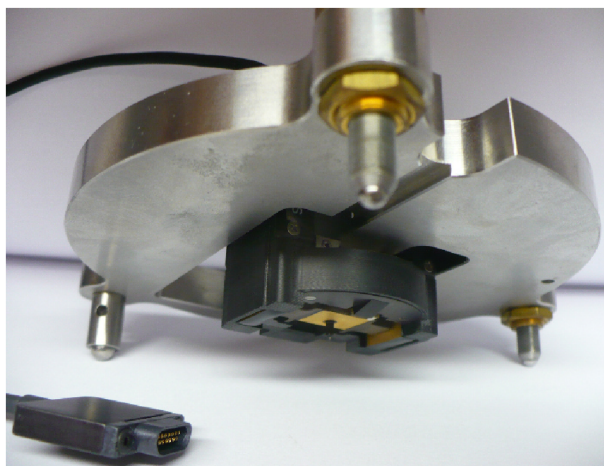
Část topografických map byla následně také zpracována pomocí softwaru Gwyddion za účelem získání autokorelační funkce a výškové korelační funkce pro stanovení hodnot autokorelační délky.



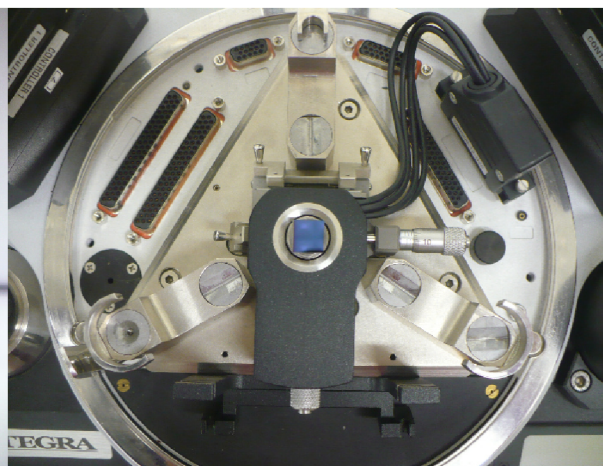
Obr. 31: Rozhraní softwaru Nova během skenování detailu provedeného vrypu se zobrazením výškového a amplitudového snímku spolu s aktuálně skenovaným profilem.

3.4 Nanoindentace

Jedná se o analytickou metodu, pomocí které je možné získat informace o lokálních mechanických vlastnostech, jako jsou modul pružnosti a tvrdost. Měření nanoindentace bylo prováděno na skenovacím sondovém mikroskopu NTEGRA Prima/Aura v kombinaci se speciální nanoindentační hlavou TriboScope TS-75 (Obr. 32) od americké firmy Hysitron Inc. z Minneapolisu v Minnesotě. Tato kombinace je možná z toho důvodu, protože základna mikroskopu (Obr. 33) je vyrobena z masivního titanu v kombinaci se safírem, což zaručuje dostatečnou mechanickou tuhost konstrukce a také teplotní stabilitu či korozivzdornost. Tím je možné dosáhnout maximální citlivosti a spolehlivosti měření [66,131].

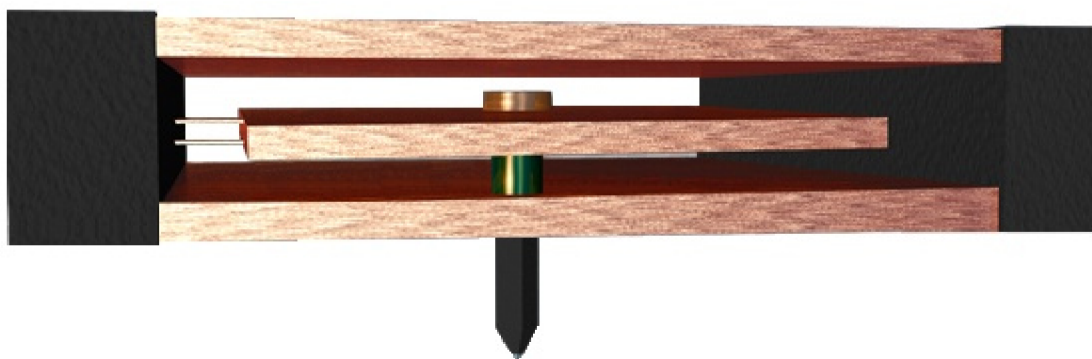


Obr. 32: Indentační hlava TriboScope TS-75 s hrotem.



Obr. 33: Detailní pohled na základní jednotku SPM mikroskopu NTEGRA.

Nanoindentační hlava je připojena na vlastní elektroniku se zpětnovazebným systémem připojeným k řídicímu počítači s obslužným softwarem TriboScan 8.0, který je plně zkoordinován nejen s ovládacím programem Nova skenovacího sondového mikroskopu, ale i jeho obslužnou elektronikou. Hlavní součástí měřicí hlavy je citlivý kapacitní 2D převodník („*transducer*“). Ten se skládá ze tří vodorovných rovnoběžných destiček, které slouží jako elektrody. Díky tomuto patentovanému systému je možné pohybovat nosníkem s hrotem (Obr. 34) a zároveň zajistit nejen extrémně vysokou citlivost s nízkým šumem, ale i dlouhodobou stabilitu, dynamický rozsah a lineární výstupní signál snímané síly nebo posuvu hrotu. Protože vlastní nosník je upevněn uprostřed vnitřní desky, která je zavěšena na pružinách, je možné pohybovat indentačním hrotem v ose z při indentačních měřeních, kdy hrot proniká kolmo do měřeného materiálu, a v ose x , což umožňuje posun podél povrchu vzorku. Toho se využívá při provádění vrypových zkoušek současně s pohybem hrotu v ose z . Maximální zatížení, které je možné vyvinout díky tomuto převodníku, je rovno 10,95 mN, maximální použitelné zatížení pro nanoindentaci a vrypové zkoušky je však 10 mN [134].



Obr. 34: Schéma 2 D převodníku měřicí hlavy TriboScope TS-75.

Tato indentační hlava je zkonstruována jako vyměnitelná hlava pro skenovací sondové mikroskopy a využívá schopnosti in-situ zobrazování SPM za použití skenování piezokeramickým skenerem [134]. Z toho plyne, že orientační skenování povrchů vzorků (nejčastěji na ploše $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) je prováděno pomocí indentačního hrotu. Tímto způsobem

je získán topografický snímek a následně je možné vybrat vhodné místo pro provedení indentů nebo vrypů, jeho rozlišení je však podstatně nižší než u AFM v důsledku vyššího poloměru zakřivení hrotu.

Pro měření nanoindentace byl použit diamantový hrot Berkovich (Obr. 13), jehož poloměr zakřivení byl 50 nm. Jedná se o hrot ve tvaru trojbokého jehlanu, kdy velikost vnějších úhlů mezi stěnami je 142,35°.

Po instalaci hrotu je nutné provést kalibraci poddajnosti rámu („*machine compliance*“). Tato kalibrace spočívá v provedení indentů se zatížením v rozsahu mezi 5,0 a 10,0 mN do taveného křemene (hutně slinutého; „*fused quartz*“) s redukováným modulem pružnosti 69,6 Pa a tvrdostí 9,25 GPa. Pro celkovou měřenou poddajnost C_t platí, že je rovna součtu kontaktní poddajnosti C_s a poddajnosti rámu C_f . Celková poddajnost je definována vztahem

$$C_t = \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{H}}{2} \frac{1}{E_r \sqrt{P_{\max}}} + C_f . \quad (59)$$

Za předpokladu, že redukováný modul pružnosti (E_r) a tvrdost (H) jsou konstantní v kontaktních hloubkách vyšších, než je jedna třetina poloměru hrotu Berkovich a netvoří se trhliny, je pak možné vynést do grafu ze získaných hodnot měřené série indentačních křivek závislost převrácené hodnoty tuhosti (odpovídá poddajnosti) na převrácené hodnotě odmocniny z maximálního zatížení. Tímto postupem je získána přímka, jejíž úsek odpovídá poddajnosti rámu v jednotkách $\mu\text{m} \cdot \text{mN}^{-1}$ [134,135].

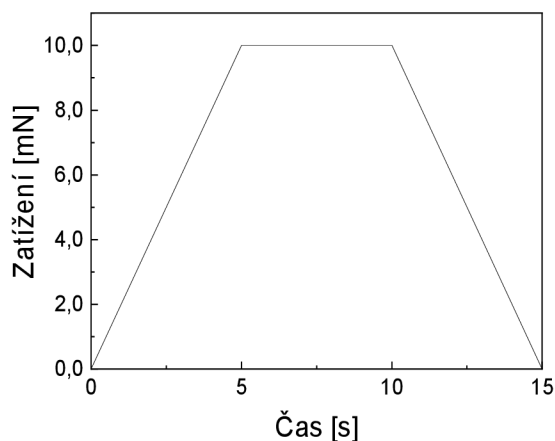
Po provedení předchozí kalibrace je nutné dále provést kalibraci kontaktní plochy hrotu („*tip area function*“), a to v celém rozsahu normálového zatížení od 100 μN do 10 mN. Na základě těchto měření dojde ke zjištění konstant C_0 , C_1 , C_2 a popřípadě i dalších v rovnici (8) pro závislost kontaktní plochy hrotu na kontaktní hloubce indentu, konstanta C_0 je rovna 24,5 a i iteračně zjištěná hodnota by se jí měla co nejvíce blížit. Výsledný polynom se získanými konstantami popisuje přesněji aktuální plochu používaného hrotu [134].

Před samotným měřením je potřeba provést kalibraci převodníku v ose z v programu TriboScan, a to provedením indentu ve vzduchu. Touto kalibrací dochází ke změně konstant, konkrétně elektrostatické síly a velikosti mezery mezi centrální deskou a vnější deskou převodníku, které se mění v důsledku změn teplot a vlhkosti okolního prostředí.

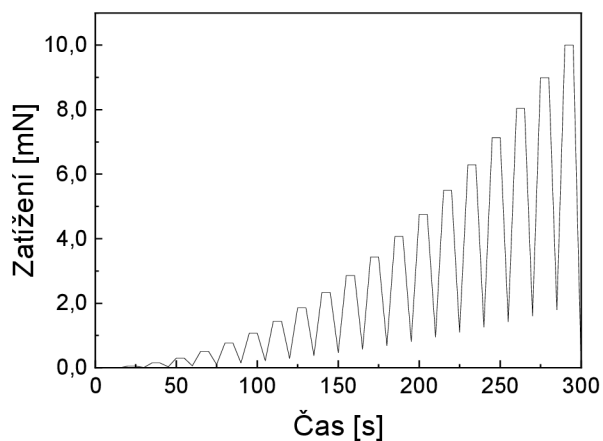
Po orientačním přeskenování povrchu byl hrot přesunut do místa provedení indentu a v programu TriboScan bylo dále zadáno nastavení dané zátěžové funkce a hodnota maximální aplikované normálové síly lišící se u jednotlivých vzorků, poté byly zaznamenávány veškeré údaje o měření. Pro kalibrační měření (poddajnosti rámu a kontaktní plochy hrotu) byla používána tzv. kvazistatická měření (Obr. 35), kdy se jedná o zátěžovou funkci s postupným zatěžováním po dobu 5 s do maximální síly, poté zůstal hrot při tomto zatížení 5 s („ *dwell time*“) a následovalo postupné odtížení, které trvalo taktéž 5 s.

Při měření mechanických vlastností tenkých vrstev s přibližnou tloušťkou 1 μm byla využita cyklická nanoindentace (Obr. 36), která poskytuje závislost modulu pružnosti a tvrdosti na kontaktní hloubce, tzv. hloubkový profil. Nedošlo zde k úplnému odtížení jako v případě jednoduché indentace, ale pouze do 80 % maximálního zatížení jednotlivých indentů, poté následovalo další zatížení. Zátěžová funkce byla použita s 20 cykly, každý trval 15 s jako v případě kvazistatického měření. Strmost nárůstu stropních sil dílčích indentů je řízena parametrem, který udává stupeň exponenciální křivky, kterou je možné proložit stropní

síly jednotlivých indentů zátěžové funkce, v tomto případě se tento parametr rovnal dvěma. Analýza dat probíhá taktéž v obslužném programu, kdy horní počáteční část odtěžovací křivky ať už u kvazistatického, nebo cyklického měření je podrobena analýze metodou Olivera a Pharra (kapitola 2.4.2). Pomocí analýzy je možné také získat i další informace, jako je tuhost nebo kontaktní plocha. Dalšími výpočty je pak také možné stanovit parametr elastického obnovení (index plasticity) viz kapitola 2.4.3.



Obr. 35: Zátěžová funkce kvazistatické nanoindentace.



Obr. 36: Zátěžová funkce cyklické nanoindentace.

3.5 Analýza vnitřního pnutí

Vnitřní pnutí bylo měřeno na vrstvách deponovaných na křemíková raménka NSG-03 (NT-MDT) a skleněné kruhové substráty (Menzel Gläser). Detailní rozměry použitých substrátů a jejich mechanické vlastnosti použité pro výpočet vnitřního pnutí jsou zobrazeny v tabulce (Tab. 4).

Tab. 4: Rozměry a mechanické vlastnosti substrátů použitých pro stanovení vnitřního pnutí.

Substrát	Délka L (μm)	Šířka (μm)	Tloušťka d_s (μm)	Modul pružnosti E (GPa)	Poissonův poměr ν
Křemíkové raménko	135 ± 5	30 ± 5	$1,5 \pm 0,5$	169^* [136]	$0,28$ [136]
Skleněný kruhový substrát	$\varnothing 10 \text{ mm}$	$\varnothing 10 \text{ mm}$	80–120	70^* [137]	$0,23$ [137]

* experimentálně potvrzené hodnoty pomocí nanoindentace

Měření průhybu křemíkových ramének bylo prováděno pomocí elektronového mikroskopu Lyra (Tescan) či Mira (Tescan) na pracovišti Ceitec VUT v Brně, respektive FEKT VUT v Brně.

Měření prohnutí kruhových skleněných substrátů bylo měřeno na pracovišti ÚFI FSI VUT v Brně pomocí optického profilometru MicroProf FRT vybaveným optickým senzorem CHR 150 N (Fries Research & Technology GmbH, Německo), který využívá zmíněnou metodu chromatické aberace (kapitola 2.5.1). Přístroj je uzpůsoben jak pro měření jednotlivých profilů studovaných povrchů, tak i pro zobrazování 3 D topografických map povrchů. Vertikální rozlišení tohoto přístroje je 3 nm, horizontální pak 2 μm [97].

Substráty byly proměřeny před samotnou depozicí a následně po ní s nadeponovanou vrstvou za účelem zjištění jejich poloměru zakřivení. Jednotlivé rozměry substrátů, které jsou v tabulce (Tab. 4), jsou dané výrobcem. Další zjištěné unikátní hodnoty pro daný vzorek pak spolu s dalšími parametry (viz Tab. 4), ať už se jedná o tabelované či experimentálně ověřené hodnoty, byly použity pro výpočet vnitřního pnutí. V případě skleněných substrátů byla měřena hodnota poloměru zakřivení ve dvou na sebe kolmých směrech a výsledné hodnoty vnitřního pnutí následně zprůměrovány. Měření byla provedena na čtyřech až pěti skleněných substrátech, v případě ramének pak na jednom či dvou. V případě měření na jednom raménku byla tedy směrodatná odchylka stanovena na 15 % výsledné hodnoty vnitřního pnutí, což se týká tloušťkové série.

3.6 Vrypová zkouška

Měření vrypových zkoušek bylo rovněž prováděno na mikroskopu NTEGRA Prima/Aura v kombinaci se speciální hlavou TriboScope TS-75 (Obr. 32), která je zabudovatelná právě na skenovací sondový mikroskop. Bližší princip fungování této hlavy byl popsán v předchozí kapitole 3.4 Nanoindentace. Tato hlava byla použita pro orientační přeskenování povrchů vzorků jak před vlastním provedením vrypu, tak i po něm. Detailnější topografické mapy vrypů byly získány pomocí mikroskopie atomárních sil, o které bylo blíže pojednáno v samostatné kapitole 3.3 Mikroskopie atomárních sil.

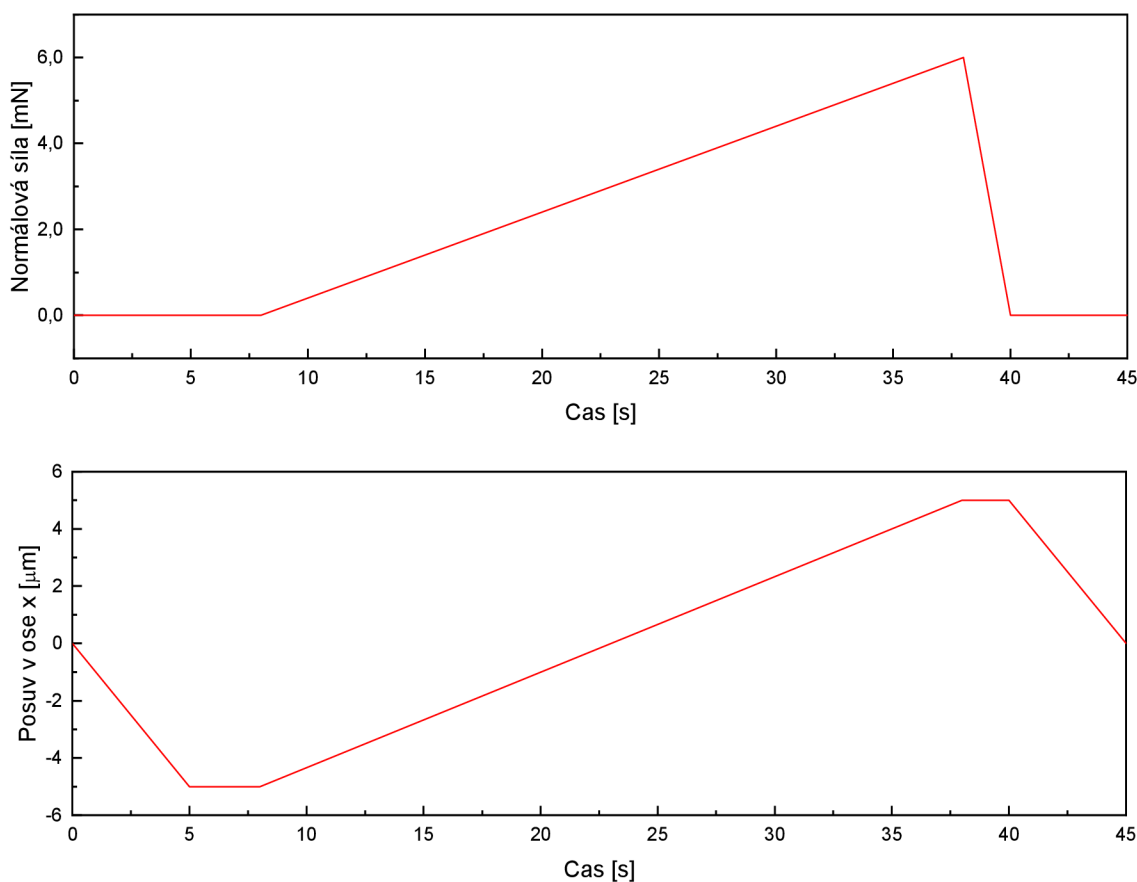
Vzorky vrstev o tloušťce přibližně 0,1 μm nalepené na ocelové podložce byly opět umístěny na magnetický podstavec skeneru s kapacitními senzory. Následně byla umístěna speciální indentační hlava Hysitron na základní jednotku SPM mikroskopu prostřednictvím tří nožiček a zapojena k řídicí elektronice. Pomocí programu TriboScan 8.0 následovala kalibrace 2 D převodníku pro pohyb v obou osách (v ose x a z). Kalibrace probíhají jednotlivě v každé ose a jsou prováděny ve vzduchu. V případě kalibrace v ose z dochází ke změnám konstant elektrostatické síly a velikosti mezery centrální destičky převodníku od vnější, jak již bylo zmíněno v kapitole 3.4 Nanoindentace. Obdobným způsobem se kalibrují zmíněné konstanty a konstanta „*displacement offset*“ i v ose x . Při vrypové zkoušce není nutné pro vyhodnocení síly potřebné k odstranění vrstvy ze substrátu znát závislost kontaktní plochy na kontaktní hloubce, takže se kalibrace po instalaci hrotu za tímto účelem zpravidla vynechává.

Byla vybrána zátěžová funkce pro provedení vrypu (Obr. 37), který je uskutečněn odspodu nahoru, přičemž se postupně zvyšuje normálová síla od 0 mN (2 μN) až po maximální (stropní) nastavenou hodnotu, která odpovídala zpravidla 6 mN pro většinu vrypů. Pro měření několika vzorků však byla použita maximální dosažitelná hodnota převodníku, tedy 10 mN, jelikož při maximálním zatížení 6 mN ještě nedošlo k selhání adheze. Maximální síly bylo dosaženo pro standardní testy za 30 s, doba trvání celého experimentu pak byla 45 s.

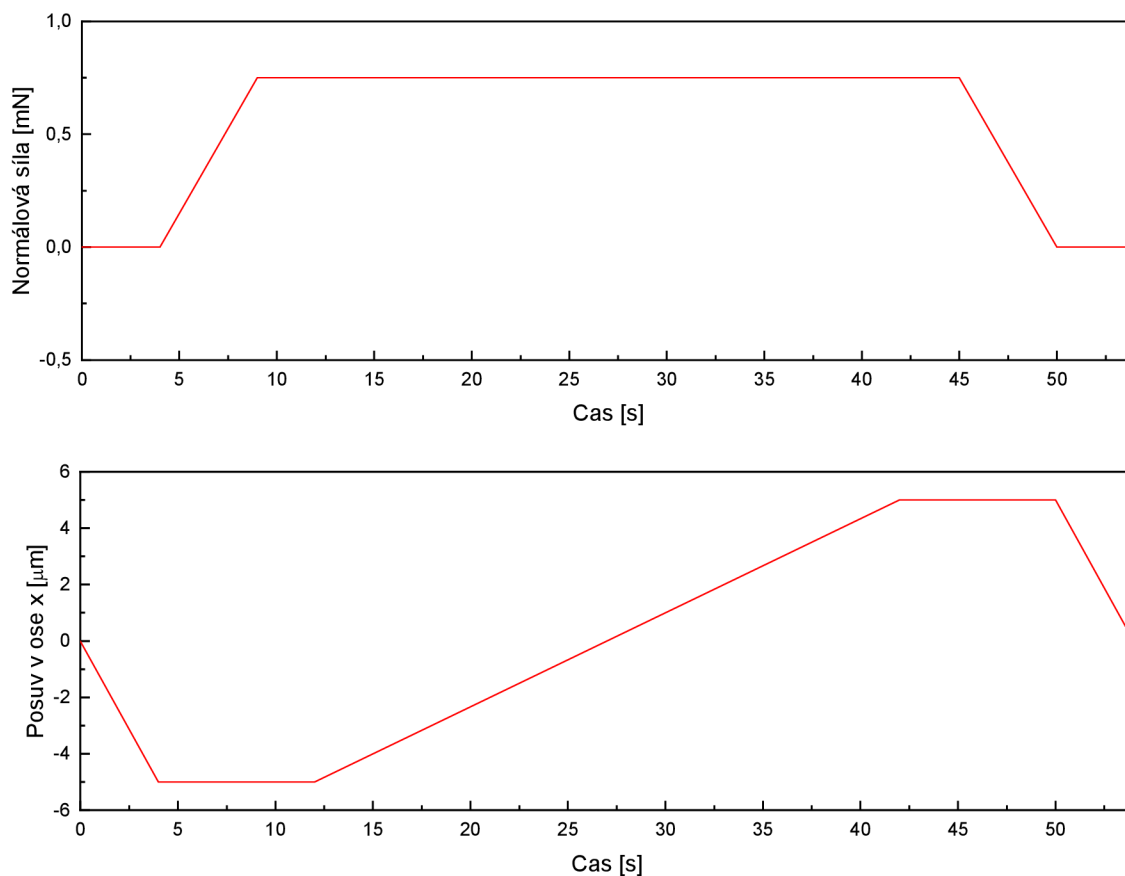
Samotná vrypová zkouška probíhá tak, že hrot se posune o 5 μm dolů do bodu, ze kterého je zahájen vlastní vryp. V průběhu vrypové zkoušky hrot postupuje vrstvou dle použité metody odspodu nahoru. S postupně se zvyšující hodnotou normálové síly se hrot zanořuje do tenké vrstvy až do maximální nastavené síly. Po ukončení vrypu následuje odtažení hrotu a jeho přesun zpět do výchozí pozice. Zátěžová funkce s průběhem normálové síly a posuvu hrotu v ose x během vrypové zkoušky je zobrazena na Obr. 37.

Prostřednictvím této metody byly měřeny adhezní testy, avšak pro měření frikčního koeficientu byla zvolena metoda ve shodném provedení zespoda nahoru, avšak při konstantní hodnotě normálové síly 750 μN po dobu testu. Konosférický hrot prostupoval vrstvou po dobu 30 s, z této oblasti měření s konstantní hodnotou normálové síly, a tedy i frikčního koeficientu, pak byla provedena vlastní analýza. Samotný test, který sloužil pro vyhodnocení frikčního testu, pak trval 54 s. Celý tento test je o něco delší než adhezní testy, a to například z důvodu průniku hrotu do vrstvy již na počátku testu. Konkrétní zátěžová funkce pro analýzu frikčního koeficientu je zobrazena na Obr. 38.

Provedení vrypů je samozřejmě také možné provést shora dolů, avšak toto nastavení nebylo použito v této práci. Doporučená maximální délka vrypu je 50 μm , v rámci této práce byly všechny vrypy provedené při standardní délce 10,0 μm (pouze pro ověření na jednom vzorku 16,6 μm) [134]. Tato měření pak budou dále komentována v kapitole 4 zaměřené na výsledky.



Obr. 37: Zátěžová funkce pro vrypový test s lineárně narůstající normálovou silou až do standardně používané hodnoty 6 mN.



Obr. 38: Zátěžová funkce pro stanovení frikčního koeficientu s konstantním zatížením 750 μN .

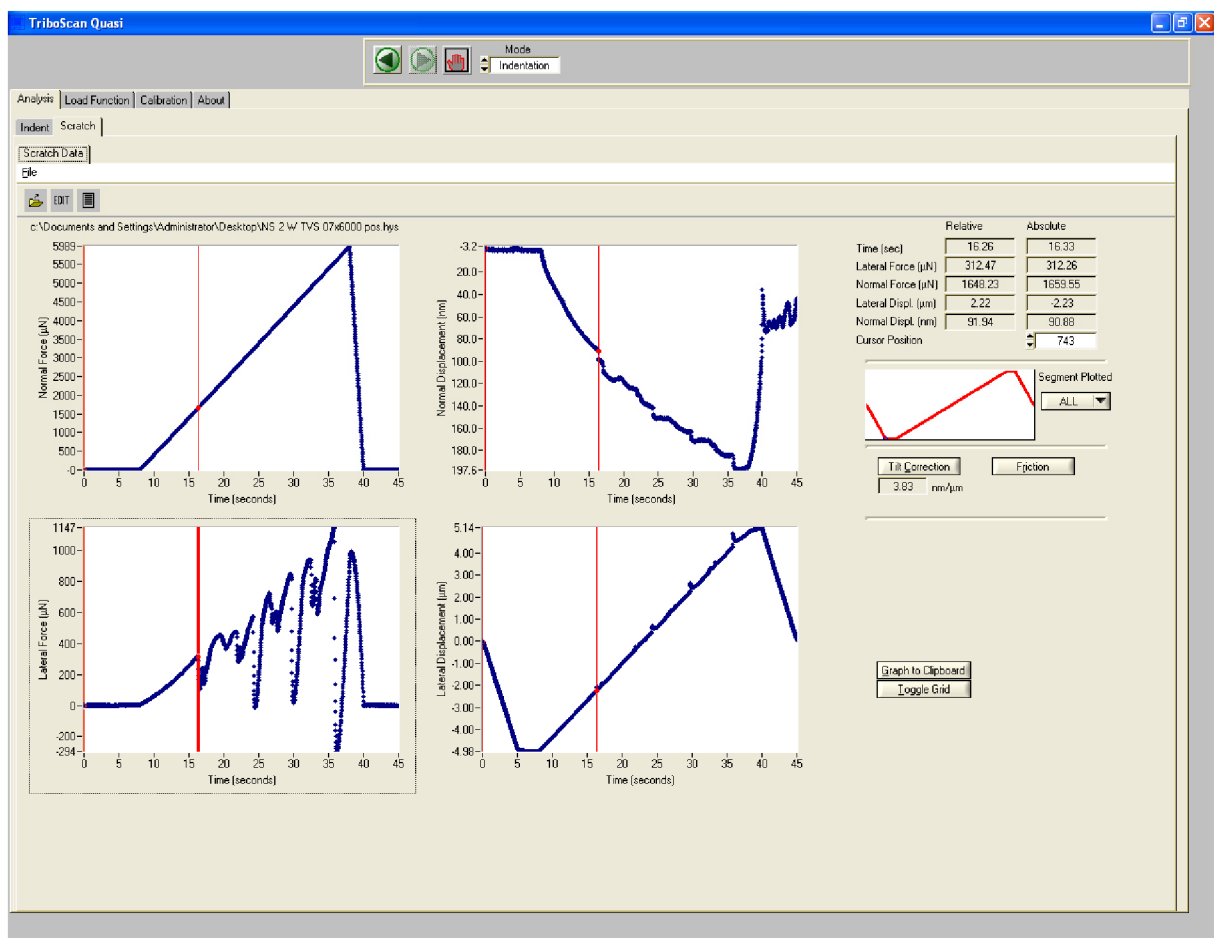
Jakmile byly vybrány a nastaveny tyto zátěžové funkce v obslužném programu TriboScan 8.0, následovalo orientační přeskenování v kontaktním módu plochy $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ za použití indentační hlavy Hysitron, přičemž skenování je ovládané pomocí programu Nova. Pro měření vrypové zkoušky byly použity dva typy hrotů, prvním byl diamantovým hrot konosférický o poloměru zakřivení $1,1 \mu\text{m}$ a dalšími použitými hroty byly dva hroty typu Berkovich s původními poloměry zakřivení 50 nm a 150 nm , nyní však přibližně s 250 nm , respektive 150 nm . Původně ostřejší hrot byl výrazně opotřebován, a tedy tupější než druhý hrot. Bylo provedeno pět vrypů na ploše $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ a poté bylo opět provedeno orientační přeskenování. Stejným způsobem bylo provedeno dalších 5 vrypů na jiné ploše. Pro získání detailnějších topografických snímků takto provedených vrypů byla použita metoda AFM v semikontaktním módu, kdy skenování probíhalo ve směru kolmém na vryp.

Vyhodnocení vrypové zkoušky bylo provedeno také v obslužném softwaru TriboScan 8.0. Měřením byly získány informace o změnách normálových a laterálních sil, normálovém a laterálním posuvu a v neposlední řadě také o frikčním koeficientu, který je definován jako poměr mezi laterální a normálovou silou. Rozhraní programu TriboScan s naměřenými zátěžovými křivkami při vyhodnocování vrypové zkoušky je zobrazeno na Obr. 39.

Kritické normálové zatížení odpovídá stanovované míře adheze tenké vrstvy k substrátu [104,108,119]. Získaná hodnota kritického normálového zatížení je rovna kritické hodnotě normálové složky síly (lineárně se zvyšující v průběhu provádění vrypu), která koresponduje

s první výraznou fluktuací laterální složky síly v zátěžových křivkách. Tato výrazná fluktuace koreluje s místem selhání adheze, což bývá zpravidla také ověřováno pomocí optické mikroskopie (OM), SEM [138] nebo AFM [139,140] v závislosti na rozměrech prováděných vrypů, tloušťkách a charakteru vrstev. Pro detekci kritického normálového zatížení je také možné použít měření akustické emise generované v průběhu provádění vrypu [119].

V případě provedení vrypové zkoušky s vyhodnocením kritického normálového zatížení se jedná pouze o získání semikvantitativních informací o adhezi mezi vrstvou a substrátem, avšak zpravidla tato hodnota poskytuje dostatečné informace, které bývají využity pro srovnávací účely [98,104].



Obr. 39: Uživatelské okno programu TriboScan s vyhodnocováním naměřených zátěžových křivek pro určení selhání adheze.

3.7 Aplikace pro polymerní kompozity

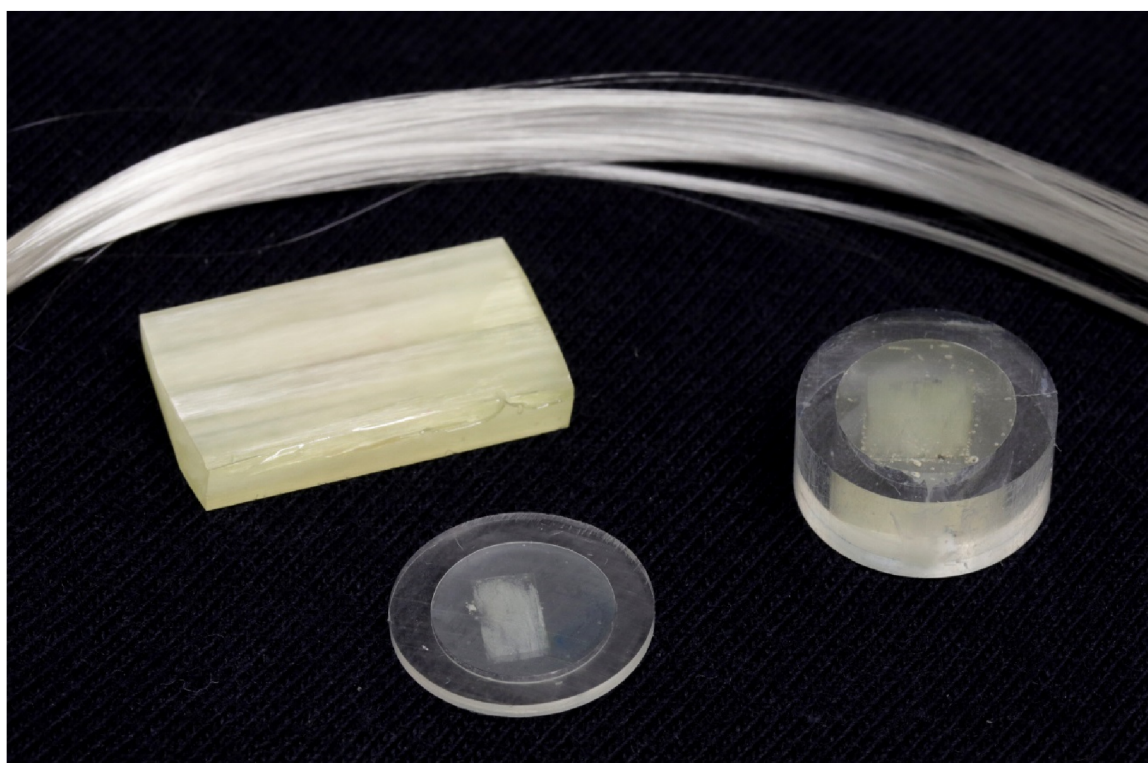
3.7.1 Příprava kompozitního trámečku

V rámci této práce byly připraveny kompozitní trámečky, přičemž jejich výroba probíhala následujícím způsobem. Na svazek skleněných vláken (Obr. 40) bez komerční povrchové úpravy byla v aparatuře A4 nadeponována tenká vrstva.

S ohledem na existenci efektu stínění vláken je nutné brát v úvahu skutečnost, že vrstva deponovaná na vlákna uvnitř svazku dosahuje nižší tloušťky než na povrchu svazku, a to až

řádově [46]. Pro přípravu takto upravených vláken je však nezbytné, aby byla veškerá vlákna povrchově upravena, a proto tedy byla na základě experimentů [141] zvolena tloušťka vrstvy na povrchu svazku v místě nejpomalejšího růstu vrstvy 0,2 μm .

Zhomogenizovaná směs pryskyřice nenasyceného isoftalového polyesteru POLY DS 183 B1 spolu s aditivy (síťovací činidlo, iniciátory, UV absorbér a aditivum zlepšující smáčivost vláken) byla nadávkována do formy připravené z komerčního silikonového kaučuku Lukopren N 1522. Svazek vláken s povrchovou úpravou byl následně vložen do formy s pryskyřicí a důkladně prosycen. V průběhu přípravy bylo dbáno na uniaxiální orientaci vláken bez křížení. Takto bylo celkem pokladeno 24 svazků vláken, přičemž polyesterová matrice byla dle potřeby přidávána či odebrána. Následně byl vzorek kompozitního profilu vytvrzen, nařezán na požadovanou velikost trámečků, které byly jemně zbroušeny na metalografické brusce za mokra a dále už jen osušeny. Kompozitní trámeček je zobrazen na Obr. 40. Objemový zlomek vláken v takto připravených kompozitních vzorcích byl 35 %. Studium smykové pevnosti krátkých trámečků již bylo předmětem jiných studií, přičemž ty popisují nejen jejich výrobu, konkrétní aditiva přidávaná k polyesteru, ale i samotná měření smykové pevnosti detailněji [16,130,142,143].



Obr. 40: Snímek zobrazující skleněná vlákna, kompozitní trámeček pro smykový test krátkých trámečků, váleček z PMMA s trámečkem zalitým v epoxidové pryskyřici a řez tohoto válečku (tloušťka kolem 250 μm) sloužící pro následné finální doleštění a testování.

3.7.2 Stanovení smykové pevnosti krátkých trámečků pomocí třibodového ohybu

Pro posouzení míry adheze vláknové výztuže a matrice kompozitních materiálů slouží jejich mechanické testování. Samotné testování je pak prováděno aplikací tlakových, tahových či smykových sil. Ohybové testy pak zahrnují všechny tři zmíněné síly. V závislosti na typu namáhání a časovém intervalu, po který je zatížení aplikováno, je možné testy dělit na statické, rázové a únavové [144,145].

Smykové testy pak charakterizují smykové vlastnosti kompozitů, nejčastěji testované v konfiguraci třibodového nebo čtyřbodového ohybu. Při třibodovém namáhání se zátěž koncentruje ve středu vzorku, zatímco ve čtyřbodovém ohybu se maximální zatížení rozptýlí po celém vzorku díky zavedení dodatečného bodu, kde dochází k zatěžování [144].

Pro tuto studii byla vybrána makromechanická metoda testování, konkrétně smykový test krátkých trámečků založený na třibodovém ohybovém namáhání (SBST – „*short beam shear test*“) [146–148]. V případě této metody se jedná v principu o ohybový test, avšak v důsledku velmi malého rozpětí podpěr (trnů) je omezen vliv deformace ohybem. Velikost síly je pak přímo úměrná smykovému napětí, přičemž v důsledku eliminace deformace ohybem při namáhání vzorku je možné takto stanovit interlaminární smykovou pevnost kompozitního materiálu (pevnost krátkých trámečků) [144].

Pro stanovení smykové pevnosti krátkých trámečků bylo využito univerzální testovací zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co). Veškerá měření byla provedena za laboratorních podmínek dle normy ASTM D 2344/D 2344M [149]. Testované kompozitní trámečky měly následující rozměry: délka $L = 18$ mm, šířka $b = 10$ mm a tloušťka $t = 3$ mm. Bližší popis nastavení přístroje, testu a samotného měření je možné najít v předešlých studiích zaměřených na tuto metodu a také v již zmíněné normě [16,47,130,149]. Získané hodnoty maximální síly F_{\max} byly následně použity pro výpočet smykové pevnosti krátkých trámečků τ_{int} dle následujícího vztahu daného normou [149]:

$$\tau_{\text{int}} = \frac{3F_{\max}}{4 t b}. \quad (60)$$

3.7.3 Příprava tenkého disku z kompozitního trámečku pro měření pomocí vytlačovacího testu

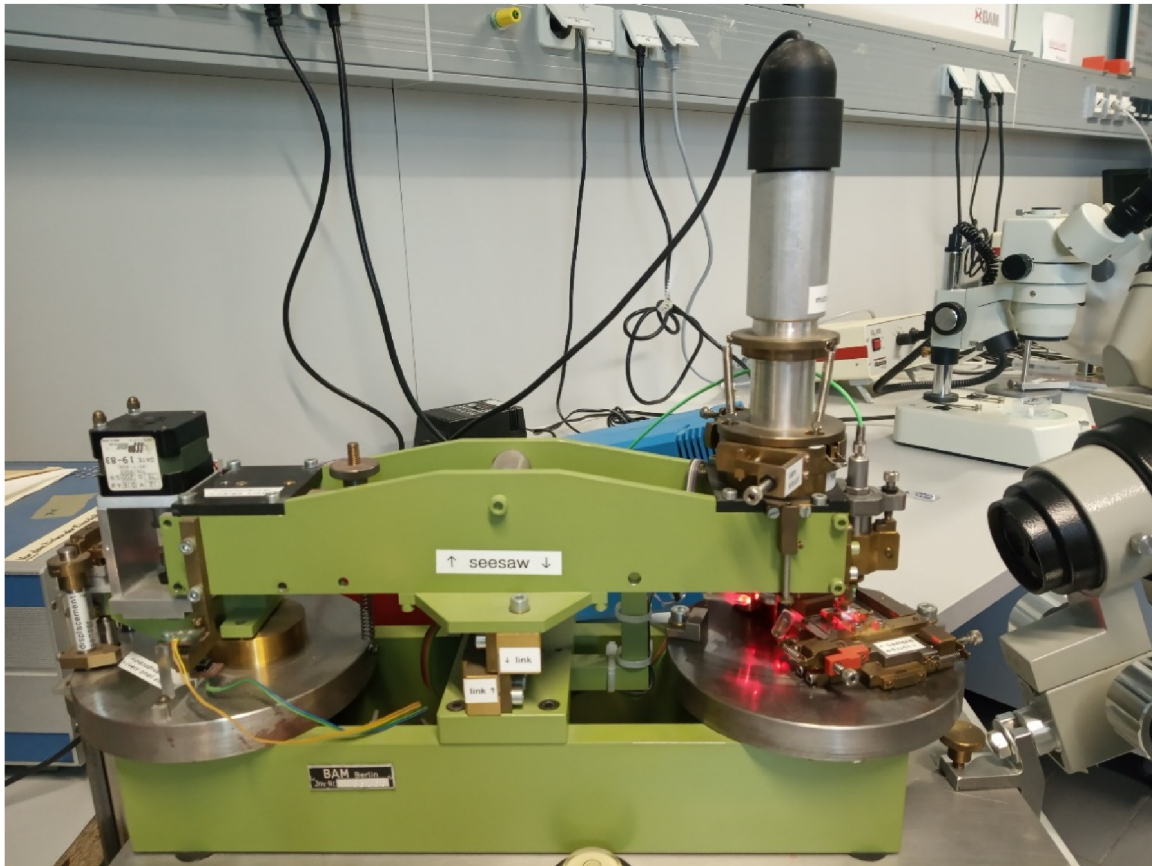
Připravený kompozitní trámeček (viz kapitola 3.7.1) byl připevněn na rovnou desku ve směru kolmém vůči orientaci vláken. Následně byl přiklopen PMMA trubičkou o vnitřním průměru 7 mm, která byla zalita dvousložkovou epoxidovou pryskyřicí Epofix (Struers Inc.). Po vytvrzení byl tento váleček (Obr. 40) z jedné strany broušen a leštěn. Pro tyto potřeby byla použita automatická rotační bruska spolu s brusnými papíry z karbidu křemíku od firmy Struers Inc. Vzorky byly broušeny po dobu několika minut papírem o hrubosti $800 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$, přičemž vzorek byl chlazen vodou, přítlačná síla byla 10 N. V průběhu broušení a leštění pak dochází k rotaci jak držáku se vzorky, tak i brusného papíru. Následovalo stupňovité broušení a leštění o stejných parametrech s brusnými papíry o hrubostech postupně rostoucích od $1\ 200 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$, přes $2\ 400 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$ až po $4\ 000 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$, a to vždy po dvou hodinách broušení na papíru o dané hrubosti. Váleček byl dále v podélném směru upevněn do držáku inboard pily (mikrotom pila, která řeže vnitřní stranou kotouče) Leica SP1600 (Leica Microsystems). Takto byl z válečku uříznut diamantovým kotoučem pily tenký disk (z jedné

strany leštěný) o tloušťce přibližně 250 až 300 μm (viz Obr. 40). Vyleštěnou stranou byl tenký disk kompozitního vzorku přilepen epoxidovým lepidlem po obvodu na váleček z křemenného skla, jenž byl připevněn na podložní mikroskopické sklo. Následně bylo mikroskopické sklo otočeno vzhůru nohama a upevněno pomocí vakua do další automatické rotační mikro-brusky Exakt 400 CS (EXAKT Advanced Technologies GmbH), která umožňuje sledovat posun vzorku ve vertikální ose, tedy výšku odleštěného/zbývajícího materiálu. Pro leštění bylo použito z počátku brusného SiC papíru o hrubosti 2 400 $\text{zrn}\cdot\text{cm}^{-2}$ a pro finální doleštění 4 000 $\text{zrn}\cdot\text{cm}^{-2}$, kdy celý proces trval přibližně 15 až 30 minut, v závislosti na původní tloušťce disku. Následně pak byl vyříznut vzorek kompozitního materiálu z tohoto disku a ten byl testován. V případě této studie pak byly připraveny disky o tloušťce v rozsahu od 30 do 53 μm , které byly následně testovány pomocí vytlačovacího testu.

3.7.4 Stanovení smykové pevnosti na rozhraní pomocí vytlačovacího testu

Vytlačovací test (*push-out test*) je mikromechanická zkouška kompozitních materiálů [150], kdy je jednotlivé vlákno mechanicky vytlačováno z materiálu. Děje se tak pomocí indentoru, který vytlačuje vlákno z tenkého disku příčně vybroušeného kompozitního vzorku [147,148].

Stanovení smykové pevnosti na rozhraní spolu s přípravou tenkých testovacích disků bylo uskutečněno v průběhu studijního pobytu v laboratořích divize Mechaniky polymerů Federálního institutu pro materiálový výzkum a testování (BAM), Berlín, Německo. Pro samotná měření bylo použito unikátní zařízení vyvinuté výzkumníky na tomto pracovišti, především pak Dr. - Ing. Gerdem Kalinkou. Principiálně jde o mikroindentační přístroj (Obr. 41) o vysoké tuhosti a kompaktní geometrii, nízké citlivosti na tepelný a mechanický drift a v neposlední řadě o vysokém rozlišení. Konkrétně je pak axiální posun indentoru s rozlišením lepším než 0,1 μm a přesný systém měření síly s rozlišením lepším než 1 mN. Rigidita zařízení je pak zabezpečena pevným a přímým mechanickým spojením snímače síly a optického mikroskopu, pomocí kterého jsou pak identifikována vhodná vlákna. Obě tyto hlavní součásti jsou upevněny na pojezdové hlavě, která se může pohybovat velmi pravidelně v axiálním směru, protože je upevněna pevným ohybovým kloubem k základně. Vzhledem k tomu, že se indentor v průběhu testu pohybuje v řádu jednotek mikrometrů a vzdálenost mezi indentorem a ohybovým kloubem je asi 175 mm, je pohyb indentoru mimo osu vlákna zanedbatelný (změna úhlu při vytlačování je velmi malá – několik mikrometrů oproti 175 mm). Pohyb pojezdové hlavy se provádí pomocí diferenciálního šroubu, který je poháněn krokovým motorem. Pokud je požadováno polohování s velmi vysokým rozlišením, je k dispozici další piezotranslator. Vzorek je upevněn na polohovacím xy stolku, který má dvě základní polohy. V jedné poloze je vzorek pod optickým mikroskopem (zvětšení 1 000 \times) a ve druhé poloze pak pod indentorem. Objektiv mikroskopu je nastavitelný ve směru x a y . Díky kalibraci je tedy možné zajistit, aby bod, ve kterém se bude indentor dotýkat povrchu vzorku, mohl být přesně posunut do místa vybraného a zaostřeného mikroskopem a naopak [151].



Obr. 41: Unikátní mikroindentační přístroj sestavený pro vytlačovací test (BAM, Německo).

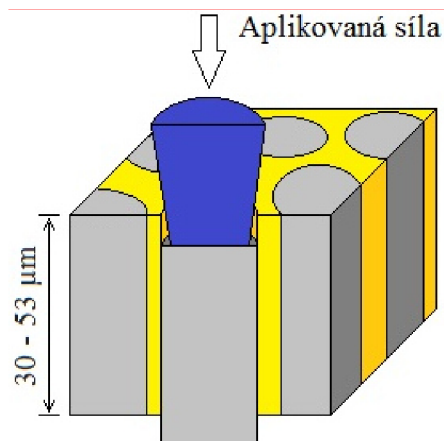
Měření začíná upevněním tenkého disku kompozitního vzorku do speciálního držáku, přičemž pod disk je vložena tenká měděná mřížka (pro transmisní elektronovou mikroskopii) o rozměru čtvercových ok o délce vnitřní hrany $90\ \mu\text{m}$. Díky této mřížce je částečně pod vzorkem (v místech, kde nedochází ke kontaktu s mřížkou) volný prostor, kam mohou být vlákna vytlačována (jak bude naznačeno později ve výsledkové části – kapitola 4.8.3). Držák je z části z transparentního polymeru, a tedy může být zespodu prosvětlen, což usnadňuje použití optické mikroskopie. Byl zapnut software a dále nastaveny parametry měření (rychlost zatěžování byla kontrolována pomocí posunu indentoru o konstantní rychlosti $0,4\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Následně byla provedena zmíněná kalibrace hrotu a optického mikroskopu tak, aby bylo možné vybrat střed vlákna a následně toto vlákno vytlačit indentorem. Pro tato měření je vhodné použít hrot ve tvaru komolého kuželu, tzv. „*flat punch*“. V tomto případě byl vybrán safírový hrot tohoto tvaru o průměru $14,5\ \mu\text{m}$. Tento průměr byl vybrán s ohledem na průměr vláken ($19\ \mu\text{m}$), respektive jeho distribuci od 16 do $21\ \mu\text{m}$ tak, aby bylo napětí dostatečně přeneseno do vlákna, ale zároveň aby nedocházelo ke kontaktu hrotu s matricí a tím i ovlivnění aplikované síly. Pomocí optického mikroskopu bylo vybráno vlákno, které nebylo podepřeno mřížkou, jež by ovlivnila měření. Dále pak toto vlákno muselo být bez viditelného poškození nebo dokonce delaminace. Další podmínkou bylo, aby testované vlákno bylo bez kontaktu se sousedními vlákny. Předpoklad tohoto testu také je, že veškerá testovaná vlákna budou přísně kolmá vůči povrchu tenkého disku kompozitního vzorku. Stolek byl následně přesunut do druhé pozice pod indentor a po měření driftu bylo započato samotné testování. Po vlastním testu bylo pomocí optické mikroskopie zkontrolováno vytlačené vlákno a jeho okolí.

Každému vláknu byl také změřen jeho průměr.

Jak již bylo zmíněno, principem testu je vytlačení jednotlivého vlákna z tenkého disku (fólie) kompozitu. Vlákno je tedy zatěžováno, dokud nedojde ke kluzu tohoto vlákna (Obr. 42). Síla aplikovaná na vlákno pak způsobí kompletní porušení rozhraní matrice/vlákno a vlákno je vytlačeno z disku. Předpokladem při následné analýze je, že smykové napětí je konstantní po celé délce vlákna, a tedy průměrná smyková pevnost je rovna:

$$\tau_s = \frac{P}{2\pi rh}, \quad (61)$$

kde P je aplikované zatížení, r je poloměr vlákna a h je délka vlákna (respektive tloušťka tenkého kompozitního disku). V případě dosazení do předchozí rovnice hodnoty maximálního zatížení, kdy dochází právě k porušení vazeb rozhraní či kluzu vlákna, lze hovořit o smykové pevnosti na rozhraní (IFSS – *interfacial shear strength*) [147].



Obr. 42: Schéma vytačovacího testu.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Povrchová topografie vrstev

Pomocí mikroskopie atomárních sil byly získány topografické mapy charakteristické pro dané vrstvy, které poskytly informaci o struktuře povrchu nadeponovaných tenkých vrstev a také sloužily k určení drsnosti povrchu a jeho laterálních rozměrů. Studium povrchové topografie těchto vrstev je klíčové pro určení homogenity růstu a kontinuity vrstev, správné vyhodnocení a posouzení nejen mechanických vlastností [54], ale i vrypové zkoušky [104].

Za účelem postihnouti drsnosti vrstev byla stanovena hodnota RMS drsnosti (R_q). Tu lze následně definovat jako druhou odmocninu ze součtu čtverců výškových odchylek daného profilu plochy (vyvýšenin nebo prohlubní) od středové linie. Matematická definice RMS drsnosti je uvedena vztahem

$$RMS = \left[\frac{1}{NM} \sum_{j=0}^M \sum_{i=0}^N (z_{ij} - \bar{z})^2 \right]^{1/2}, \quad (62)$$

kde z_{ij} je výšková funkce profilu a \bar{z} je středová linie, N , respektive M značí počet sloupců potažmo řádků odpovídajících konkrétnímu AFM snímku [152–154].

Pro studium laterálních rozměrů pak byla použita autokorelační délka, která byla stanovena na základě proložení autokorelační funkce a výškové korelační funkce, jak uvádí následující kapitoly 4.1.2 a 4.1.3. Autokorelační délka také může být stanovena pomocí spektrální hustoty prostorových frekvencí (PSDF – „*power spectral density function*“) [152,153]. Samotná korelační délka daných vrstev pak tedy souvisí se vzdálenostmi pravidelně se opakujících struktur, v tomto případě pak zrn studovaného povrchu.

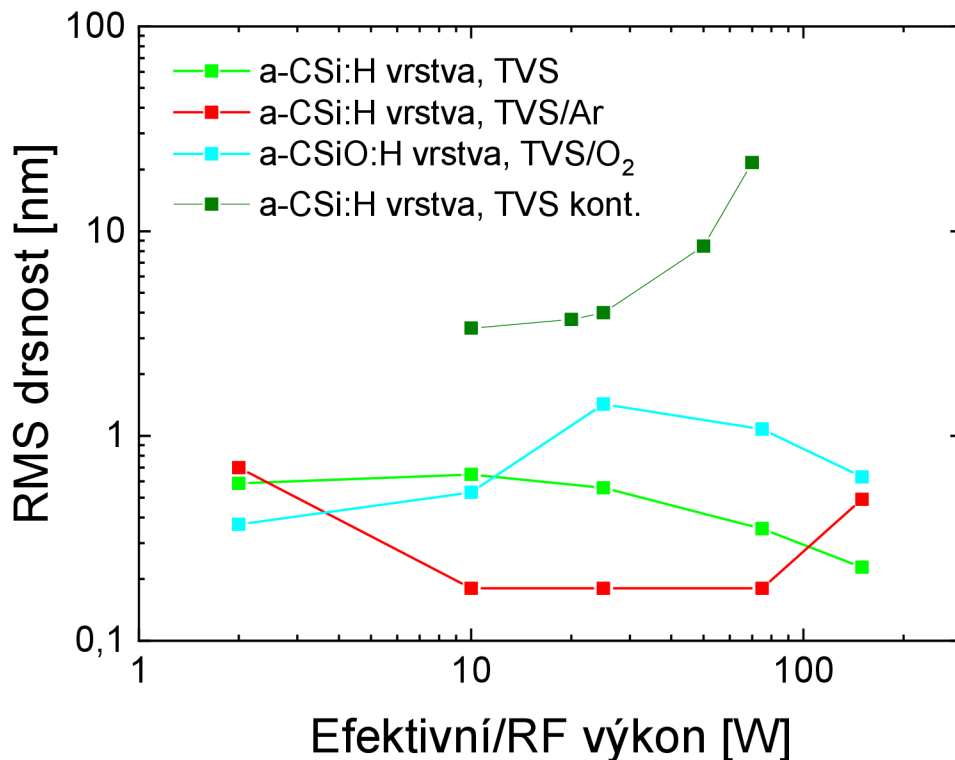
4.1.1 Drsnost povrchu

Hodnoty RMS drsnosti byly studovány pro čtyři různé výkonové série. Byly připraveny tři výkonové série v pulzním režimu výboje, u kterých byl výkon dodaný plazmatu v rozsahu od 2 do 150 W. Takto byly vrstvy deponovány z čistého TVS a jeho směsí s argonem nebo kyslíkem (vždy 92 % těchto směsných plynů). Čtvrtá výkonová série byla připravena z TVS v kontinuálním režimu výboje s rozsahem použitého výkonu 10 až 70 W. Ve všech případech se jednalo o vrstvy s tlouškou přibližně 1 μm . Výsledné hodnoty RMS drsnosti stanovené na skenované ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ jsou souhrnně pro všechny výkonové série zobrazeny v grafu na Obr. 43. Vliv efektivního/RF výkonu na RMS drsnost byl předmětem dřívějších studií [155–158], přičemž pro výpočet RMS drsnosti byly zvoleny snímky s již zmíněnou velikostí plochy. Vybraná plocha by se mohla zdát na základě předchozí studie [157] nedostatečná, avšak z této studie lze usoudit, že je dostatečná pro vrstvy připravené v pulzním režimu. Vzorky připravené v kontinuálním režimu byly studovány dále a detailněji i pro větší plochy, viz kapitola 4.1.4.

Z výsledků vyplývá (Obr. 43), že v případě všech tří výkonových sérií připravených v pulzním režimu, jsou hodnoty RMS drsnosti velice nízké. Jejich rozsah je od 0,2 do 1,4 nm, přičemž při takto nízkých hodnotách jsou rozdíly mezi nimi prakticky zanedbatelné. Ve všech případech se jedná o jemnozrnnou (velmi jemnozrnnou) strukturu vrstev, na které jsou více či méně rozeznatelná malá zrna (s maximálním průměrem do 100 nm).

V případě série deponované v kontinuálním režimu je zřejmý výrazný nárůst RMS drsnosti v porovnání s předchozími sériemi, a to konkrétně od 3,3 do 21,7 nm v závislosti na

rostoucím výkonu. V případě 10 W se jedná o zrnitou strukturu se zrny o průměru kolem 30 až 35 nm. Pro výkony 20 a 25 W převládají zrna o stejném průměru, jen jsou vyšší; je zde bohatší zastoupení zrn o průměru 80–250 nm. Topografické mapy pro oba vzorky jsou prakticky totožné. Na vzorku připraveném při 50 W byla zřejmá nízká koncentrace zrn (jednotky zrn na ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) o velkém průměru kolem 450 až 650 nm. Vzorek deponovaný při 70 W vykazoval nejvyšší RMS drsnost, na povrchu byl pozorován vysoký výskyt velkých zrn, často srostlých, tvořících aglomeráty. Největší počet zrn byl o průměru 350–400 nm, bylo však možné pozorovat i zrna s poloměrem nad 500 nm, až takřka 900 nm.



Obr. 43: Závislost RMS drsnosti na efektivním/RF výkonu pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy [155–157].

4.1.2 Autokorelační funkce [152,153]

Autokorelační funkce (ACF) je dána vztahem

$$G(\tau_x, \tau_y) = \iint_{-\infty}^{\infty} z_1 z_2 w(z_1, z_2, \tau_x, \tau_y) dz_1 dz_2 = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{1}{S} \iint_S \xi(x_1, y_1) \xi(x_1 + \tau_x, y_1 + \tau_y) dx_1 dy_1, \quad (63)$$

kde z_1 a z_2 jsou výškové hodnoty v bodě (x_1, y_1) a v bodě (x_2, y_2) , dále pak platí, že $\tau_x = x_1 - x_2$ a $\tau_y = y_1 - y_2$. Člen $w(z_1, z_2, \tau_x, \tau_y)$ označuje dvourozměrné rozdělení hustoty pravděpodobnosti náhodné funkce $\xi(x, y)$ odpovídající bodům (x_1, y_1) , (x_2, y_2) a vzdálenosti mezi těmito body τ .

Z AFM měření se obvykle vyhodnocuje jednorozměrná autokorelační funkce na základě profilů získaných podél osy rychlého skenování. A tedy tato funkce může být vyhodnocena z diskrétních hodnot AFM dat jako

$$G_x(m) = G(m, 0) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^{M-m} z_{k+m,l} z_{k,l}, \quad (64)$$

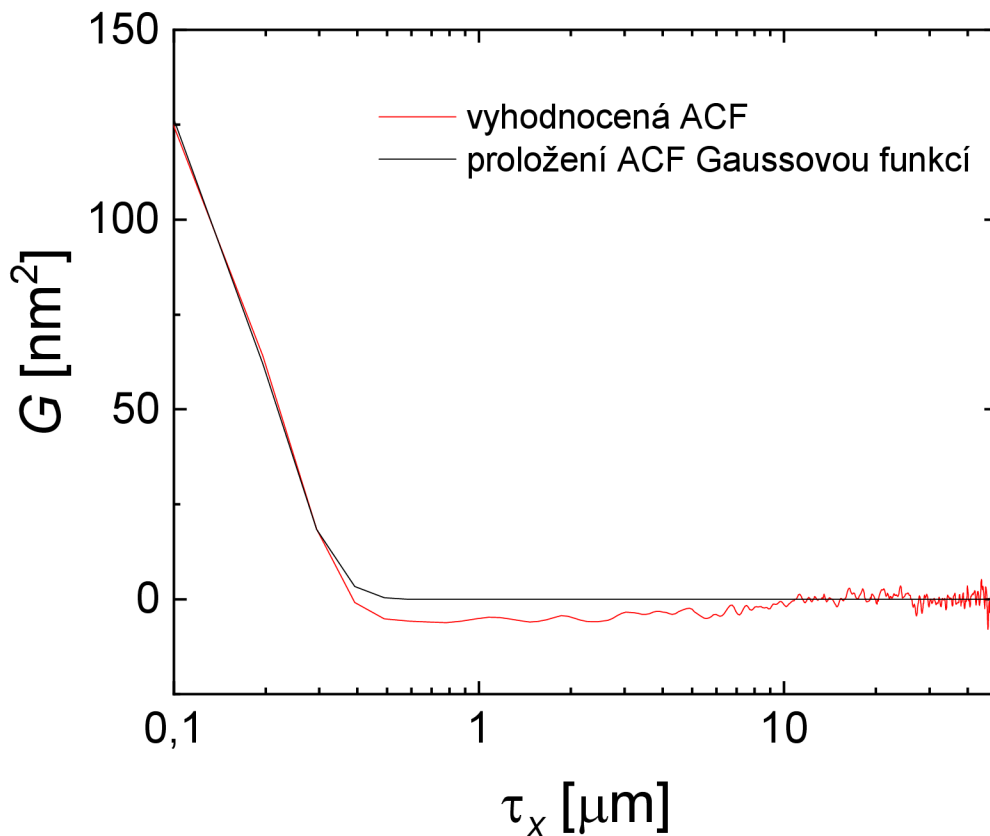
kde $m = \tau_x / \Delta x$ a N , respektive M značí počet sloupců, respektive řádků odpovídajících konkrétnímu AFM skenu. Funkce tak může být vyhodnocena v diskrétní sadě hodnot τ_x oddělených vzorkovacím intervalem Δx .

Jednorozměrná autokorelační funkce pro náhodně drsný povrch (normální Gaussův povrch) pak může být definována následným vztahem:

$$G_x(\tau_x) = \sigma^2 \exp(-\tau_x^2 / T^2), \quad (65)$$

kde σ představuje hodnotu RMS drsnosti a T je autokorelační délka.

Příklad autokorelační funkce zobrazené s jejím proložením pomocí Gaussovy funkce pro náhodně drsný povrch je zobrazena na následujícím grafu – Obr. 44. Získaná hodnota autokorelační délky z této zobrazené funkce odpovídá 200 nm, drsnost pak 18 nm.



Obr. 44: Autokorelační funkce získaná z AFM snímku $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ pro a-CSi:H vrstvu připravenou při 70 W zobrazená s proložením této funkce pomocí Gaussovy funkce pro náhodně drsný povrch.

4.1.3 Výšková korelační funkce [152,153]

Obdobná funkce pro výpočet autokorelační délky je výšková korelační funkce (HHCF – „height-height correlation function“). I v tomto případě jsou pro stanovení výškové korelační

funkce využity z AFM snímků profily získané ve směru rychle skenující osy. Takto může být funkce vyhodnocena z diskretních hodnot AFM dat jako

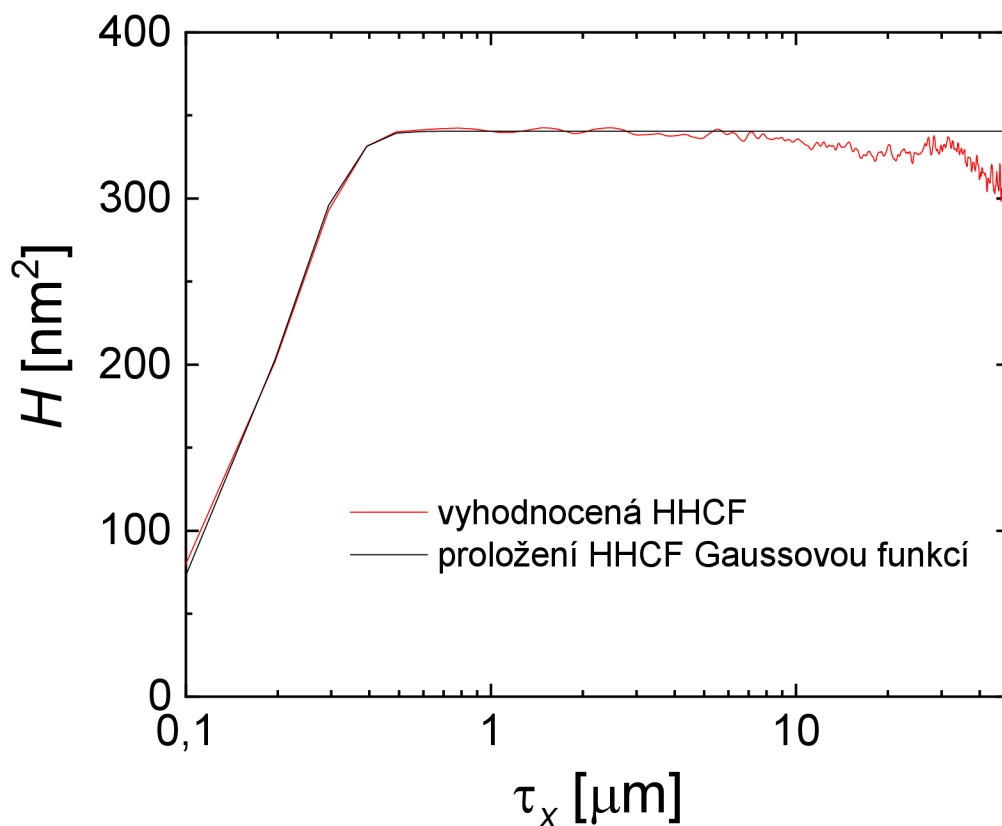
$$H_x(\tau_x) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^{M-m} z_{n+m,l} - z_{n,l}, \quad (66)$$

kde $m = \tau_x / \Delta x$. Funkce tak může být vyhodnocena v diskretní sadě hodnot τ_x oddělených vzorkovacím intervalem Δx .

Jednorozměrná výšková korelační funkce se také často předpokládá jako Gaussovská, a tedy je dána následujícím vztahem:

$$H_x(\tau_x) = 2\sigma^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_x^2}{T^2}\right) \right], \quad (67)$$

kde σ představuje hodnotu RMS drsnosti a T je opět autokorelační délka.

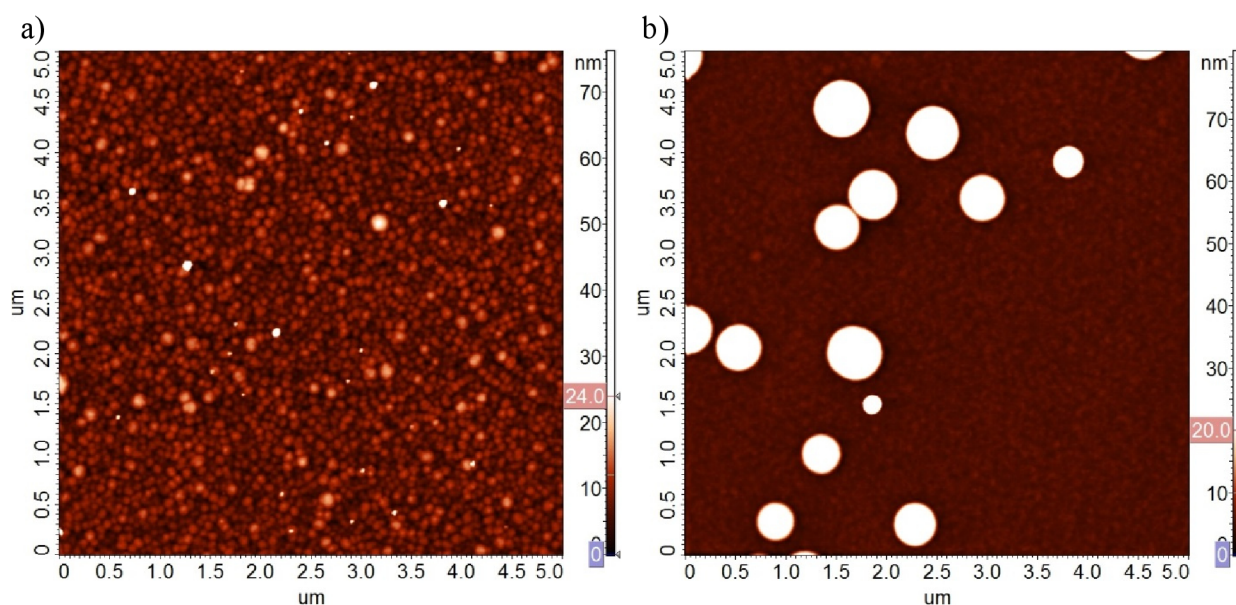


Obr. 45: Výšková korelační funkce získaná z AFM snímku $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ pro a-CSi:H vrstvu připravenou při 70 W zobrazená s proložením této funkce pomocí Gaussovy funkce pro náhodně drsný povrch.

Na předchozím obrázku je vynesena výšková korelační funkce pro daný náhodně drsný Gaussov povrch (viz Obr. 45). Ta je následně proložena funkcí pomocí výše uvedené rovnice (67). Výsledné hodnoty získané RMS drsnosti a autokorelační délky T získané pomocí proložení HHCF jsou prakticky stejné jako pro hodnoty získané z ACF, a to autokorelační délka 206 nm a drsnost shodně 18 nm.

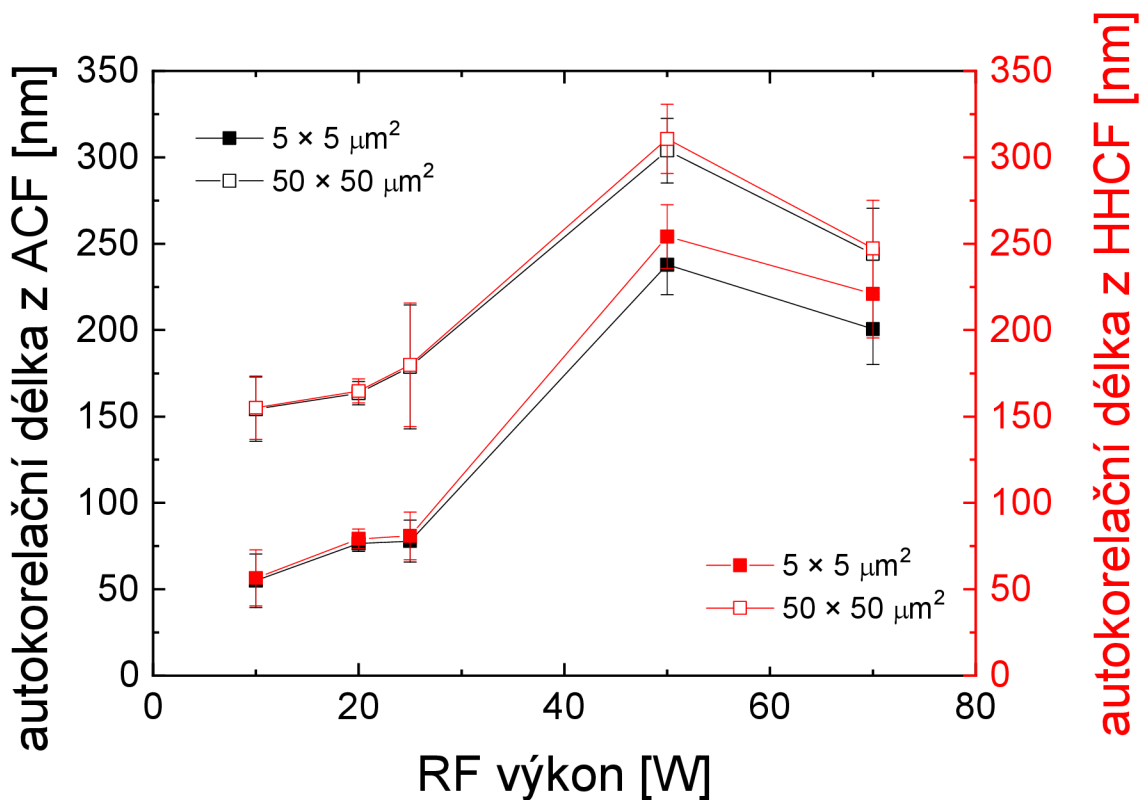
4.1.4 Autokorelační délka a RMS drsnost vrstev připravených v kontinuálním režimu

Hodnoty autokorelační délky byly stanoveny pro tenké vrstvy (jednu výkonovou sérii) s nejméně zrnitou morfologií, jak např. zobrazuje Obr. 46. Z tohoto důvodu byla vybrána, na základě topografických map a předchozích hodnot RMS drsnosti, série připravená z čistého TVS za použití kontinuálního režimu výboje. Autokorelační délka byla stanovena jak pomocí autokorelační funkce (ACF), tak i výškové korelační funkce (HHCF). Výsledné hodnoty jsou pak souhrně zobrazeny v následujícím grafu na Obr. 47. V dalším grafu (Obr. 48) jsou pak zobrazeny tytéž hodnoty autokorelační délky spolu s hodnotami RMS drsnosti, které byly získány proložení autokorelační funkce.



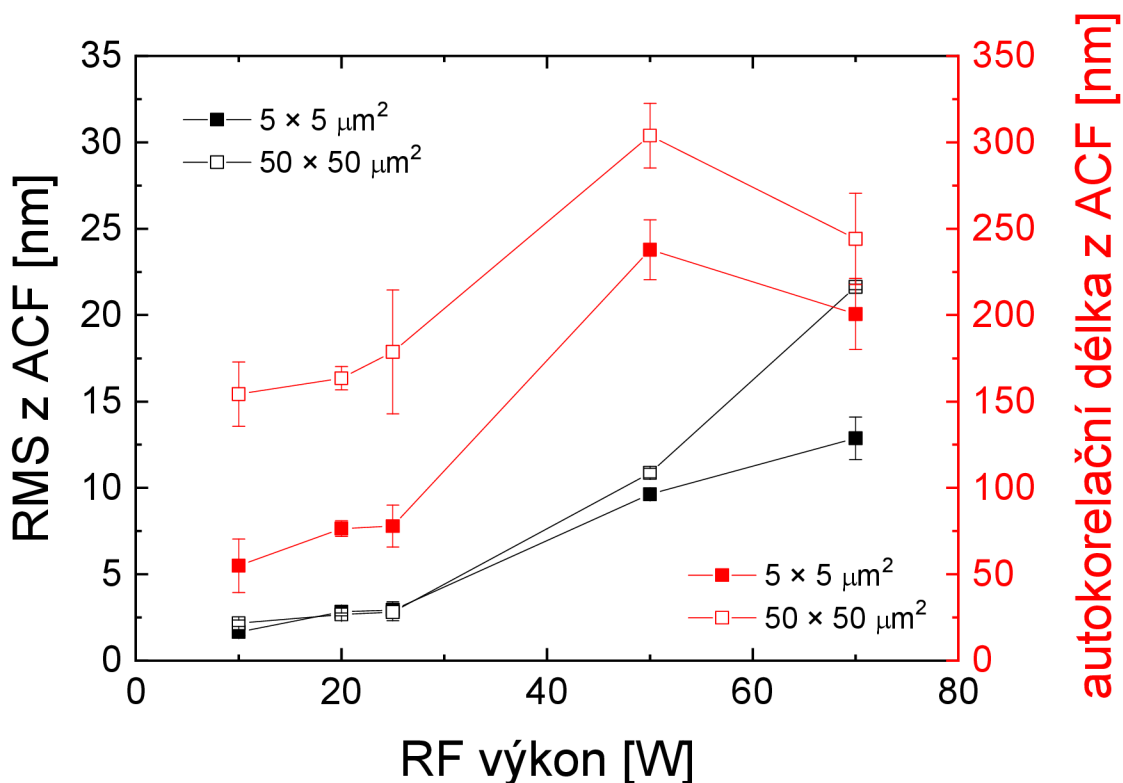
Obr. 46: Topografické mapy pro vzorky připravené z čistého prekurzoru v kontinuálním režimu výboje při a) 10 W a b) 50 W.

Ze získané závislosti autokorelační délky na použitém výkonu na Obr. 47 je patrné, že tato veličina získaná proložení dvou různých funkcí dosahuje takřka shodných hodnot. Toto tvrzení platí pro obě skenované plochy, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, kdy pro každou velikost skenu bylo získáno pět snímků a stanovena střední hodnota a směrodatná odchylka sledovaných veličin. Pro obě velikosti skenu narůstá autokorelační délka s rostoucím výkonem (z ACF i HHCF) až dosáhne maxima při 50 W. Pak následuje mírný pokles pro 70 W vzorek. Pro výkony 10–25 W se jedná o zrnité povrchy (Obr. 46 a)), které mají velice blízké hodnoty autokorelačních délek. U 50 W vzorku (Obr. 46 b)) byl pozorován významný nárůst velkých zrn, avšak v poměrně malém počtu, a tedy velkou vzdáleností (vysokou hodnotou autokorelační délky) od sebe. Zajímavostí je, že oblast povrchu mimo zrna vykazovala velice nízké hodnoty RMS drsnosti, kolem 0,5 nm. Pokles hodnoty autokorelační délky u 70 W vzorku pak souvisí se skutečností, kdy oproti 50 W vzorku došlo k nárůstu počtu velkých i menších zrn a tvorbě aglomerátů, tedy vzdálenost mezi zrnami poklesla. Autokorelační délka pro větší skenované plochy byla větší než pro malé, což odpovídá výsledkům předchozí studie, a tedy skutečnosti pravděpodobné saturace této hodnoty s větší skenovanou plochou [158].



Obr. 47: Graf závislosti autokorelační délky stanovené z autokorelační a výškové korelační funkce na RF výkonu pro dvě různě velké skenované plochy.

V grafu na (Obr. 48) jsou zobrazeny hodnoty RMS drsnosti, které byly získány proložení autokorelační funkce. V případě nižších výkonů (10–25 W) jsou hodnoty RMS drsnosti pro obě skenované plochy takřka shodné. U vyšších výkonů (50 a 70 W), které vykazují vyšší drsnost, je hodnota RMS drsnosti vyšší pro větší velikost plochy než pro menší skenované plochy. Tyto výsledky odpovídají velice dobře výsledkům předešlé studie a saturací hodnot RMS drsnosti s rostoucí plochou skenu pro vzorky s vyšší drsností [157]. Nižší hodnoty drsnosti získané pro menší plochy mohou být způsobeny v důsledku neuniformního rozmístění velkých zrn, kdy dochází k detailnějšímu skenování hladkých ploch, které jsou mimo zrna, čímž se výrazně snižuje výsledná drsnost. U velkých skenovaných ploch dochází ke statisticky rovnoměrnějšímu rozložení velkých zrn, a tudíž postupně saturaci hodnot drsnosti. RMS drsnost je však ve velké míře ovlivněna bodovým rozlišením skenování, kdy právě v důsledku nízkého rozlišení dochází u větších skenovaných oblastí (v případě použití stále stejného počtu skenovaných řádků) k zanesení větších chyb a rozlišení je pak nedostatečné, aby zaznamenalo změny drsnosti [157]. Tyto hodnoty RMS drsnosti získané proložení ACF dosahují obdobných hodnot jako přímo získané hodnoty RMS drsnosti pro tyto vrstvy zobrazené v předchozí kapitole 4.1.1. Z grafu je také zřejmé, že autokorelační délka a RMS drsnost mohou být na sobě nezávislé.



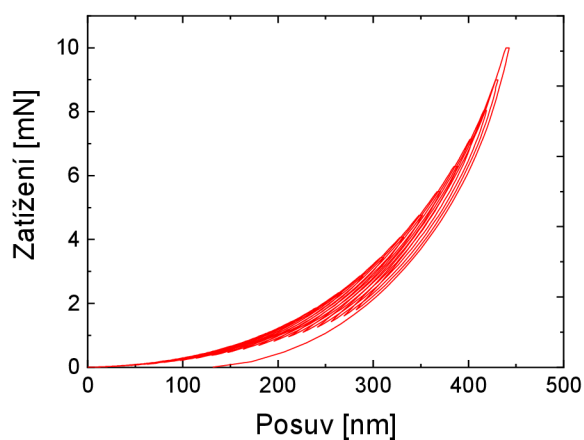
Obr. 48: Graf závislosti RMS drsnosti a autokorelační délky stanovené z autokorelační funkce na RF výkonu pro dvě různě velké skenované plochy.

4.2 Mechanické vlastnosti

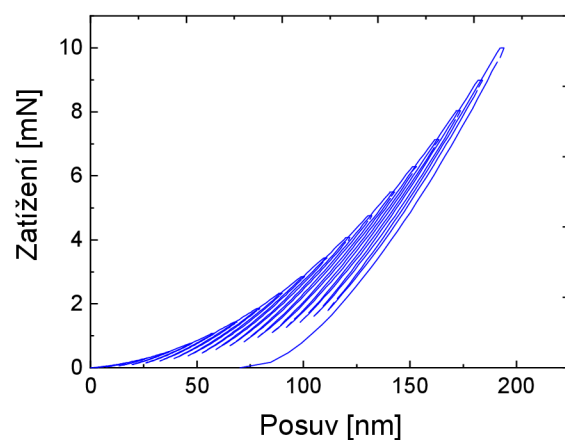
4.2.1 Nanoindentace a její vyhodnocení

Cyklická nanoindentace byla použita pro charakterizaci mechanických vlastností tenkých a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev zpravidla o přibližné tloušťce 1 μm (samozřejmě vyjma studie vlivu tloušťky). Měření byla provedena za použití již zmíněného hrotu Berkovich o poloměru zakřivení 50 nm. Další detaily měření a nastavení byly již zmíněny v kapitole 3.4, teoretické pozadí samotného vyhodnocení a metod sloužících pro analýzu dat pak v kapitole 2.4. Pro všechna cyklická nanoindentační měření byla zvolena maximální síla 10 mN, a to z důvodu zachování shodné dynamiky zatěžování/odtěžování. Samotné měření bylo provedeno dle nastavené zátěžové funkce (viz Obr. 36). Takto byly získány charakteristické křivky zatížení-posuv pro jednotlivá měření. Výstupy samotného měření pro 2 W a 150 W vzorek jsou pak zobrazeny na Obr. 49, respektive Obr. 50. Metoda Olivera a Pharra [63] byla následně použita pro vyhodnocení jednotlivých odtěžovacích křivek všech 20 cyklů (křivek zatížení-posuv). Takto byl získán hloubkový profil modulu pružnosti a tvrdosti. Na každém vzorku bylo provedeno pět měření a hodnoty jednotlivých mechanických vlastností odpovídajících si cyklů byly zprůměrovány a spolu se směrodatnými odchylkami vyneseny do grafů. Následné vyhodnocení hloubkového profilu průměrných hodnot pro dané vrstvy bylo provedeno s ohledem na pravidlo 10 %, které vymezuje tloušťku vrstvy nezátěženou vlivem substrátu [67]. V případě 1 μm vrstvy by se tedy vliv substrátu neměl projevit v hloubkách do 100 nm. Toto pravidlo však může být částečně nahrazeno extrapolací profilu k povrchu vrstvy (viz

niže), nelze je však použít u jednotlivých kvazistatických měření. Získané střední hodnoty hloubkového profilu, vyjma prvních cca 20 až 30 nm pod povrchem vrstvy (kvůli drsnosti vzorku a nedokonalosti kalibrace kontaktní plochy hrotu z důvodu nedostatečného průniku hrotu do plastické zóny materiálu atd.), byly následně extrapolovány do nulové kontaktní hloubky (povrch vrstvy) [67]. Extrapolace byla provedena pomocí polynomu, což bylo navrženo na základě modelových simulací [54]. Tímto postupem byly získány střední hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti nezatížené vlivem substrátu. Hloubkové profily středních hodnot modulu pružnosti a tvrdosti pro 2 W vzorky jsou zobrazeny na Obr. 51 a Obr. 52, pro 150 W vzorky pak na Obr. 53 a Obr. 54. Šipky v příslušných barvách jednotlivých datových řad pak v tomto případě naznačují maximální kontaktní hloubku, do jaké byla extrapolace provedena.



Obr. 49: Průběh cyklické nanoindentace pro a-CSi:H vrstvy (2 W, TVS).



Obr. 50: Průběh cyklické nanoindentace pro a-CSi:H vrstvy (150 W, TVS).

4.2.2 Vliv tloušťky vrstev na mechanické vlastnosti

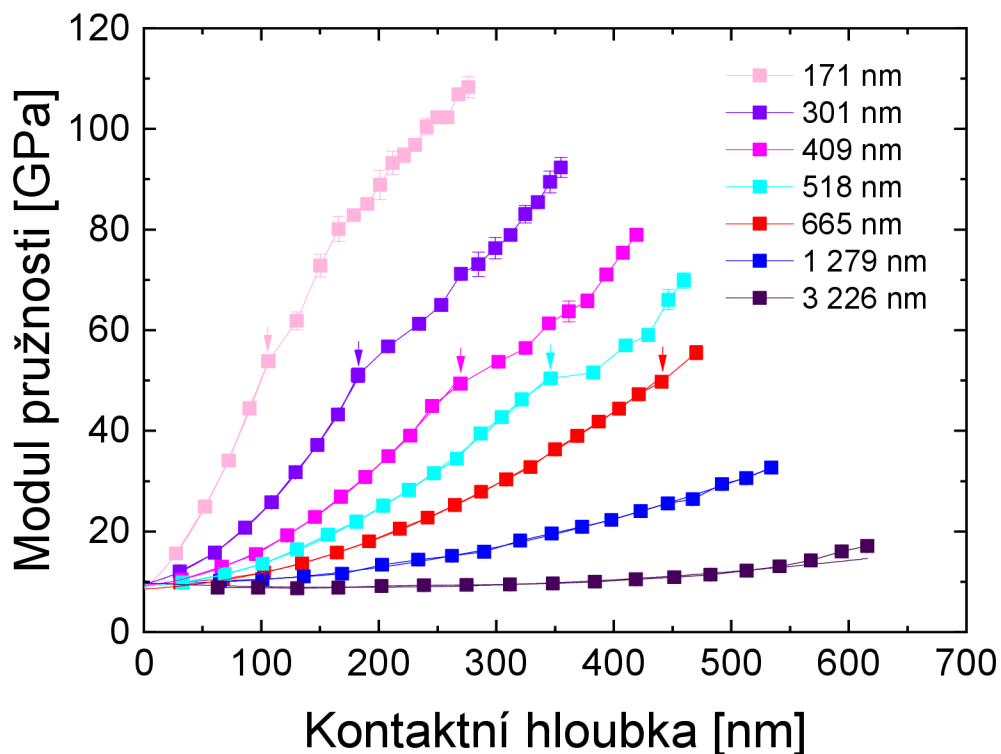
Pro studium vlivu tloušťky vrstvy na mechanické vlastnosti, konkrétně pak modul pružnosti a tvrdost, byly připraveny dvě série z čistého TVS v pulzním režimu výboje. Byly vybrány dva typy vrstev, a to s nejnižšími a nejvyššími mechanickými vlastnostmi. Jednalo se tedy o a-CSi:H vrstvy připravené při 2 a 150 W efektivního výkonu. Cílem bylo také stanovit, do jaké míry jsou výsledky ovlivněny substrátem či jaké vrstvy je možné ještě testovat. V případě vzorku s nižšími hodnotami mechanických vlastností byly připraveny tloušťky v rozsahu od 171 do 3 226 nm. V případě druhé série se pak jednalo o tloušťky od 33 do 2 952 nm. Nanoindentační měření probíhalo za použití cyklické indentace do maximálního zatížení 10 mN.

Vrstvy připravené při 2 W efektivního výkonu v pulzním plazmatu z čistého TVS

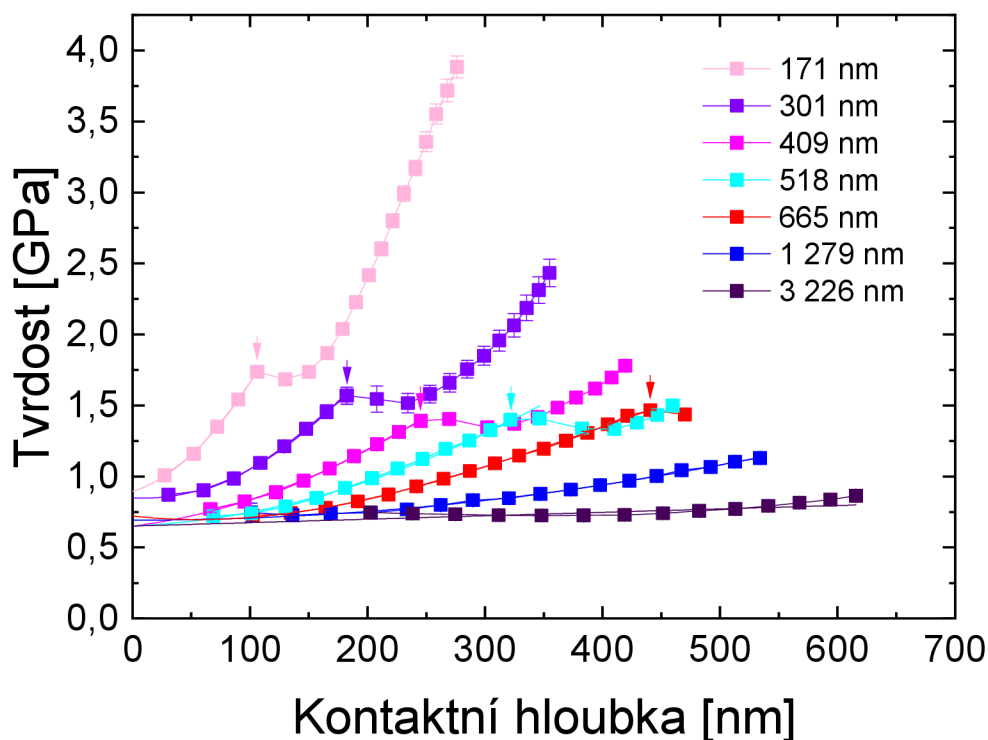
Byly testovány tenké a-CSi:H vrstvy o různých tloušťkách. Získané hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti jsou zobrazeny na následujících obrázcích (Obr. 51 a Obr. 52).

Modul pružnosti (Obr. 51) získaný extrapolací k nulové kontaktní hloubce pro všechny tyto vrstvy je v rozsahu od 9 do 10 GPa, a tedy je možné říci, že hodnoty jsou shodné. Z grafu je však zřejmé, že u tenčích vrstev roste modul pružnosti s rostoucí kontaktní hloubkou rapidněji. To je v tomto případě způsobeno vyššími mechanickými vlastnostmi substrátu (modul pružnosti substrátu ≈ 170 GPa), a tudíž se zde projevuje významně modul pružnosti substrátu a je naopak potlačen modul pružnosti vrstvy. Na křivkách je také patrný zlom, ten je označen šipkou příslušné barvy hloubkového profilu. V tomto bodě došlo přibližně k dosažení hodnoty maximální hloubky (h_{\max}) pro konkrétní vrstvu. Daná specifická maximální hloubka, jež je ve vztahu k zobrazené kontaktní hloubce (kontaktní hloubka je vždy nižší; viz kapitola 2.4.2 – rovnice (7)), odpovídá zhruba tloušťce vrstvy, a tedy špička indentoru je již v substrátu. Je také patrné, že se zvyšující se tloušťkou vrstvy také narůstá kontaktní hloubka, při které k tomuto zlomu dochází, konkrétně pak od 100 do 450 nm. Pouze u vrstev s tloušťkou 1 279 nm a 3 226 nm není tento zlom pozorovatelný.

V případě tvrdosti (Obr. 52) je z grafu zřejmé, že hodnoty extrapolované do nulové kontaktní hloubky jsou rovny hodnotě 0,7 GPa pro všechny studované vrstvy s tloušťkou od 409 do 3 226 nm. Pro vrstvy o menších tloušťkách (171 a 301 nm) je tato hodnota tvrdosti rovna 0,9 GPa. I v tomto případě je evidentní významný nárůst tvrdosti s narůstající kontaktní hloubkou, jelikož substrát má vyšší hodnoty tvrdosti než vrstva, a to 10,5 GPa. Stejně tak zde dochází ke zlomům v křivkách, což již bylo vysvětleno v předchozím odstavci.



Obr. 51: Graf závislosti modulu pružnosti na kontaktní hloubce pro tloušťkovou sérii připravenou při 2 W efektivního výkonu z čistého TVS.



Obr. 52: Graf závislosti tvrdosti na kontaktní hloubce pro tloušťkovou sérii připravenou při 2 W efektivního výkonu z čistého TVS.

Vrstvy připravené při 150 W efektivního výkonu v pulzním plazmatu z čistého TVS

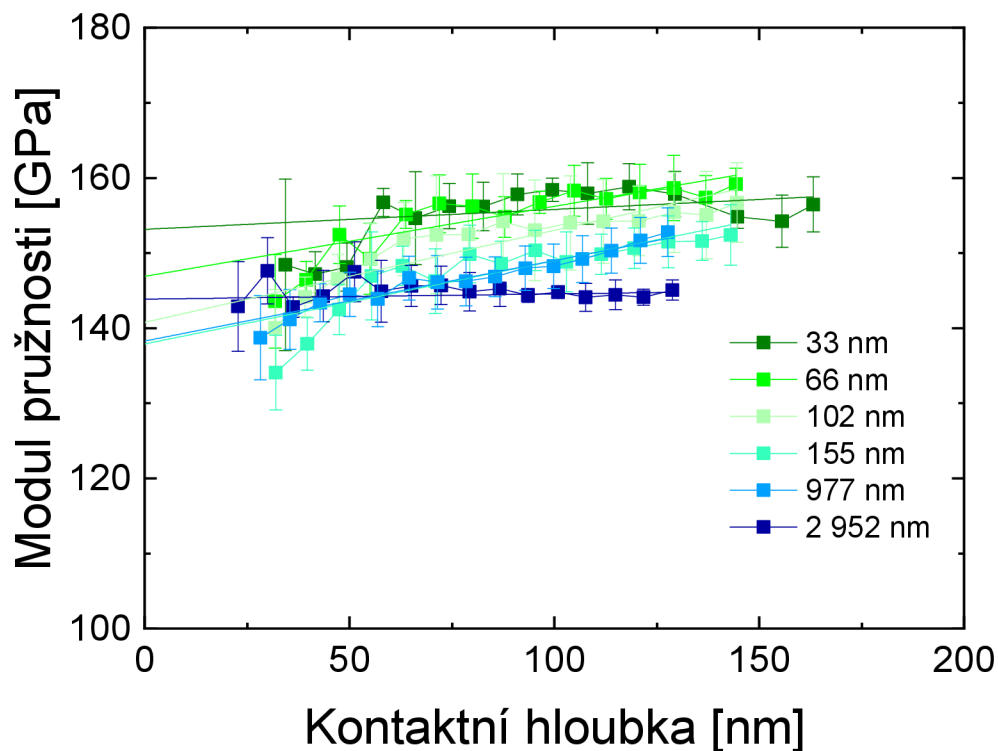
Obdobná studie byla provedena také na vzorcích s nejvyššími mechanickými vlastnostmi, a tedy na a-CSi:H vrstvách připravených při nejvyšším výkonu. Výsledné grafy jsou pak zobrazeny na Obr. 53 a Obr. 54.

Výsledný graf hloubkových profilů modulu pružnosti pro jednotlivé vrstvy s danou tloušťkou (Obr. 53) na první pohled naznačuje obdobné hodnoty. V případě tří nejtenčích vrstev (33–102 nm), je však zřejmé, že platnost extrapolace k nulové kontaktní hloubce není příliš přesná, pokud je provedena v celém rozsahu dat. To je způsobeno tím, že hodnoty modulu pružnosti významně klesají v kontaktních hloubkách pod 60 až 65 nm. Z důvodu malého počtu bodů v této oblasti (0 až 65 nm) je velice obtížné extrapolovat pouze tuto oblast. Z grafu je dále patrné, že tyto tři hloubkové profily dosahují nejvyšších hodnot modulu pružnosti (extrapolované hodnoty jsou pak od 153 do 141 GPa), což je však ve skutečnosti pouze zdánlivé. Je to totiž způsobeno vlivem substrátu, který má vyšší modul pružnosti (≈ 170 GPa) než samotná vrstva. V případě 155 nm vrstvy i 977 nm vrstvy byly získány takřka shodné hloubkové profily, kdy extrapolací byla určena hodnota modulu pružnosti shodně na 138 GPa. V případě tenčí vrstvy je však evidentní propad v nižších kontaktních hloubkách a dále je opět evidentní výrazný nárůst hodnot modulu pružnosti z důvodu vlivu substrátu. V případě 977 nm vrstvy by již získané hodnoty měly být bez vlivu substrátu takřka v celém rozsahu kontaktních hloubek, rozptyl hodnot od proloženého polynomu je malý. Nejtlustší studovaná vrstva (2 952 nm) pak má konstantní hodnoty modulu pružnosti napříč

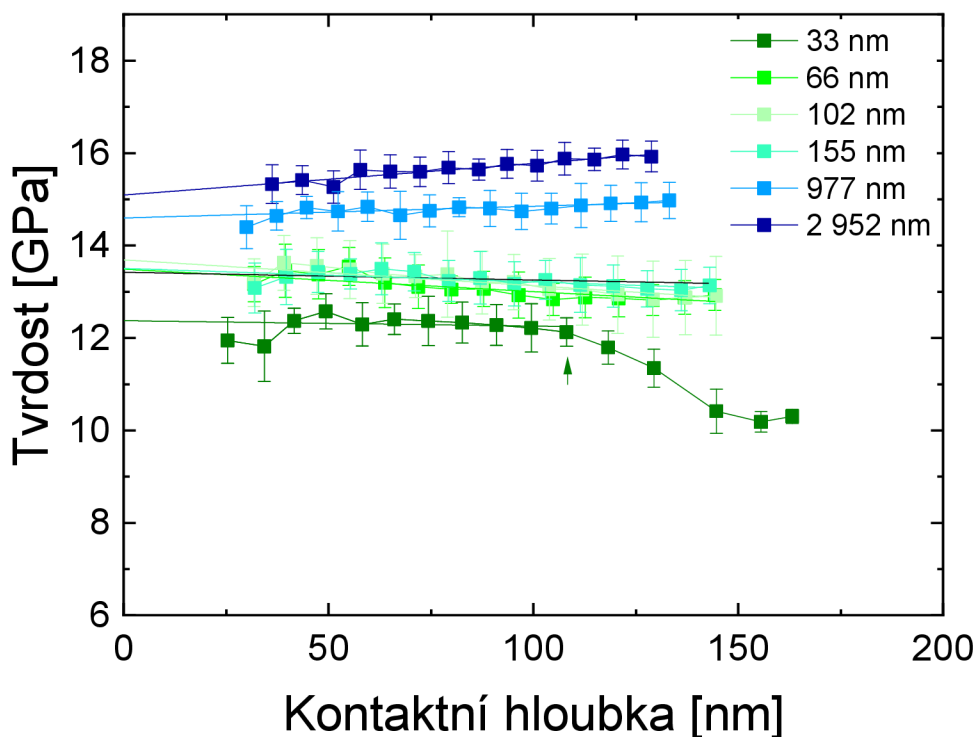
všemi získanými daty, kdy extrapolací byla získána hodnota 144 GPa bez jakéhokoliv zatížení chybou vlivem substrátu.

V grafu zobrazujícím hloubkové profily tvrdosti vrstev s různou tloušťkou (Obr. 54) dosahuje nejnižších hodnot 33 nm vrstva (a jí odpovídající extrapolovaná hodnota 12,3 GPa), navíc je zde razantní pokles tvrdosti ve vyšších kontaktních hloubkách (kolem 150 nm). Tento pokles je způsoben vlivem substrátu, kdy jeho tvrdost odpovídá právě stanoveným 10,5 GPa. Extrapolované hodnoty tvrdosti pro další vrstvy (tloušťky od 66 do 155 nm) jsou v rozsahu 13,5 až 13,7 GPa, přičemž celé hloubkové profily jsou nižší a nejspíše tedy ovlivněny substrátem, který má nižší hodnoty tvrdosti. V případě 977 nm vrstvy je tvrdost 14,6 GPa a u nejtlustší vrstvy pak 15,1 GPa; tyto vrstvy vykazují shodné hodnoty tvrdosti a jsou vhodné pro analýzu, jelikož jsou nezatížené vlivem křemíkového substrátu.

Ze získaných výsledků obou tloušťkových sérií vyplývá, že je nutné vždy velice pečlivě a obezřetně vyhodnocovat výsledky hloubkových profilů modulu pružnosti a tvrdosti. Výsledné hodnoty mohou být totiž nezanedbatelně zkresleny vlivem substrátu, a to jak podhodnoceny, tak i nadhodnoceny (v tomto případě až o 20 %), což zde bylo naznačeno. Totéž samozřejmě platí i u kvazistatických měření, a o to více v případě vrstev na rozdíl od objemových materiálů, jelikož neznáme průběh mechanických vlastností napříč tloušťkou vrstvy. Těmito výsledky bylo potvrzeno, že v případě vrstev jsou cyklická měření vhodnější než kvazistatická. Z výsledků také plyne, že hodnoty tvrdosti jsou citlivější na vliv substrátu než modul pružnosti. Pro omezení vlivu substrátu na celé škále vrstev, s nízkými i vysokými hodnotami mechanických vlastností, byly dále vrstvy připravovány o přibližné tloušťce 1 μm .



Obr. 53: Graf závislosti modulu pružnosti na kontaktní hloubce pro tloušťkovou sérii připravenou při 150 W efektivního výkonu z čistého TVS.



Obr. 54: Graf závislosti tvrdosti na kontaktní hloubce pro tloušťkovou sérii připravenou při 150 W efektivního výkonu z čistého TVS.

4.2.3 Vliv self-biasu na mechanické vlastnosti – vrstvy s modulem pružnosti pod 10 GPa

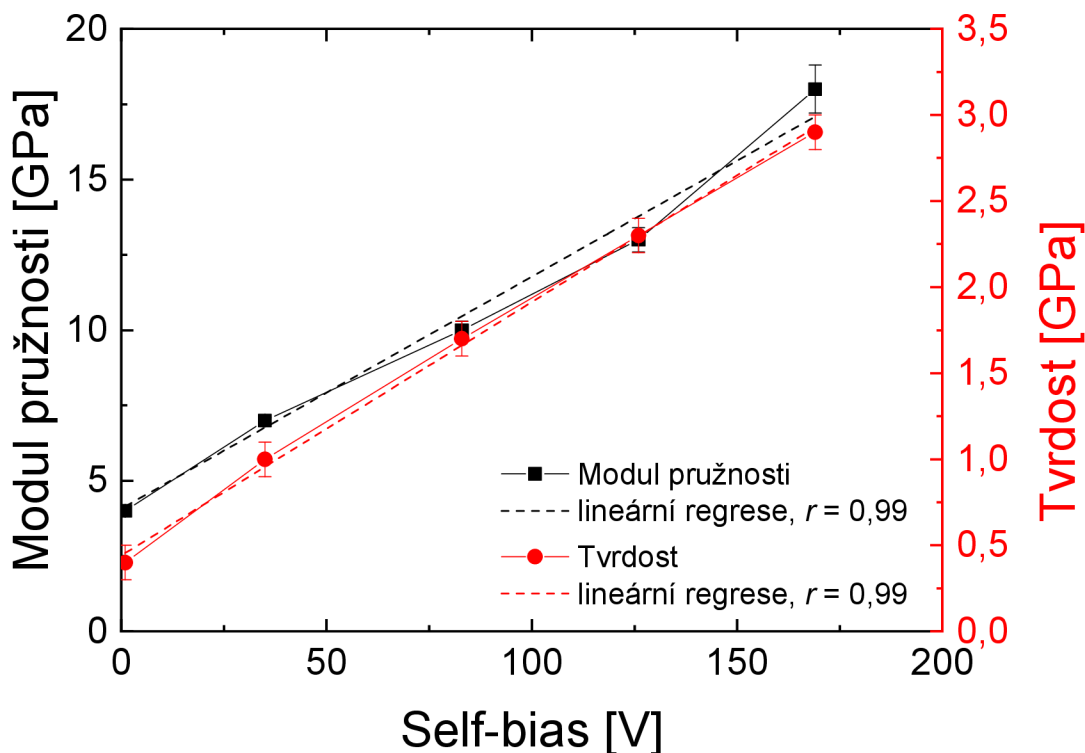
Tato studie navazuje na předchozí experimenty a výsledky [157] související s přípravou tenkých vrstev s modulem pružnosti pod 10 GPa, kdy byl sledován vliv průtoku TVS a procesního tlaku či frekvence pulzů změnami hodnot t_{on} a t_{off} na výsledné mechanické vlastnosti.

Příprava vrstev s nízkými hodnotami modulu pružnosti je vhodná především při přípravě polymerních kompozitů vyztužených povrchově upravenými vlákny. Cílem je totiž získat modul pružnosti vrstvy (mezivrstvy) přibližně o stejné hodnotě (popřípadě i nižší), než je hodnota modulu pružnosti samotné polymerní matrice, což naznačily modelové simulace [11], přičemž konvenční a komerčně používané polymery dosahují zpravidla modulu pružnosti v jednotkách GPa [51,159,160].

V rámci této studie byl studován vliv self-biasu na mechanické vlastnosti. Při vložení RF napětí na soustavu planparalelních elektrod dochází ke vzniku tzv. self-biasu (tj. záporného stejnosměrného předpětí na napájené elektrodě) v důsledku rozdílné pohyblivosti elektronů a iontů v plazmatu, přičemž pohyblivost elektronů je značně větší než iontů. Pro vznik předpětí je nezbytné, aby napájená elektroda byla připojena k RF zdroji přes blokovací kondenzátor, nebo musí být tato elektroda nevodivá (sama elektroda pak tvoří kondenzátor). Self-bias způsobuje urychlení pozitivně nabitých iontů směrem k napájené elektrodě. Substrát umístěný na této elektrodě je pak bombardován těmito vysokorychlostními ionty [2,161].

Hodnoty self-biasu pro tuto studii byly měněny od 1 do 170 V. Vrstvy byly připraveny z čistého TVS v kontinuálním režimu výboje. V tomto případě se vyšlo ze standardních podmínek pro výkon 10 W, jelikož vzorek připravený standardně při tomto výkonu vykazoval nejnižší hodnoty modulu pružnosti z výkonové série připravené v tomto režimu výboje a plazma bylo stabilní v průběhu depozice. Pro tento vzorek odpovídá hodnota self-biasu přibližně 170 V. Následně byly měněny parametry přizpůsobovacího členu, čímž došlo ke zvýšení odraženého výkonu. Ten byl v jednotlivých depozicích zvyšován, čímž bylo docíleno snižování hodnot self-biasu až ke zmíněné hodnotě 1 V. Po ustálení podmínek byly následně deponovány vrstvy.

Výsledky zobrazené v grafu (Obr. 55) ukazují lineární nárůst obou vlastností v celém rozsahu studovaných hodnot self-biasu, a to konkrétně modulu pružnosti od 4 do 18 GPa, respektive tvrdosti od 0,4 do 2,9 GPa. V obou případech platí silná pozitivní korelace mezi těmito veličinami v závislosti na použitém self-biasu, jak potvrzují hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu [162]. Nárůst mechanických vlastností opět velice dobře odpovídá nárůstu zesílení s vyšší energií dodanou plazmatu [51], a tedy s vyšší hodnotou self-biasu [163]. V rámci této série vzorků tedy bylo dosaženo hodnoty modulu pružnosti 4 GPa, což odpovídá hodnotám modulů pružnosti polymerních materiálů [160]. Takovéto materiály obsahující vyšší množství vodíku (většinou nad 40 %) a vykazující nízké hodnoty tvrdosti je pak možné nazývat polymerům podobné („*polymer-like*“) [51,164,165].



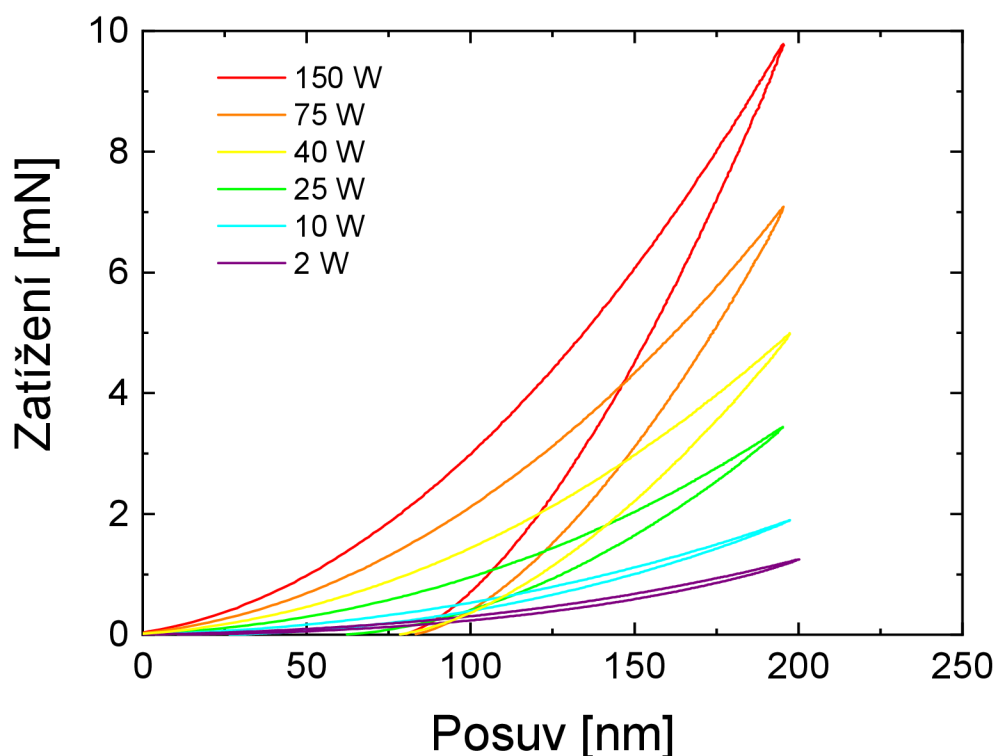
Obr. 55: Závislost modulu pružnosti a tvrdosti na hodnotách self-biasu.

4.2 4 Vliv efektivního výkonu na parametr elastického obnovení, index plasticity

Parametr elastického obnovení byl stanoven pro a-CSi:H vrstvy připravené při různých výkonech v pulzním režimu výboje z čistého monomeru o přibližné tloušťce 1 μm . V případě stanovení parametru elastického obnovení bylo použito kvazistatického nanoindentačního měření dle zátěžové funkce zobrazené na Obr. 35. V tomto případě bylo použito takové zatížení, při kterém maximální hloubka indentu odpovídala vždy 200 nm. Zatížení se tedy v tom případě měnilo od 1,3 do 9,8 mN. Při těchto testech nebylo použito konstantní hodnoty maximálního zatížení 10 mN pro všechny vrstvy, jelikož při takto vysokém zatížení docházelo k průniku hrotu do vysokých hodnot maximálních hloubek (více než 400 nm), a tedy i vysokých kontaktních hloubek, kde jsou již mechanické vlastnosti vrstev významně ovlivněny substrátem. Reziduální plastický vtisk v těchto případech byl také poměrně hluboký. Tyto zmíněné faktory v konečném důsledku nezanedbatelně ovlivňují hodnoty parametru elastického obnovení, což bylo dokázáno kvazistatickými indentačními měřeními s maximální zatěžovací silou 10 mN pro všechny vrstvy. U nižších výkonů pak byl registrován pokles elastického obnovení o jednotky % (maximálně až o 9 % u 2 W vrstvy). Tato skutečnost souvisí s poklesem parametru elastického obnovení s rostoucí maximální hodnotou zatížení, což bylo dokázáno Sujithem a Kumarem či Awinem a kol. [77,78].

Výsledné zátěžové křivky jsou pak zobrazeny v následujícím obrázku (Obr. 56). Pro názornost jsou křivky zobrazeny bez oblasti konstantního zatížení při maximální síle („*dwell time*“). Ze zobrazených křivek je zřejmé, že v případě vrstev s nižšími mechanickými vlastnostmi (modul pružnosti, tvrdost) bylo dosaženo maximální hloubky indentu s nízkými zatěžovacími silami. Po odtížení zde také došlo k vytvoření minimální zbytkové plastické deformace. Naopak u vrstev s vyššími mechanickými vlastnostmi bylo potřeba několikanásobně vyšší maximální zatížení, aby se indenter dostal do stejné maximální hloubky (≈ 200 nm).

Ze získaných křivek pak pomocí programu Origin byly spočítány hodnoty elastické a plastické energie (plochy pod příslušnými křivkami, viz Obr. 17), z nichž byl následně stanoven parametr elastického obnovení dle rovnice (25). Takto získané hodnoty parametru elastického obnovení byly vyneseny do grafu v závislosti na použitém efektivním výkonu, jak zobrazuje Obr. 57.



Obr. 56: Kvazistatické indentační křivky výkonové série a-CSi:H vrstev z čistého TVS deponovaných v pulzním režimu.

Z výsledků v grafu (Obr. 57) vyplývá, že parametr elastického obnovení s rostoucím výkonem klesá, a to od 0,86 do 0,62 v daném rozsahu studovaných výkonů. Je zřejmé, že tato závislost je lineární, přičemž Pearsonův korelační koeficient r je roven $-0,92$, což značí silnou zápornou korelaci těchto dvou veličin. Tato závislost elastického obnovení na výkonu v případě testovaných a-CSi:H vrstev však vykazuje opačný trend na rozdíl od plazmových polymerů na bázi ethyl-laktátu dle Ligotové a kol. [76].

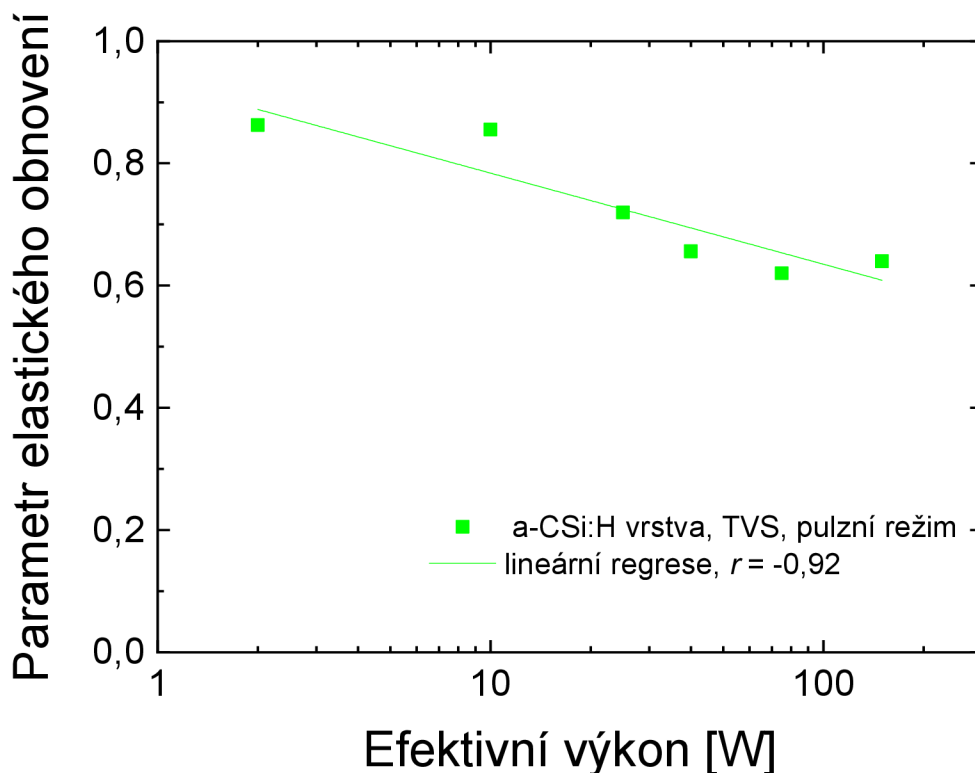
Jako doplňková hodnota k parametru elastického obnovení byl stanoven index plasticity. Následně byl vynesena poměr H/E_r (tvrdości ku redukovanému modulu pružnosti) v závislosti právě na zmíněném indexu plasticity, jak je zobrazeno v grafu na Obr. 58. Z tohoto grafu je zřejmé, že tento H/E_r poměr je lineárně závislý na zmíněném indexu plasticity. Dle Pearsonova korelačního koeficientu je zde opět silná záporná korelace mezi těmito dvěma veličinami, jelikož r je rovno $-0,85$. Tato lineární závislost koresponduje velice dobře s výsledky studie Chenga a kol. získaných pomocí modelování za použití metody konečných prvků, což také potvrdili na různých materiálech [83], či studie Yanga a kol. (zobrazují závislost poměru H/E_r na parametru elastického obnovení) [82].

Cheng a Cheng [83] odvodili vztah mezi tvrdości a redukovaným modulem pružnosti pomocí simulací konečných prvků z hlediska energie, která je dána:

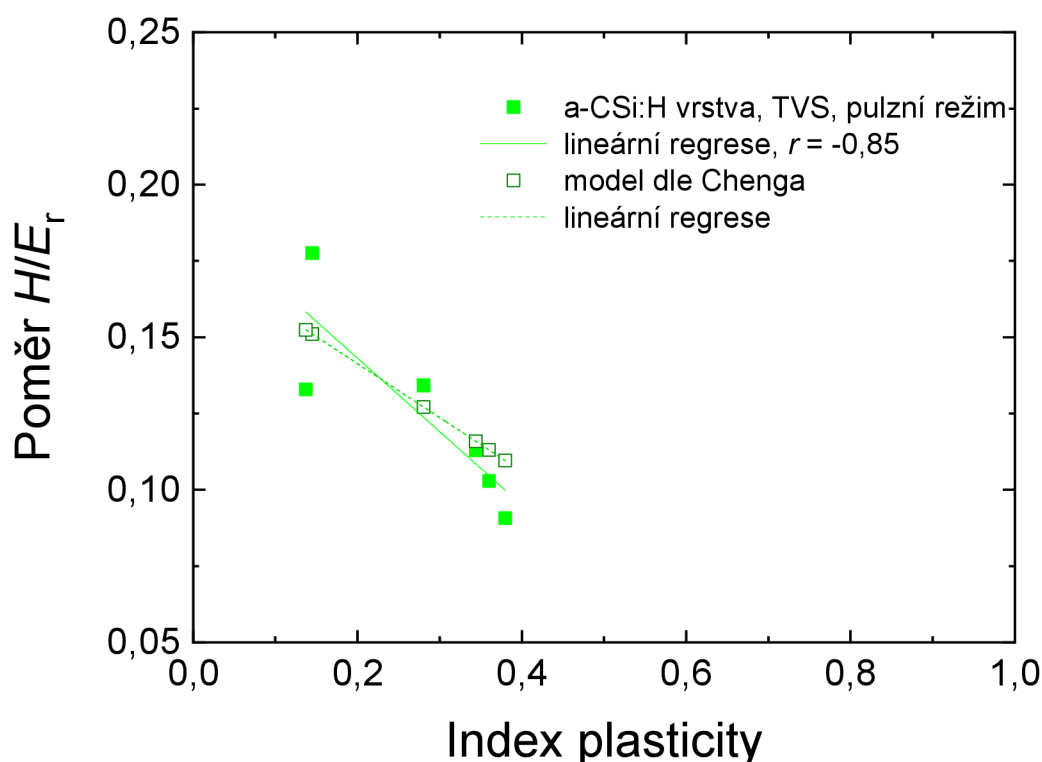
$$\frac{U_p}{U_t} = -\frac{H}{E_r} x + 1, \quad (68)$$

kdy parametr x nezávisí na materiálu ani na indentační hloubce. Je však závislý na geometrii hrotu, přesto by měl nabývat hodnot kolem 5,0. Tato hodnota by pak měla naznačovat, zda během nanoindentačních experimentů dochází k nahromadění materiálu vně okraje vtisku („*pile-up*“) či vtažení okrajů vtisku („*sink-in*“). Hodnoty kolem 5 byly stanoveny pro materiály vykazující vtažení okrajů (skla), zatímco materiály vykazující nahromadění materiálu (kovy) pak kolem 7 [83,84,166,167].

Pro testované a-CSi:H vrstvy připravené z TVS byla hodnota x určena jako 5,66, což je v dobré shodě s hodnotou získanou Ni a Chengem, kteří tuto hodnotu stanovili na 5,68 s použitím kónického hrotu [84]. Pro hrot typu Berkovich byla pak tato hodnota x kolem 6 pro DLC vrstvy [168]. Pro získanou hodnotu x a stanovené hodnoty indexů plasticity byly s využitím Chengova modelu dle rovnice (68) stanoveny odpovídající poměry H/E_r . Odpovídající hodnoty byly vyneseny do grafu spolu s experimentálně získanými daty (Obr. 58). Porovnáním experimentálně získaných hodnot a těch získaných dle Chengova modelu je možné soudit, že jsou ve velmi dobré vzájemné shodě.



Obr. 57: Graf závislosti parametru elastického obnovení na efektivním výkonu.

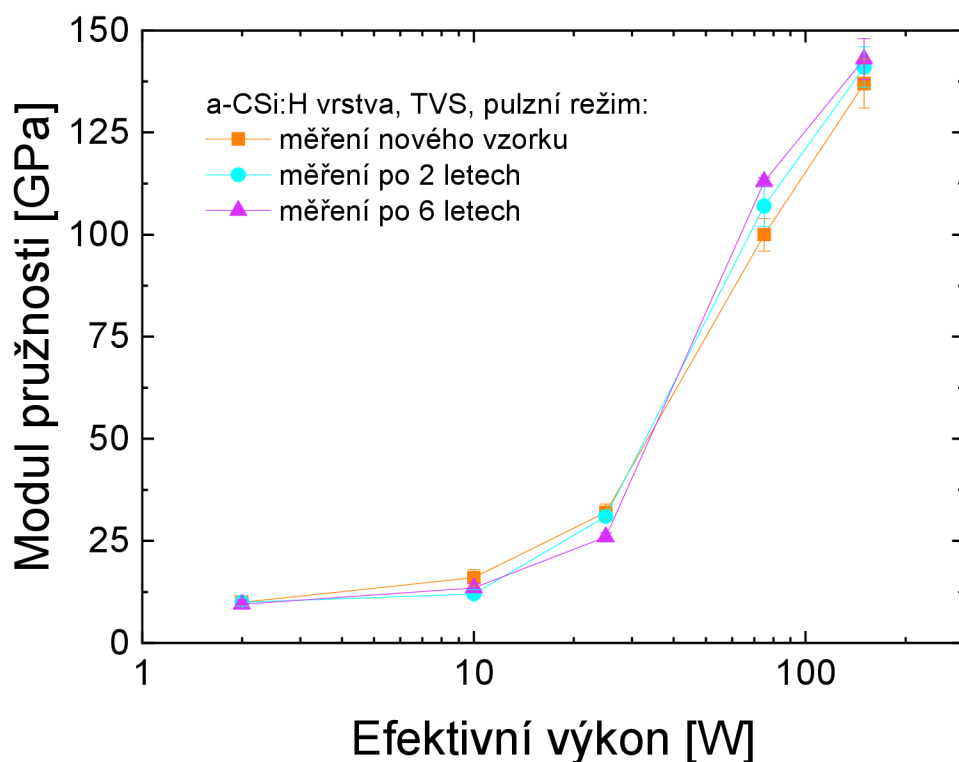


Obr. 58: Graf závislosti poměru tvrdosti ku redukovanému modulu pružnosti (H/E_r) na indexu plasticity.

4.2.5 Vliv stárnutí na mechanické vlastnosti

Dalším studovaným jevem, který by mohl ovlivňovat mechanické vlastnosti, byl vliv stárnutí deponovaných vrstev. Tato měření byla provedena na tenkých vrstvách deponovaných z čistého monomeru za použití pulzního režimu výboje při různých výkonech. Tyto vrstvy pak byly měřeny den po samotné depozici, následovalo měření po dvou letech a dále po dalších čtyřech letech (celkově tedy po šesti letech od depozice). Výsledné hodnoty jednotlivých mechanických vlastností této výkonové série měřené v čase jsou pak zobrazeny v následujících grafech na Obr. 59 (modul pružnosti) a Obr. 60 (tvrdost).

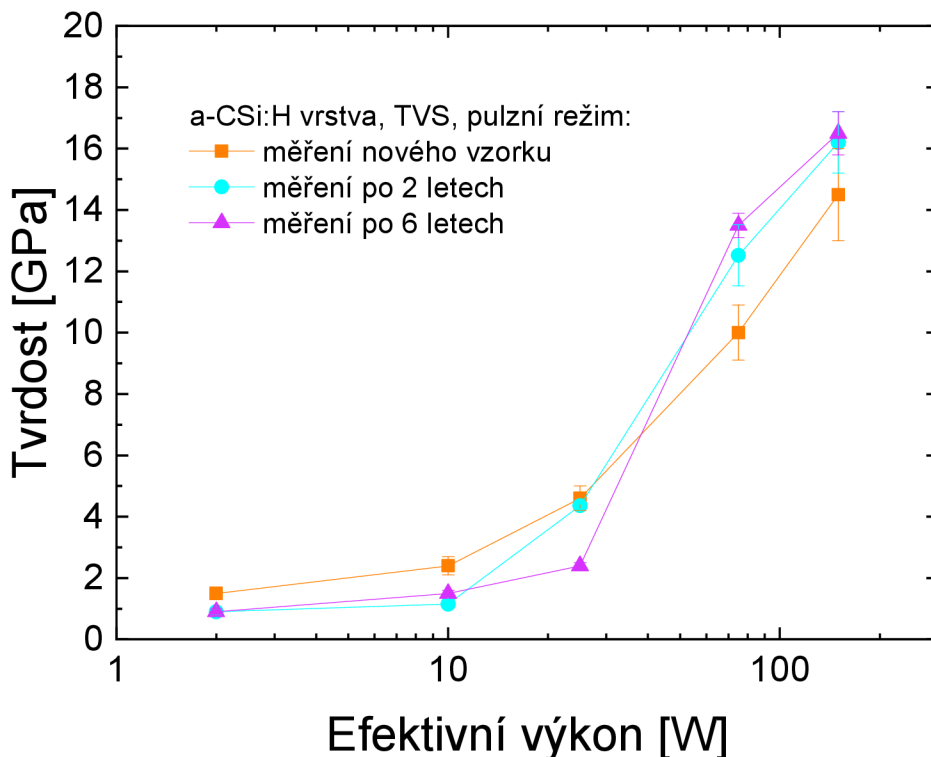
Tyto vrstvy dosahují vyšších mechanických vlastností s rostoucím efektivním výkonem dodaným plazmatu; dochází k větší fragmentaci monomeru a většímu zesílení dané C-Si síť [51,169]. S nárůstem výkonu totiž dochází k poklesu koncentrace vodíku (ze 43 na 24 %), a tedy i poklesu funkčních skupin $-CH_x$; to umožňuje vyšší zesílení zbylých uhlíkových atomů. S vyšším výkonem je možné pozorovat nárůst zastoupení uhlíku a tvorbu C=C vazby. Procentuální zastoupení křemíku (a tedy vazby Si-C) je přibližně konstantní kolem 10 % [169]. Byla zjištěna silná pozitivní korelace ($r = 0,97$) mezi hodnotami tvrdosti a získanými hodnotami modulu pružnosti pro tyto vrstvy (viz Příloha č. 5). Obě tyto mechanické vlastnosti pak shodně lineárně klesají s nárůstem procentuálního zastoupení vodíku v deponované vrstvě [169].



Obr. 59: Graf závislosti modulu pružnosti na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy (TVS, pulzní režim) pro tři různá časová měření.

Na prvním grafu (Obr. 59) zobrazujícím modul pružnosti v závislosti na výkonu pro tři měření v různých časových intervalech je zřejmé, že nedochází k žádným razantním změnám pro tyto vrstvy. V průměru je rozdíl mezi minimální a maximální hodnotou získanou pro danou vrstvu 13 %, což je akceptovatelná chyba měření. U výkonů 10 a 25 W je možné sledovat mírný pokles, u vyšších výkonů (75 a 150 W) naopak nepatrný nárůst modulu pružnosti, avšak u vyšších výkonů jsou zřejmé i vyšší směrodatné odchylky. Jsou-li brány v potaz všechny skutečnosti, je možné usuzovat, že nedošlo k žádným patrným změnám v modulu pružnosti v případě těchto a-CSi:H vrstev po dobu šesti let.

V případě obdobných výsledků pro tvrdost je z grafu (Obr. 60) evidentní, že jsou tyto změny markantnější. V případě nižších výkonů (2 až 25 W) je možné sledovat pokles tvrdosti, naopak u 75 a 150 W nárůst této veličiny. U těchto dvou vyšších výkonů je pak možné pozorovat opět vyšší hodnoty směrodatných odchylek. V případě tvrdosti mohou být rozdíly měření vyšší na rozdíl od modulu pružnosti, jelikož modul pružnosti je s kontaktní hloubkou kalibrován, avšak tvrdost je pouze dopočítávána na základě této kalibrace. Na tyto kalibrace má pak do jisté míry také vliv opotřebení indentačního hrotu (nárůst jeho poloměru zakřivení atd.).



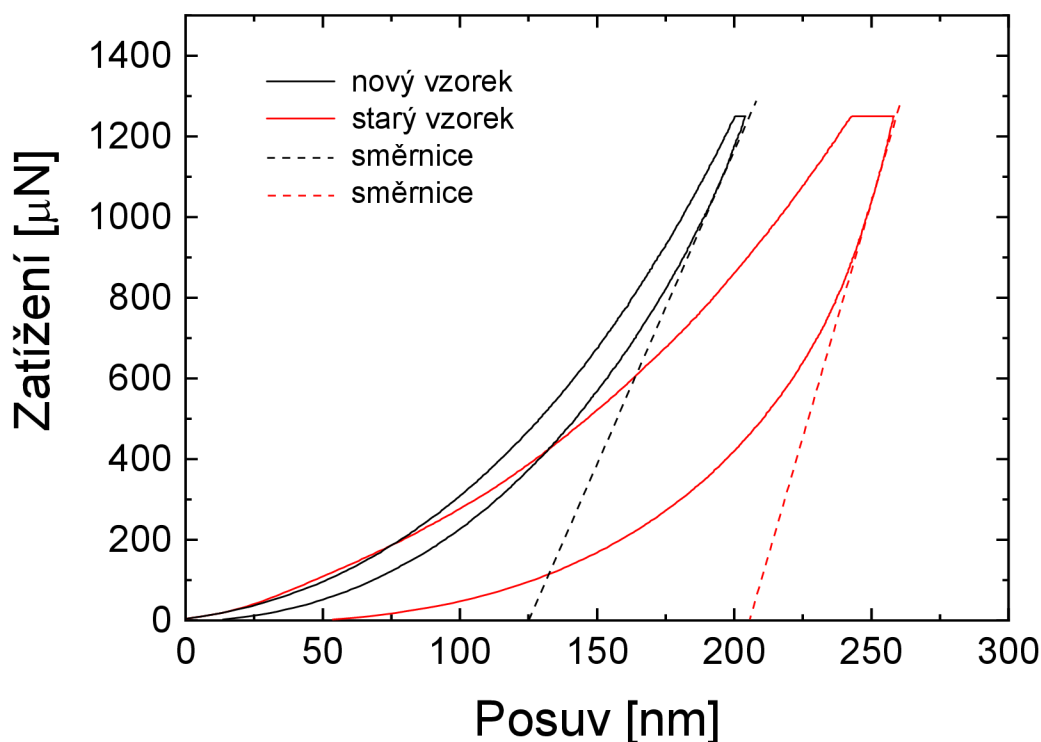
Obr. 60: Graf závislosti tvrdosti na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy (TVS, pulzní režim) pro tři různá časová měření.

Na základě získaných výsledků s přihlédnutím k směrodatným odchylkám daných měření a chybám nanoindentačních měření jako takových by bylo možné usoudit, že v případě obou sledovaných mechanických vlastností (modulu pružnosti i tvrdosti) nedošlo po dobu šesti let k jejich výrazným změnám.

Avšak u vzorku připraveného při 2 W efektivního výkonu, a v menší míře u 10 W vzorku, pak byla sledována změna průběhu indentačních křivek měřených v jednotlivých časových intervalech. Pro názornost je tento jev ukázán pouze na kvazistatickém měření pro 2W vzorek, viz Obr. 61.

Z měření vyplývá, že šest let starý vzorek se chová plastičtěji než nový vzorek a indentační hrot proniká hlouběji do vrstvy při použití shodné maximální síly. U tohoto vzorku je taktéž dosaženo vyšší směrnice tečny k odtěžovací křivce, jak je zobrazeno v grafu, a tedy vyšší tuhosti S . Kontaktní tuhost je v tomto případě až o 50 % vyšší. Jelikož platí, že $E_r \approx S/\sqrt{A}$, viz rovnice (2), a projekční plocha je pro starý vzorek opět větší v důsledku vyšší kontaktní hloubky (rovnice (8)), a to přibližně o 100 %, tak výsledné hodnoty redukovaného modulu pružnosti, potažmo modulu pružnosti, jsou takřa shodné. Pokles modulu pružnosti po šesti letech je pak maximálně v jednotkách procent, což je možné mylně považovat pouze za chybu měření. V případě tvrdosti je pak pro tyto nízké výkony opět patrný pokles, což souvisí se skutečností, kdy pro shodnou maximální sílu dojde k větší penetraci a nárůstu kontaktní hloubky, respektive projekční plochy. Jelikož je tvrdost definována jako poměr maximální

síly a právě projekční plochy, která výrazně narostla, dochází k poklesu tvrdosti. Tyto materiálové změny pak mohou souviset s postdepozičními oxidacemi, kdy je původní síť narušena kyslíkem a dochází ke vzniku skupin C=O, výraznému nárůstu skupin –OH, Si-O-Si, Si-O-C a Si-O skupin. Naopak dochází k poklesu původních CH_x skupin, dále pak Si-C a prakticky zániku Si-H vazeb, jak bylo také potvrzeno FTIR spektry. Tyto procesy pravděpodobně vedou ke snížení zesílení materiálu a v konečném důsledku i poklesu mechanických vlastností [170]. U výkonu 25 W a vyšších nebyly žádné takové změny pozorovány, ale projevují se zde naopak vyšší chyby měření, což také naznačují směrodatné odchylky. Tyto vrstvy jsou stabilní a neprojevuje se zde znatelný vliv stárnutí.



Obr. 61: Indentační křivky pro 2 W vzorek – vliv stárnutí.

4.3 Vnitřní pnutí

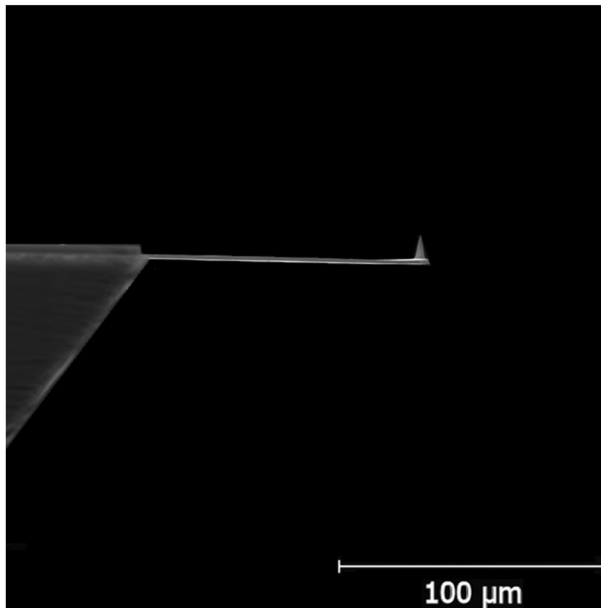
Byla provedena studie vnitřního pnutí vybraných předkládaných a-CSi:H vrstev, jelikož vnitřní pnutí patří mezi další mechanické vlastnosti tenkých vrstev, které mají významný vliv na adhezi vrstev. Vysoké hodnoty vnitřního pnutí mohou způsobovat až samovolnou delaminaci vrstvy.

4.3.1 Stanovení vnitřního pnutí

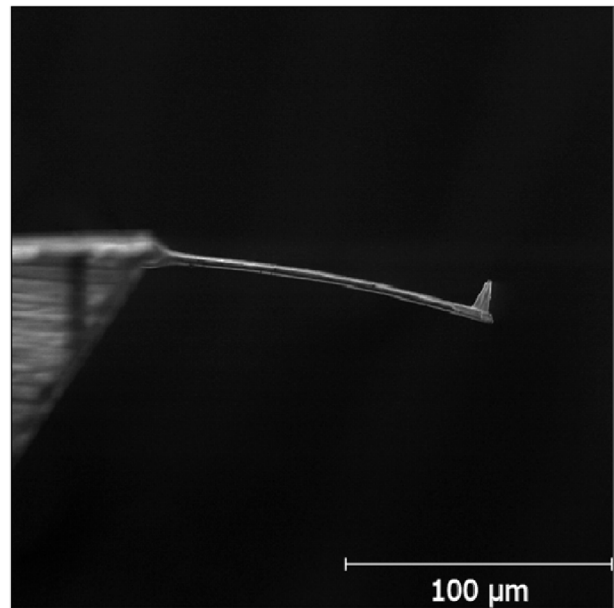
Stanovení vnitřního pnutí pomocí ramének

Poloměr zakřivení systému vrstva-substrát v rámci studie reziduálního vnitřního pnutí ve vrstvě na křemíkových raménkách byl stanoven pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Před samotným měřením bylo ověřeno, že raménko nevykazuje prohnutí již před samotnou depozicí vrstvy, viz Obr. 62. Po depozici pak bylo změřeno prohnutí raménka s nadeponovanou vrstvou, tzn. poloměr zakřivení, ze snímku získaného pomocí SEM

(Obr. 63). Dále pak byla také určena tloušťka raménka. Tloušťka vrstvy byla stanovena pomocí spektroskopické elipsometrie na planárním křemíkovém waferu, mechanické vlastnosti použité pro výpočet vnitřního pnutí jsou uvedeny v kapitole 3.5.



Obr. 62: SEM snímek – rovné raménko před samotnou depozicí.

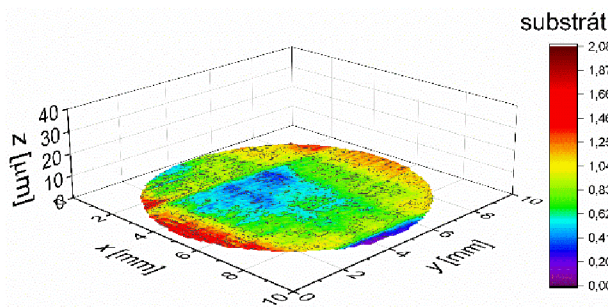


Obr. 63: SEM snímek – pruhnuté raménko s nadeponovanou vrstvou.

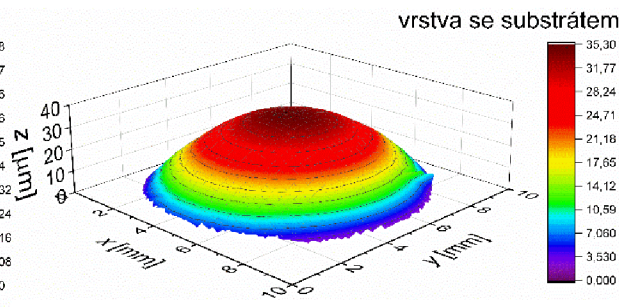
Stanovení vnitřního pnutí pomocí skleněných rovinných substrátů

Vyhodnocení vnitřního pnutí na skleněných substrátech probíhalo pomocí softwaru Gwyddion tak, že byl odečten povrch čistého substrátu (Obr. 64) získaný pomocí optické profilometrie od povrchu substrátu s již nadeponovanou vrstvou (Obr. 65). Takto byl získán výsledný povrch vrstvy bez zatížení původními nerovnostmi či prohnutím substrátu (Obr. 66). Tímto povrchem byly následně provedeny dva na sebe kolmé řezy, které byly proloženy kružnicí a stanoven jejich poloměr zakřivení. Ten dále sloužil pro výpočet vnitřního pnutí dle Stonyho rovnice (29), jak bylo uvedeno v kapitole 2.5. Pomocí mikrometru byla stanovena průměrná tloušťka substrátu, mechanické vlastnosti byly použity dle Tab. 4.

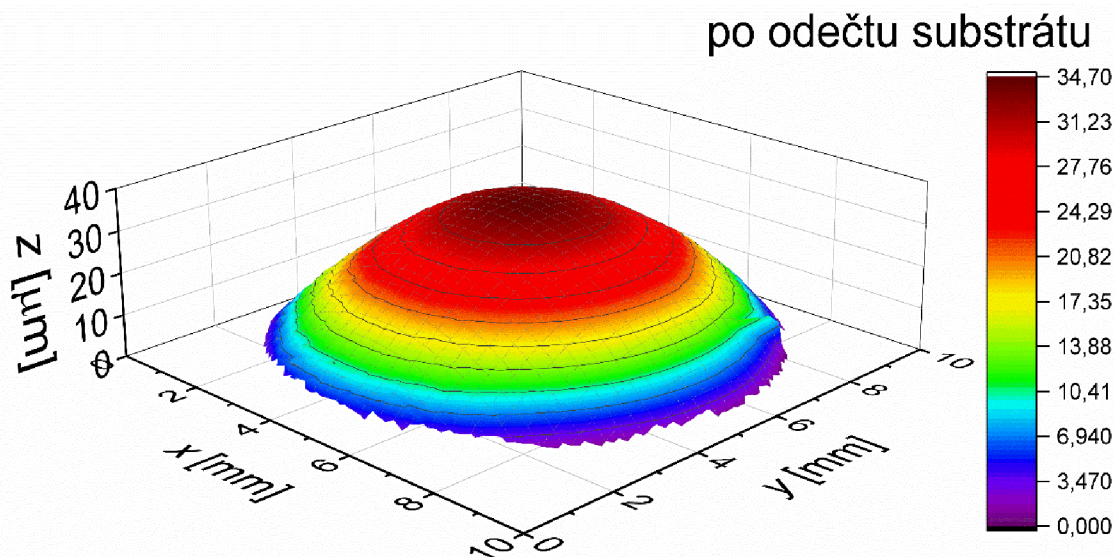
Příklad vyhodnocení pro 150 W vzorek připravený z čistého prekurzoru o tloušťce 1 μm je zobrazen níže (viz Obr. 64 – Obr. 66). Poloměry zakřivení čistého skleněného substrátu (tloušťka 109 μm) byly v tomto případě 16,8 a 15,6 m. Poloměr zakřivení substrátu s vrstvou pak odpovídal 36,4 a 39,4 cm. Po odečtu pak byly získány hodnoty 35,1 a 38,0 cm. Vnitřní pnutí pro jednotlivé osy pak bylo stanoveno pro daný vzorek na $-0,52$ a $-0,49$ GPa.



Obr. 64: Povrch skleněného substrátu získaný pomocí optické profilometrie.



Obr. 65: Povrch skleněného substrátu s nadeponovanou vrstvou.



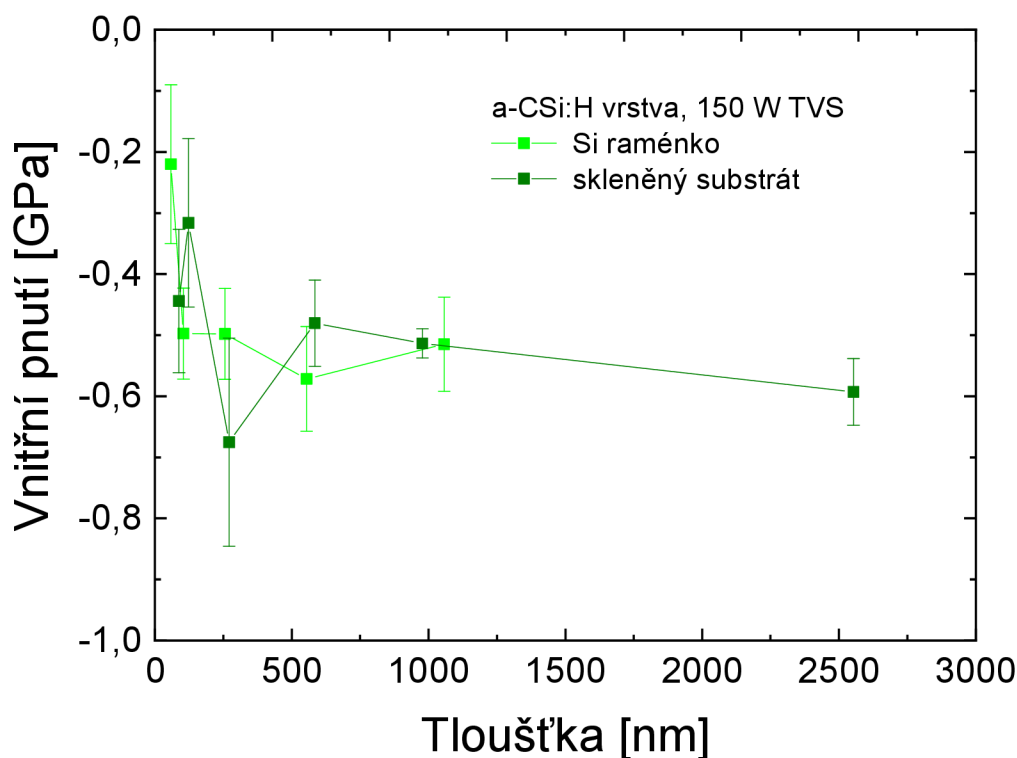
Obr. 66: Znázornění deformace vzorku (pomocí vrstevnic).

4.3.2 Vliv tloušťky na vnitřní pnutí

Na tenkých a-CSi:H vrstvách připravených z čistého TVS za použití nejvyššího výkonu (150 W) byl studován vliv tloušťky na hodnoty vnitřního pnutí. Takto byla připravena série vrstev s tloušťkami od 58 do 1 057 nm při depozicích na raménka, na skleněné substráty pak s tloušťkami od 88 do 2 553 nm. Výsledné vnitřní pnutí bylo stanoveno pomocí prohnutí křemíkových ramének i skleněných substrátů, jejichž detailní popis byl uveden v kapitole 4.3.1. Vypočítané střední hodnoty vnitřního pnutí jsou pak uvedeny v následujícím grafu (Obr. 67) spolu se směrodatnými odchylkami. V případě využití ramének v této studii však byla směrodatná odchylka stanovena na 15 % dané hodnoty vnitřního pnutí, jelikož bylo měření provedeno za použití pouze jednoho raménka (vyjma 58 nm vzorku, kde byla raménka dvě).

U všech studovaných vrstev bylo pozorováno reziduální tlakové napětí, a tedy hodnota vnitřního pnutí je uváděna v grafech záporně. Vnitřní pnutí vrstvy o tloušťce 58 nm bylo stanoveno pomocí prohnutí raménka na $-0,2$ GPa. U větších tlouštěk deponovaných na raménka (100 nm až $1,1$ μm) hodnota vnitřního pnutí saturovala na hodnotě kolem $-0,5$ GPa. V případě měření vnitřního pnutí stanoveného na skleněných substrátech pak byly pozorovány větší změny s nárůstem tloušťky vrstev, avšak u nižších tlouštěk byla také pozorována podstatně větší směrodatná odchylka měření, a tedy je možné říci, že vnitřní pnutí

se s tloušťkou v těchto případech významně nemění. Střední hodnota pro jednotlivé tloušťkové série je pak shodně $(-0,5 \pm 0,1)$ GPa. Na základě těchto měření byly deponovány vrstvy s přibližnou tloušťkou $1,0 \mu\text{m}$ pro další studie zaměřené na vnitřní pnutí. Při větších tloušťkách vrstev byly směrodatné odchylky stanovených průhybů (a následně i vnitřního pnutí) totiž nižší, a tedy vhodnější pro další studium.

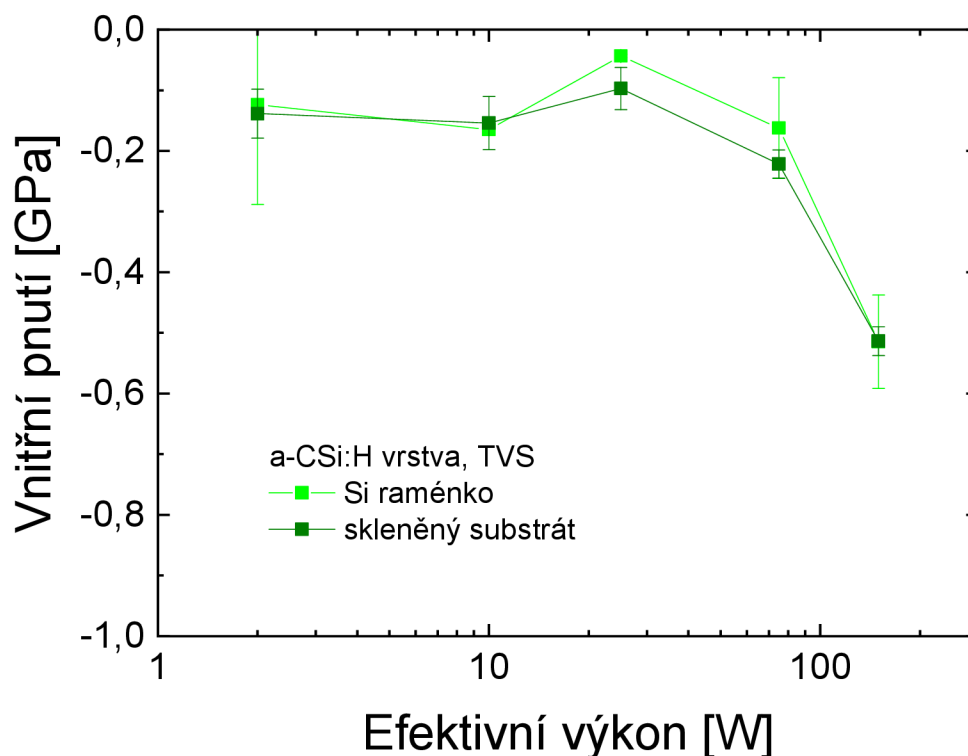


Obr. 67: Graf závislosti vnitřního pnutí na tloušťce pro a-CSi:H vrstvu (150 W, TVS).

4.3.3 Vliv výkonu na vnitřní pnutí

Následně bylo studováno vnitřní pnutí na a-CSi:H vrstvách z čistého prekurzoru TVS, přičemž byl měněn použitý výkon dodávaný plazmatu pro jednotlivé depozice od 2 do 150 W. Tlouška pak byla shodně přibližně $1 \mu\text{m}$. Vrstvy byly deponovány jak na křemíkové raménko použitá v předchozí studii, tak i na skleněné kruhové substráty, jejichž parametry jsou v Tab. 4. Vyhodnocení vnitřního pnutí s použitím jak ramének, tak plošných kruhových substrátů bylo uvedeno v kapitole 4.3.1. Výsledné hodnoty vnitřního pnutí jsou pak uvedeny souhrnně v grafu na Obr. 68.

I v případě této výkonové série bylo zjištěno reziduální tlakové pnutí ve vrstvách. V případě obou použitých substrátů bylo stanoveno vnitřní pnutí shodně v rozsahu od 0 do $-0,2$ GPa pro výkony 2 až 75 W. V případě 150 W vzorku je pak hodnota vnitřního pnutí přibližně $-0,5$ GPa. Zjištěný rozsah hodnot velice dobře odpovídá výsledkům získaným na DLC vrstvách (o tloušťce $0,9\text{--}1,1 \mu\text{m}$) deponovaných pomocí PECVD na křemíkové substráty, kdy vnitřní pnutí dosahovalo hodnot od $-0,1$ do $-0,7$ GPa [171]. Řádově nižší hodnoty pak byly stanoveny pro tyto vrstvy na oceli [171].



Obr. 68: Graf závislosti vnitřního pnutí na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy z čistého TVS na dvou různých substrátech (křemíkové raménko a skleněný kruhový substrát).

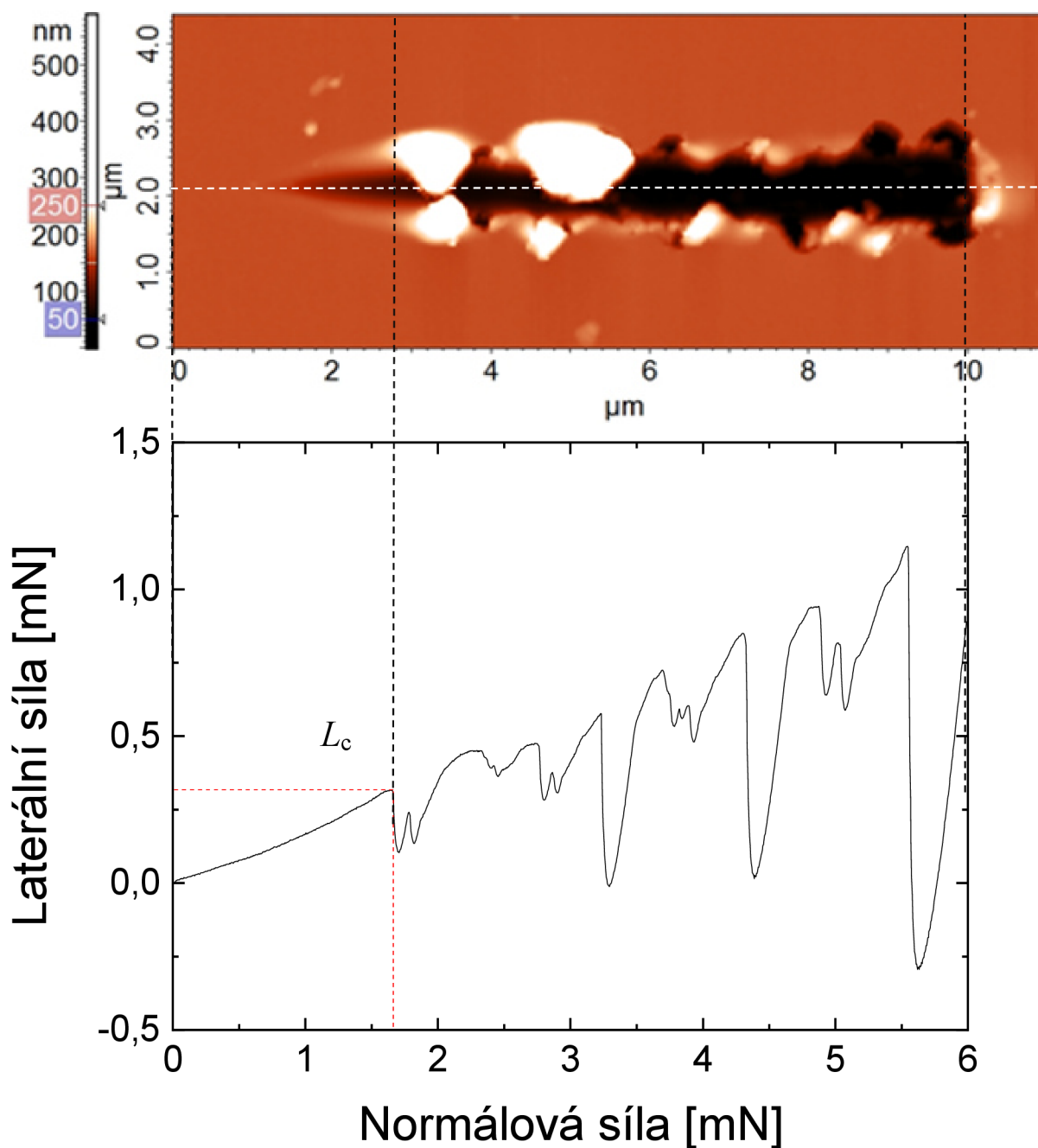
Výsledky získané na obou použitých substrátech spolu velice dobře korespondují, avšak vnitřní pnutí měřené na raménkách vykazuje v některých případech větší směrodatné odchylky než měření na kruhových skleněných substrátech. Testování na raménkách může být do jisté míry zkresleno růstem tenké vrstvy z obou stran raménka. Vnitřní pnutí vrstvy deponované na raménko může být ovlivněno například hrotem na použitém AFM raménku, nebo také zlatou reflexní vrstvou a adhezní vrstvou, které jsou z opačné strany raménka, než je hrot. U těchto substrátů také byla sledována v malé míře torze tohoto raménka po depozici tenké vrstvy.

Veškeré hodnoty vnitřního pnutí vrstev studovaných v rámci této studie dosahují relativně nízkých hodnot s maximální hodnotou okolo $-0,5$ GPa [172]. Nízké hodnoty vnitřního napětí mohou být způsobeny přítomností křemíku v deponovaných vrstvách [165,172]. Obdobné hodnoty byly také získány pro vrstvy ze směsi trimethylsilanu a methanu deponované pomocí PECVD [173]. Ve všech studovaných případech se jednalo o reziduální tlakové napětí ve vrstvách. To odpovídá tvrzení, že vrstvy deponované pomocí depozičních procesů, jako jsou PVD, PECVD či CVD, vykazují zpravidla tento typ vnitřního pnutí [172]. U žádné vrstvy testované jakoukoli metodou v této práci nebyla sledována samovolná delaminace vrstvy v důsledku vysokého vnitřního pnutí, a to zpravidla po dobu několika let.

4.4 Kritické normálové zatížení jakožto míra adheze

4.4.1 Vrypová zkouška a její vyhodnocení, korelace s AFM

Pomocí vrypové zkoušky byly testovány tenké vrstvy, které byly nadeponovány o přibližné tloušťce $0,1 \mu\text{m}$ (vyjma tloušťkových sérií). Testovacím zařízením byla speciální indentační hlava upevněná na základnu SPM mikroskopu. Maximální normálová síla byla použita zpravidla 6 mN , popřípadě 10 mN pro vzorky, u kterých nedošlo k selhání adheze při nižší hodnotě normálové síly.



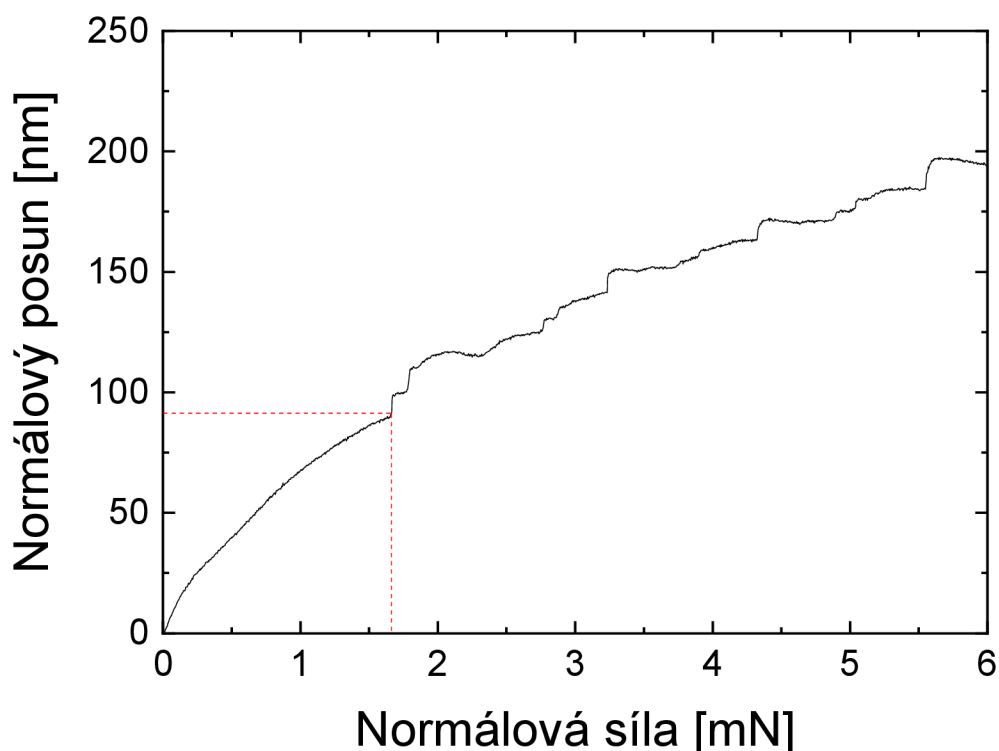
Obr. 69: Graf závislosti laterální síly na normálové síle, který je korelován s místem selhání adheze na snímku získaného pomocí mikroskopie atomárních sil.

Standardní hrot používaný pro měření vrypové zkoušky byl konosférický hrot s poloměrem zakřivení 1,1 μm . Dále pak byly použity dva hroty typu Berkovich s rozdílnými poloměry zakřivení (konkrétně 150 nm a přibližně 250 nm) pro posouzení vlivu typu indentoru, ale i jeho poloměru zakřivení, na samotnou vrypovou zkoušku.

Z výsledků získaných v předešlé studii [174] a výsledků zobrazených níže (Obr. 74) vyplývá, že připravené vzorky jsou homogenní, přesto byla samotná měření prováděna uprostřed připravených vzorků. Na každém vzorku bylo provedeno deset vrypů, ze získaných zátěžových křivek jednotlivých měření byla určena hodnota kritického normálového zatížení (v grafech uváděno pouze jako kritické zatížení) jakožto míry adheze [104], při níž nastalo přerušení spojitosti. Z těchto hodnot byl dále spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka, ty pak byly vyneseny do předložených grafů za použití programu Origin. Stanovené hodnoty L_c jsou v textu uváděny s přesností na jednotky μN , aby bylo v některých případech vůbec možné postihnout a naznačit směrodatnou odchylku získanou pro daný vzorek. Chyba samotného testování zahrnující i přípravu vzorků či jejich tloušťku atd. je však podstatně vyšší, a tedy v případě popsání trendu či obecné charakterizace vzorku (je-li to dostačující) apod. je pak tato hodnota udávána v desetínách mN.

Vlastní vyhodnocení vrypové zkoušky nejen s odečtem hodnoty kritického normálového zatížení, ale i korelací místa selhání adheze vrstvy z naměřených zátěžových křivek a AFM snímku je zobrazeno i v této kapitole na předložených grafech a AFM snímku (Obr. 69 – Obr. 72). Konkrétně se pak jedná o zátěžové křivky získané z měření vzorku připraveného při 2 W efektivního výkonu z čistého monomeru tetravinylsilanu, přičemž tloušťka tohoto vzorku je 92 nm a modul pružnosti této vrstvy 10 GPa. Zátěžové křivky zobrazují závislosti laterální síly (Obr. 69), normálového posunu hrotu (Obr. 70) a v neposlední řadě také frikčního koeficientu (Obr. 71) na normálové síle. Počátek zobrazeného vrypu na AFM snímku byl umístěn do pozice 0 μm na ose x , jak je znázorněno na předchozím obrázku (Obr. 69); místo selhání adheze odpovídající L_c je označeno černou přerušovanou čarou. Toto zobrazení AFM snímků s naznačeným místem selhání adheze platí pro všechny použité obrázky vrypů, s tím rozdílem, že jsou snímky otočeny svisle, tedy počátek je v pozici 0 μm na ose y .

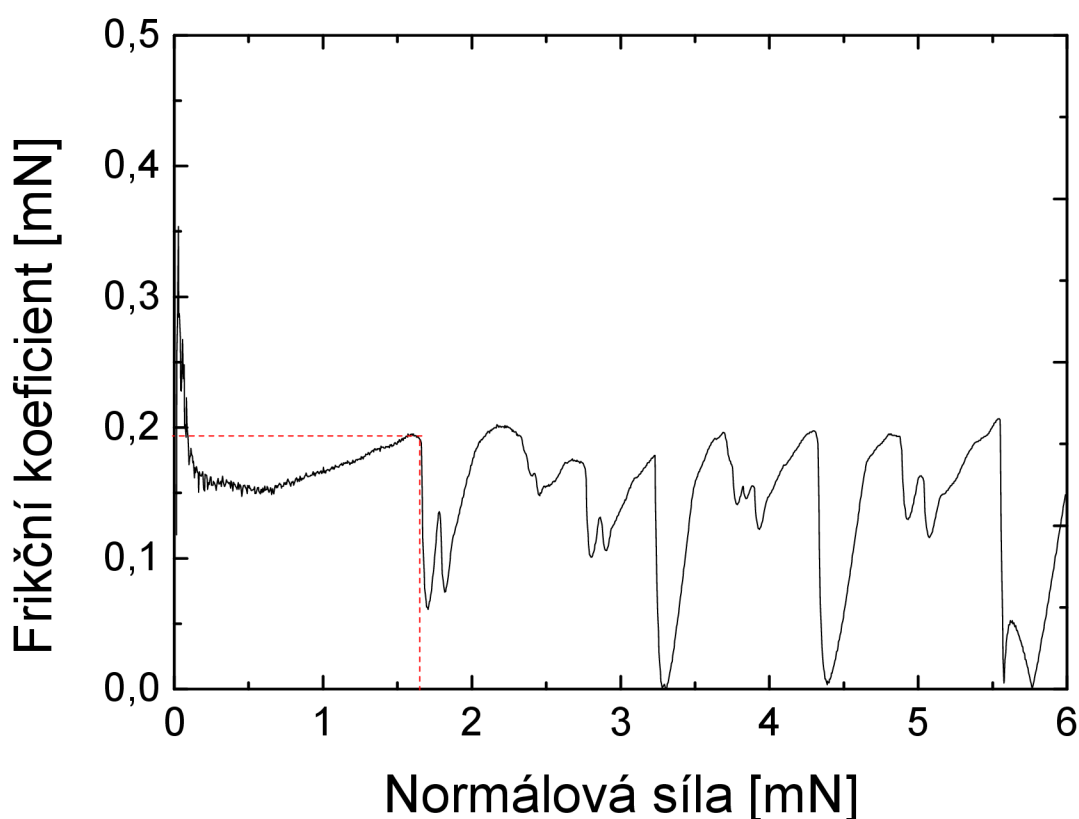
Jak je patrné z grafu závislosti laterální složky síly na normálové (Obr. 69), došlo zde ke skokovému poklesu postupně narůstající laterální síly. Právě tento bod odpovídá selhání adheze vrstvy, což znamená, že v daném místě byla vrstva oddělena od substrátu. Zmíněný prudký pokles souvisí s náhlým kontaktem hrotu a povrchu substrátu následovaný okamžitým zabořením indentačního hrotu do substrátu. Po razantním poklesu laterální složky síly následuje růst této hodnoty, což souvisí se situací, kdy hrot překonává materiál, který se před ním nahromadil. Tyto významné změny laterální síly se v průběhu samotné vrypové zkoušky opakují ještě několikrát před jejím skončením.



Obr. 70: Graf závislosti normálového posunu na normálové síle.

Dále je také možné kontrolovat hloubku průniku indentoru, zejména pak při selhání adheze vrstvy, a to z grafu závislosti normálového posunu na normálové síle (Obr. 70). Toho je možné dosáhnout, protože hloubka zanoření hrotu je charakterizována normálovým posunem, a právě v místě, ve kterém dochází k proškrábnutí vrstvy až na substrát, získáme tuto hodnotu normálového posunu, tedy hloubky. U těchto vrstev se většinou jednalo o hloubku, která odpovídala tloušťce vrstvy (kolem 100 nm). V tomto konkrétním případě je tloušťka samotné a-CSi:H vrstvy změřená pomocí spektroskopické elipsometrie 92 nm. Jak ukazuje zátěžová křivka v grafu na Obr. 70, hodnota normálového posunu, při které došlo k odstranění vrstvy od substrátu, je rovna 91 nm, z čehož plyne, že porušení vrstvy nastalo právě na rozhraní vrstva-substrát. To znamená, že nedochází ke kohezivnímu porušení ve vrstvě, ale dochází k poruchám na fázovém rozhraní (selhání adheze), a tudíž je možné kritické normálové zatížení brát jako míru adheze [139].

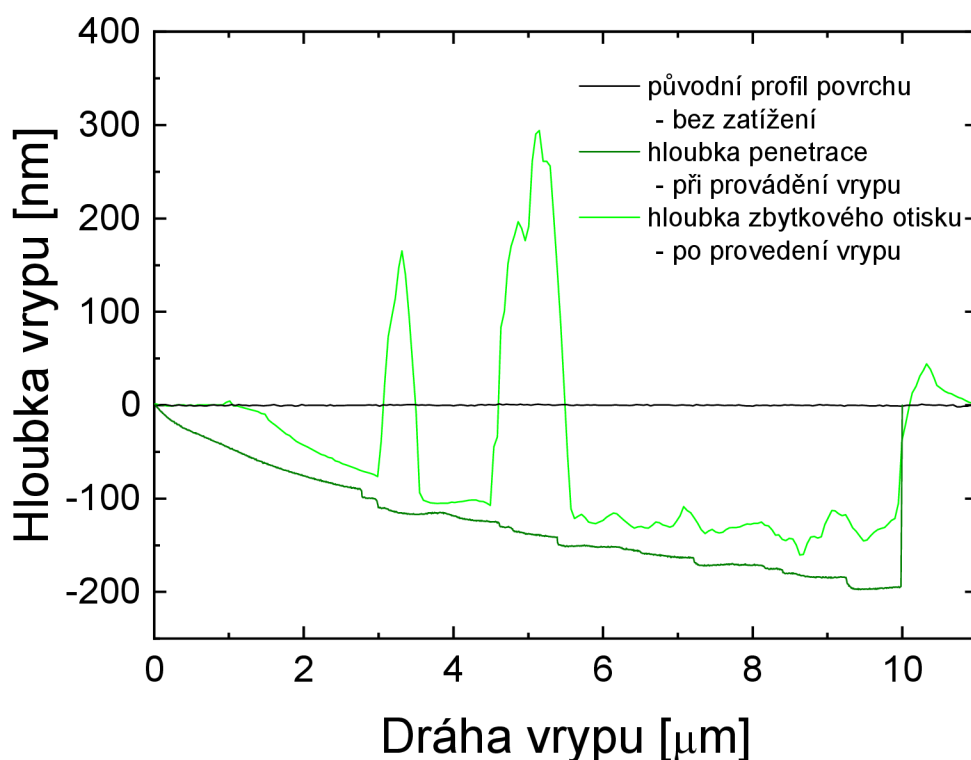
Analogicky ke grafu závislosti laterální složky síly na normálové síle je graf zobrazující závislost frikčního koeficientu na normálové síle, viz Obr. 71. I zde je opět zřejmý náhlý pokles hodnoty frikčního koeficientu, který zprvu narůstá. Po poklesu je patrný opět nárůst a dále se opakující tyto fluktuace hodnot frikčního koeficientu. To také odpovídá předchozímu grafu na Obr. 69, jelikož frikční koeficient je roven poměru laterální a normálové síly. Všechny tři zobrazené závislosti v grafech (Obr. 69 – Obr. 71) spolu plně korelují. Shodně z nich lze tedy vyhodnotit místo selhání adheze, a tudíž získaná hodnota kritického normálového zatížení pro předložený vzorek připravený při efektivním výkonu 2 W z čistého tetra vinylsilanu je rovna 1,7 mN (pro konkrétní měření, které je zde zobrazeno se pak jedná o hodnotu 1 663 μ N).



Obr. 71: Graf závislosti frikčního koeficientu na normálové síle.

Jak již bylo řečeno dříve, tak je vrypová zkouška zpravidla doplňována vhodným typem mikroskopie. V tomto případě byla použita již zmíněná mikroskopie atomárních sil. Následně pak se získanými zátěžovými křivkami bylo možné korelovat AFM snímky (popř. profily vrypů) a určit tak poměrně přesně místo selhání adheze dané vrstvy, charakter a rozsah porušení těchto vrstev a míru elastické či plastické deformace, jak je zobrazeno na Obr. 72.

V tomto grafu jsou zobrazeny tři profily (ty odpovídají bílé tečkované čáře vedené osou vrypu – podélný řez na Obr. 69), přičemž první byl získán před samotným provedením vrypu a jedná se o profil povrchové topografie vrstvy. Následuje profil, který je získán v průběhu samotného měření, kdy hrot proniká do samotné vrstvy v průběhu zatěžování dle nastavené funkce (Obr. 37). Poslední profil odpovídá zbytkovému otisku vrypu. Z takto získaných dat je možné reprodukovat charakter vrypu, kdy v tomto případě je velice dobře patrné, že v počáteční fázi dochází k úplnému elastickému obnovení vrstvy. Taktéž je zde vidět skoková změna hloubky penetrace při provádění vrypu a následuje množství materiálu ve vrypovém kanálu, který se do něj propadl po průchodu hrotu. Je také evidentní, že v průběhu testu došlo k průniku hrotu až do substrátu.



Obr. 72: Graf závislosti profilu povrchu před zatížením, v průběhu vrypu a po provedení vrypové zkoušky.

4.4.2 Vliv rychlosti zatěžování

Jako jedna z prvních byla vybrána studie zabývající se vlivem rychlosti zatěžování na hodnotu kritického normálového zatížení, protože se jedná o tzv. intrinický parametr, který souvisí se samotným testováním a výrazně ovlivňuje výsledky vrypové zkoušky. Rychlost zatěžování byla měněna od 4 do 20 $\text{mN}\cdot\text{min}^{-1}$, přičemž testování proběhlo na tenkých vrstvách a-CSi:H deponovaných z čistého TVS za použití efektivního výkonu 2 W a 150 W. Výsledky této studie jsou zobrazeny v následujícím grafu na Obr. 73.

Pro vzorek připravený při 150 W efektivního výkonu je rozsah hodnot od $(4\,305 \pm 74) \mu\text{N}$ do $(4\,423 \pm 84) \mu\text{N}$, tyto hodnoty odpovídají nejnižší a nejvyšší rychlosti zatěžování. Jedná se však o nepatrné změny kritického normálového zatížení v rámci chyb měření. Střední hodnota spočítaná z těchto měření je $(4\,365 \pm 51) \mu\text{N}$.

V případě vzorku a-CSi:H připraveného při 2 W efektivního výkonu z čistého TVS je rozptýl hodnot podstatně větší než v případě 150 W vzorku. Zde dochází k postupnému nárůstu od hodnoty $(1\,291 \pm 59) \mu\text{N}$ pro rychlost zatěžování odpovídající hodnotě 4 $\text{mN}\cdot\text{min}^{-1}$ až do hodnoty $(1\,989 \pm 80) \mu\text{N}$ pro 20 $\text{mN}\cdot\text{min}^{-1}$. Střední hodnota kritického normálového zatížení pro měření vlivu rychlosti zatěžování na 2 W vzorku pak byla stanovena na hodnotu $(1\,693 \pm 286) \mu\text{N}$. V tomto případě se jedná již o významný nárůst hodnoty kritického normálového zatížení, což může být způsobeno vlastnostmi vrstvy, přičemž tato odpovídá tzv. polymerům podobným vrstvám a má nízkou tuhost.

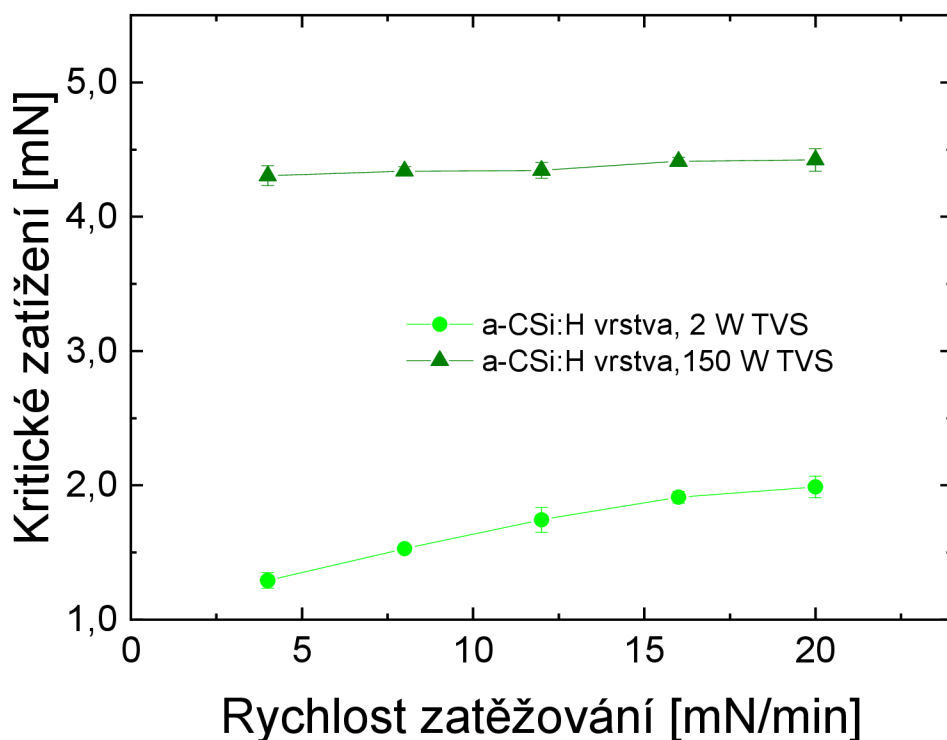
Tyto získané trendy pro dvě a-CSi:H vrstvy odpovídají výsledkům získaným Steinmannem a jeho týmem, kteří testovali vrstvy TiC na oceli připravené pomocí CVD. Na těchto TiC

vrstvách bylo zjištěno, že s rostoucí rychlostí zatěžování postupně narůstá kritické normálové zatížení, až dochází k saturaci této veličiny, přičemž pro daná měření byla použita konstantní rychlost provedení vrypu [108]. Obdobné výsledky byly dosaženy Randallem a kol. [113]. Z těchto výsledků, je pak možné usuzovat, že pro 2 W vzorek se pohybujeme v oblasti, kde dochází k výraznému nárůstu kritického normálového zatížení v závislosti na rychlosti zatěžování. Naopak u 150 W vzorku se pohybujeme již v oblasti saturace. Tento rozdíl mezi dvěma testovanými vrstvami může být způsoben výraznými změnami v jejich mechanických vlastnostech, jak je zobrazeno v grafech na Obr. 59 a Obr. 60.

Na základě těchto měření byla pro standardní měření vybrána rychlost zatěžování $12 \text{ mN}\cdot\text{min}^{-1}$, což odpovídá provedení vrypu s maximální zatěžovací silou 6 mN, která je dosažena během 30 s. V případě této práce bylo vždy dosaženo maximální síly v daném čase na dráze odpovídající $10,0 \text{ }\mu\text{m}$, tzn., že rychlost provedení vrypu byla vždy konstantní, a to $0,33 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ při zatěžování do maximální síly 6 mN (výjimku pak tvoří data získaná pro následující graf). Tyto parametry byly vybrány a použity pro všechna měření, protože pro správnou analýzu vrypové zkoušky je nutné zachování co největšího počtu parametrů konstantních [114].

Konstantní hodnota rychlosti provedení vrypu je také důležitá, jelikož kritické normálové zatížení klesá s rostoucí hodnotou rychlosti provedení vrypu [108]. Toto chování a získané závislosti souvisí s rostoucí pravděpodobností výskytu (vedoucí k poklesu kritického normálového zatížení) defektní adheze mezi vrstvou a substrátem ve studovaném rozsahu zatěžovacích sil v závislosti na klesající hodnotě poměru mezi rychlostí zatěžování ku rychlosti provedení vrypu [108].

V několika málo případech byla použita maximální zatěžovací síla 10 mN z důvodu vyšších hodnot kritického normálového zatížení způsobující selhání adheze daných vrstev (systémů vrstva-substrát). Ostatní parametry však byly zachovány, tzn. dráha vrypu $10,0 \text{ }\mu\text{m}$ a dosažení maximálního zatížení (i této dráhy) za 30 s. Z toho plyne, že byla jiná rychlost provedení vrypu než pro standardní měření. Na tenké vrstvě připravené z čistého TVS při 150 W efektivního výkonu bylo zjištěno, že při daném nastavení (maximální zatížení 10 mN dosaženo za 30 s na dráze $10,0 \text{ }\mu\text{m}$) vychází hodnota kritického normálového zatížení $(4\,423 \pm 84) \text{ }\mu\text{N}$. Při použití stejné zátěžové funkce s pouhou změnou délky vrypu, která byla tentokrát $16,6 \text{ }\mu\text{m}$ (přičemž tato délka odpovídá stejnému poměru rychlosti zatěžování ku rychlosti provedení vrypu jako u standardních měření, a to $0,6 \text{ mN}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), byla tato hodnota stanovena na $(4382 \pm 100) \text{ }\mu\text{N}$. Z těchto výsledků je možné říci, že v daných případech by neměla být pozorovatelná žádná změna kritického normálového zatížení i s mírným nárůstem rychlosti provedení vrypu při zachování konstantní rychlosti zatěžování. I v tomto případě se jedná pouze o chyby způsobené samotným měřením.



Obr. 73: Graf závislosti kritického normálového zatížení pro různé zatěžovací rychlosti.

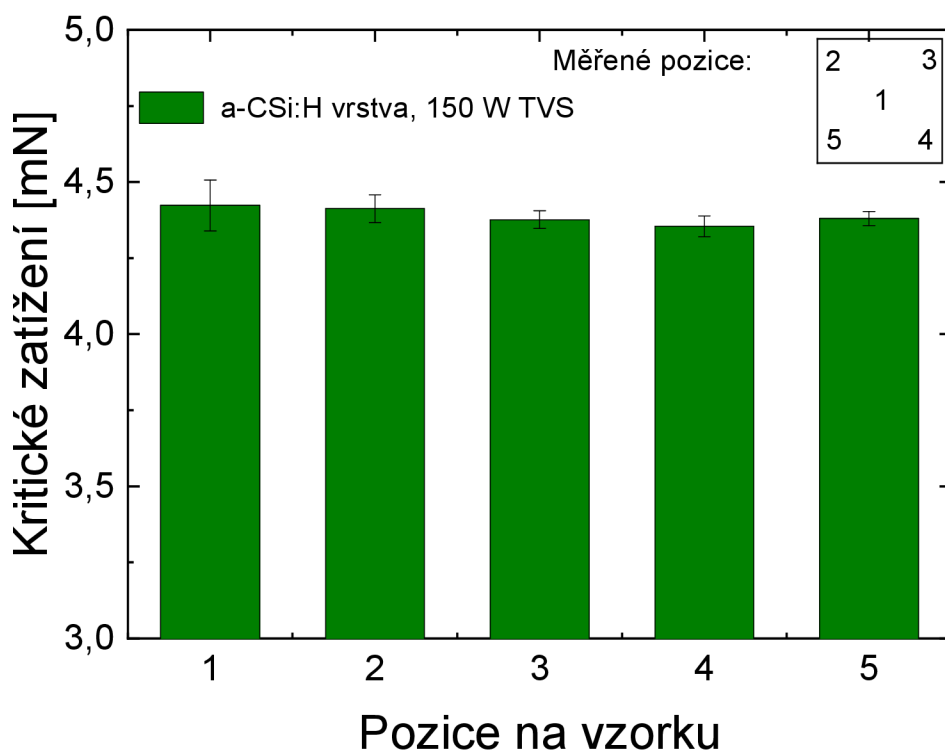
4.4.3 Reprodukovatelnost měření

Reprodukovatelnost vrypové zkoušky v rámci vzorku

U vzorku připraveného z čistého TVS v pulzním režimu výboje s dodaným efektivním výkonem 150 W byla sledována reprodukovatelnost měření vrypové zkoušky v rámci jednoho vzorku. Za tímto účelem bylo vybráno pět různých pozic, a to uprostřed a v rozích vzorku. Na každé pozici pak bylo provedeno opět deset vrypů a stanovena střední hodnota kritického normálového zatížení spolu se směrodatnou odchylkou. Zobrazení jednotlivých pozic na vzorku spolu s grafem zobrazujícím výsledky kritického normálového zatížení pro jednotlivé pozice je na Obr. 74.

Střední hodnota byla stanovena na $(4\,389 \pm 28) \mu\text{N}$, přičemž směrodatná odchylka je nižší než 1 %. Nejmenší naměřená hodnota byla $(4\,354 \pm 34) \mu\text{N}$ a nejvyšší pak $(4\,423 \pm 84) \mu\text{N}$. Jelikož vrstva vykazuje shodné hodnoty kritického normálového zatížení v rámci chyb měření po celé ploše vzorku, je možné usuzovat, že připravované vzorky jsou homogenní. Z tohoto měření tedy vyplývá, že nezáleží na přesné pozici na vzorku, kde je prováděna vrypová zkouška, směrodatná odchylka je zanedbatelná.

Vysoká reprodukovatelnost vrypové zkoušky provedené v rámci vzorku byla již pozorována v předešlé studii na obdobných vrstvách [174].



Obr. 74: Graf zobrazující kritické normálového zatížení pro pět různých pozic na vzorku, zobrazeny jsou také měřené pozice na vzorku.

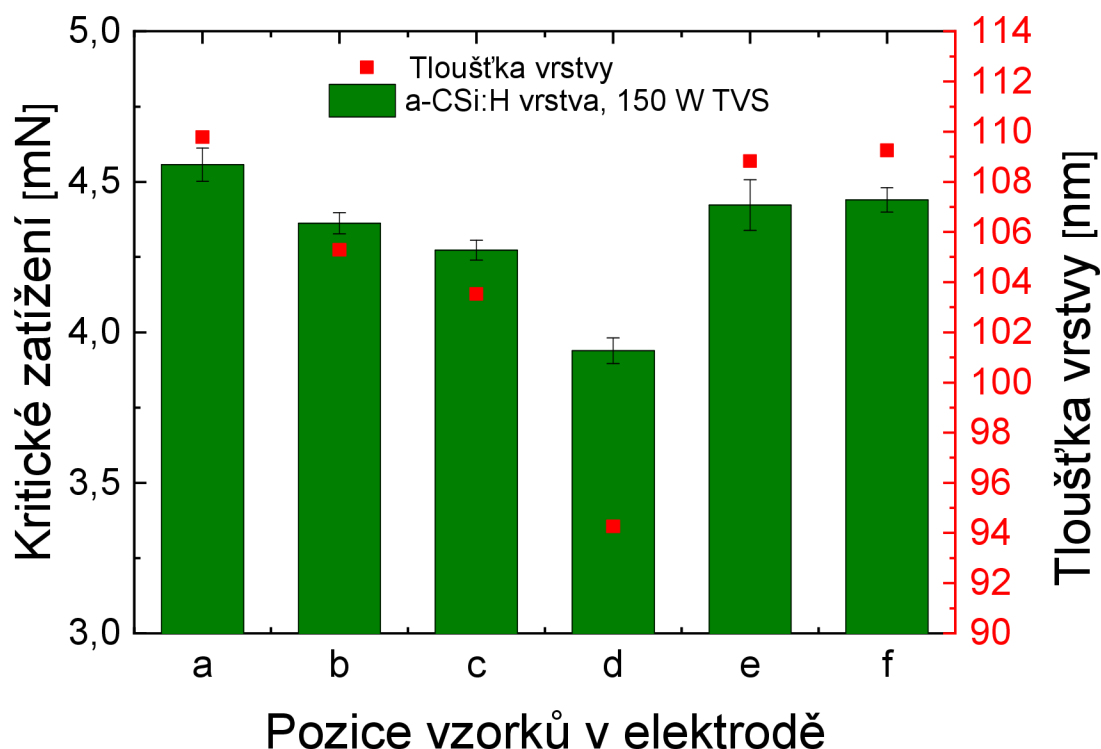
Reprodukovatelnost v rámci jedné depozice

Depozice tenkých vrstev byly připravovány simultánně na šest vzorků umístěných ve spodní elektrodě vysokovakuové aparatury A3. Z tohoto důvodu byla provedena následující studie, kdy bylo stanoveno kritické normálové zatížení všech šesti vzorků *a-f*, přičemž vrypová zkouška byla provedena vždy uprostřed těchto vzorků. Konkrétně pak byla reprodukovatelnost studována na a-CSi:H vrstvách připravených při 150 W efektivního výkonu z čistého TVS.

Jak je zřejmé z grafu zobrazeného na Obr. 75, tak dochází k postupnému poklesu hodnoty kritického normálového zatížení pro vzorky *a* až *d*, vzorky *e* a *f* pak dosahují hodnot odpovídajících v rámci chyby měření kritickému normálovému zatížení vzorku *a*. Rozsah hodnot kritického normálového zatížení naměřený pro těchto šest pozic se pohybuje od 3,9 mN (pozice *d*) do 4,6 mN (pozice *a*), střední hodnota se směrodatnou odchylkou je potom $(4,3 \pm 0,2)$ mN, přičemž tato hodnota odpovídá 5 % chybě. Takto nízká odchylka je zanedbatelná, jelikož u vrypové zkoušky platí, že mění-li se hodnoty kritického normálového zatížení jen v rámci přibližně 10 %, jedná se o akceptovatelný rozsah chyby měření [175,176]. Rozptyl hodnot kritického normálového zatížení pak může souviset se skutečností, že kritické normálové zatížení je do jisté míry ovlivněno tloušťkou vrstvy [104,108,110–112], jak je možné pozorovat v grafu (Obr. 75). Tato skutečnost pak byla také potvrzena pro připravené vrstvy v kapitole 4.4.5. V tomto případě můžeme pozorovat změny tloušťky od 94 do 110 nm a s nimi pak do jisté míry korelující trend kritického normálového zatížení. Změny tloušťky nadeponovaných vrstev v rámci jedné depozice souvisejí pravděpodobně s geometrickým

faktorem samotné depoziční aparatury a použitím vyššího výkonu, tedy mírou homogenity plazmatu. Pro dosažení vyšší reprodukovatelnosti výsledků měření vrypové zkoušky pak byly používány vzorky z pozice *e*.

Výsledky zobrazené v tomto grafu budou dále diskutovány v kapitole 4.6.1 o adhezí práci, kde bude nastíněno řešení eliminace vlivu tloušťky vrstvy na adhezí vrstvy k substrátu. Vysoká reprodukovatelnost vrypové zkoušky v rámci jedné depoziční byla již pozorována v předešlé studii [174].



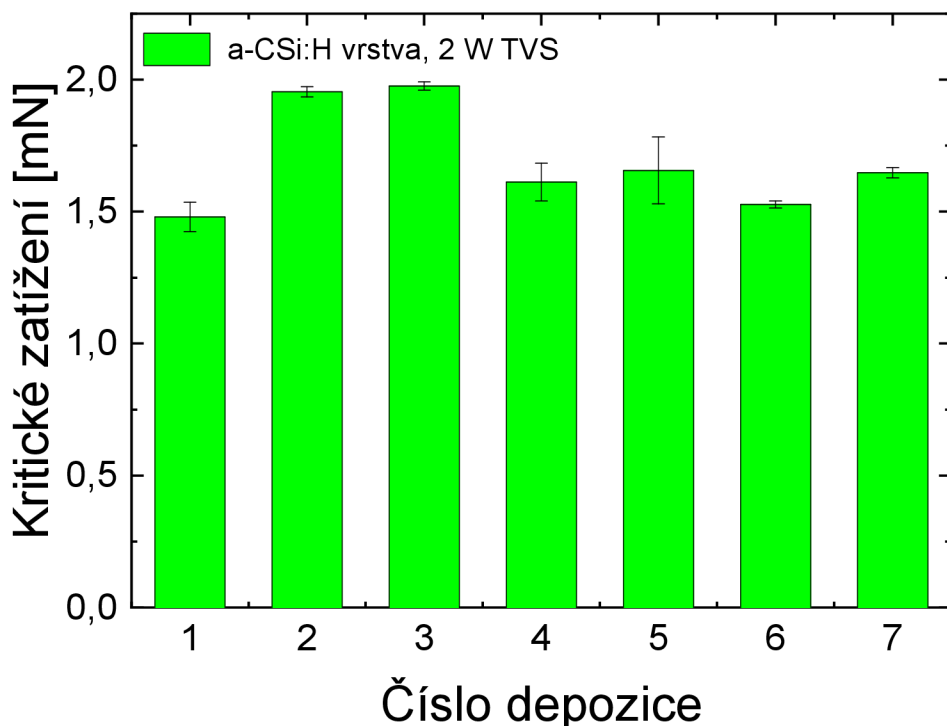
Obr. 75: Graf kritického normálového zatížení pro jednotlivé pozice vzorků v elektrodě.

Reprodukovatelnost depoziční

Dále byla studována reprodukovatelnost depoziční, a to na vzorcích připravených z čistého monomeru TVS při efektivním výkonu 2 W a 150 W. Pro každý výkon bylo nadeponováno sedm vzorků v rámci samostatných depoziční.

Výsledné hodnoty kritického normálového zatížení pro jednotlivé depoziční jsou na následujících grafech, pro 2 W vzorky Obr. 76 a pro 150 W vzorky se pak jedná o graf na Obr. 77. V případě a-CSi:H vrstev připravených při 2 W efektivního výkonu byly hodnoty kritického normálového zatížení v rozsahu od $(1\,480 \pm 56) \mu\text{N}$ do $(1\,975 \pm 16) \mu\text{N}$. Střední hodnota měření pak byla stanovena na $(1,7 \pm 0,2) \text{ mN}$, relativní chyba v tomto případě pak odpovídá 12 %.

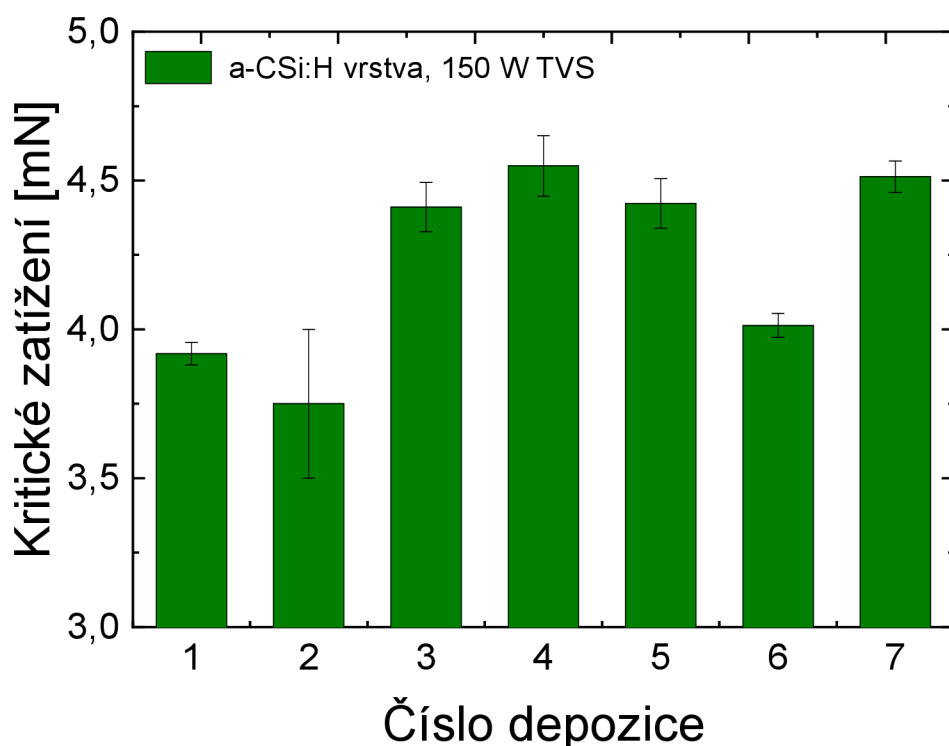
Pro vrstvy připravené při 150 W efektivního výkonu pak byly hodnoty v rozsahu od $(3\,750 \pm 250) \mu\text{N}$ do $(4\,549 \pm 101) \mu\text{N}$ a střední hodnota této série pak je $(4,2 \pm 0,3) \text{ mN}$, přičemž výsledná relativní chyba je 8 %.



Obr. 76: Graf zobrazující hodnoty kritického normálového zatížení pro sedm vzorků deponovaných v samostatných depozicích za použití 2 W efektivního výkonu z čistého TVS.

V obou případech je rozptyl hodnot větší, přesto s přihlédnutím na chyby způsobené samotným měřením vrypové zkoušky či přípravou vrstev (například rozdílnou tloušťkou vrstev v rámci jedné depozice – viz Obr. 75) lze říci, že je možné s poměrně vysokou reprodukovatelností připravovat tenké vrstvy a následně charakterizovat kritické normálové zatížení jako míru adheze. V případě obou výkonů je rozptyl hodnot přibližně 10 % od střední hodnoty. V případě vzorků deponovaných při 150 W je také rozptyl hodnot způsoben nižší mírou homogenity plazmatu na rozdíl od nižších výkonů. Dalším důvodem většího rozptylu, který je třeba brát v potaz, je větší vliv tloušťky vrstev na hodnoty L_c , na rozdíl od 2 W vzorků. Tento fakt je možné vysvětlit strměji narůstající směrnicí (lineární závislosti L_c na t), jak zobrazuje jeden z následujících grafů (Obr. 80).

Pro graf zobrazující reprodukovatelnost depozic na vzorcích a-CSi:H vrstev připravených při 150 W efektivního výkonu bude dále diskutován v kapitole 4.6.1 zaměřené na adhezni práci.



Obr. 77: Graf zobrazující hodnoty kritického normálového zatížení pro sedm vzorků deponovaných v samostatných depozicích za použití 150 W efektivního výkonu z čistého TVS.

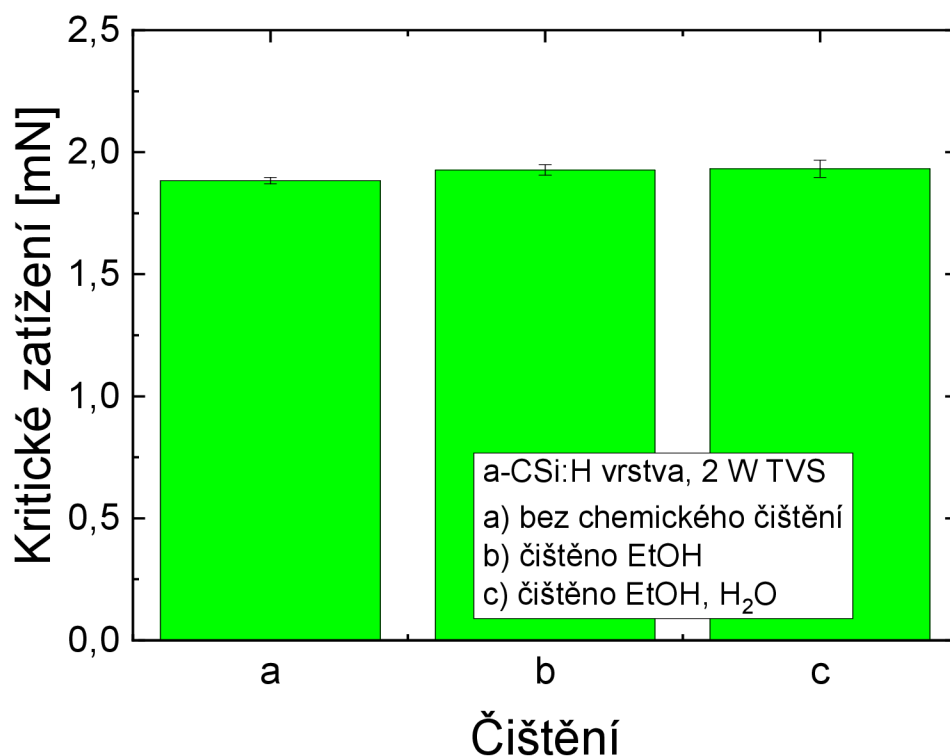
4.4.4 Vliv předúpravy substrátů na hodnotu kritického normálového zatížení

Vliv chemického čištění

Byl studován vliv chemického čištění substrátů na hodnoty kritického normálového zatížení, jelikož čistota povrchu substrátu je pro zabezpečení dobré adheze vrstvy na substrát jednou z nejdůležitějších vlastností. Pro tato měření byly připraveny a-CSi:H vrstvy z čistého TVS při efektivním výkonu 2 W, před depozicí samotnou byly ještě substráty předupraveny argonovým plazmatem za standardních podmínek. Křemíkové substráty byly použity jak bez jakéhokoliv čištění (a), tak s čištěním v ultrazvukové lázni s ethanolem (b) a v posledním případě byly vzorky čištěny v ultrazvukové lázni s ethanolem a následně ve vodní ultrazvukové lázni (c). Ultrazvuková lázeň byla použita z důvodu zbavení křemíkových waferů mechanických nečistot, které vznikají například při řezání vzorků, a to především pak na jejich okrajích. Jelikož po čištění v ethanolové lázni může dojít k ulpění organických reziduí na waferu, byla dále použita i ultrazvuková lázeň s deionizovanou vodou. Na každém vzorku bylo provedeno standardně deset vrypů, ze získaných hodnot byla stanovena střední hodnota a směrodatná odchylka. Výsledné hodnoty jsou zobrazeny v grafu na Obr. 78.

Z výsledků vyplývá, že hodnoty kritického normálového zatížení jsou konstantní v rámci chyb měření pro všechny tři vrstvy připravené na různě očištěném substrátu. V případě vzorku bez jakéhokoliv chemického čištění však dochází k nehomogennímu růstu vrstvy po celé ploše vzorku. Konkrétně se pak jedná o rozdílnou tloušťku vrstvy v nejtěsnější blízkosti hran vzorku. Tento jev je pravděpodobně způsoben přítomností lokálně nataveného materiálu

z řezu na hranách vzorků způsobených řezáním waferů pomocí laseru, a tudíž i rozdílnému charakteru růstu vrstvy. Obdobné výsledky byly potvrzeny také na a-CSiO:H vrstvách. V důsledku zabránění ulpívání organických reziduí (ethanolu) byla pro další přípravu substrátů použita i vodní ultrazvuková lázeň.



Obr. 78: Graf kritického normálové zatížení v závislosti na způsobu čištění substrátu.

Vliv použité předúpravy pomocí plazmatu

Následně byl studován vliv čistoty povrchu a předúpravy substrátů na adhezi vrstev, jelikož právě na povrchu dochází k růstu tenké vrstvy a je tedy nutné procesem předúpravy očistit substráty od adsorbovaných plynů a dále pak také aktivovat povrch za účelem tvorby vazeb s reaktivními částicemi z plazmatu v počáteční fázi růstu tenké vrstvy. Na základě této skutečnosti byly křemíkové substráty předupraveny pomocí argonového či kyslíkového plazmatu za použití různých hodnot výkonu kontinuálně dodávaného výboji. Průtok plynu v průběhu technologického procesu předúpravy byl 10 sccm, přičemž tato předúprava byla prováděna po dobu 10 minut. Kontinuální výkon byl exponenciálně měněn od standardně používaných 5 W až do hodnoty 200 W, konkrétně pak byly použity i hodnoty 13 W, 30 W a 80 W. Po použití této předúpravy následovala depozice tenké a-CSi:H vrstvy z čistého TVS při efektivním výkonu 2 W a 150 W. Následně byly charakterizovány hodnoty kritického normálového zatížení pro jednotlivé vrstvy nadeponovaných tenkých a-CSi:H vrstev, tyto hodnoty jsou zobrazeny v grafu na Obr. 79.

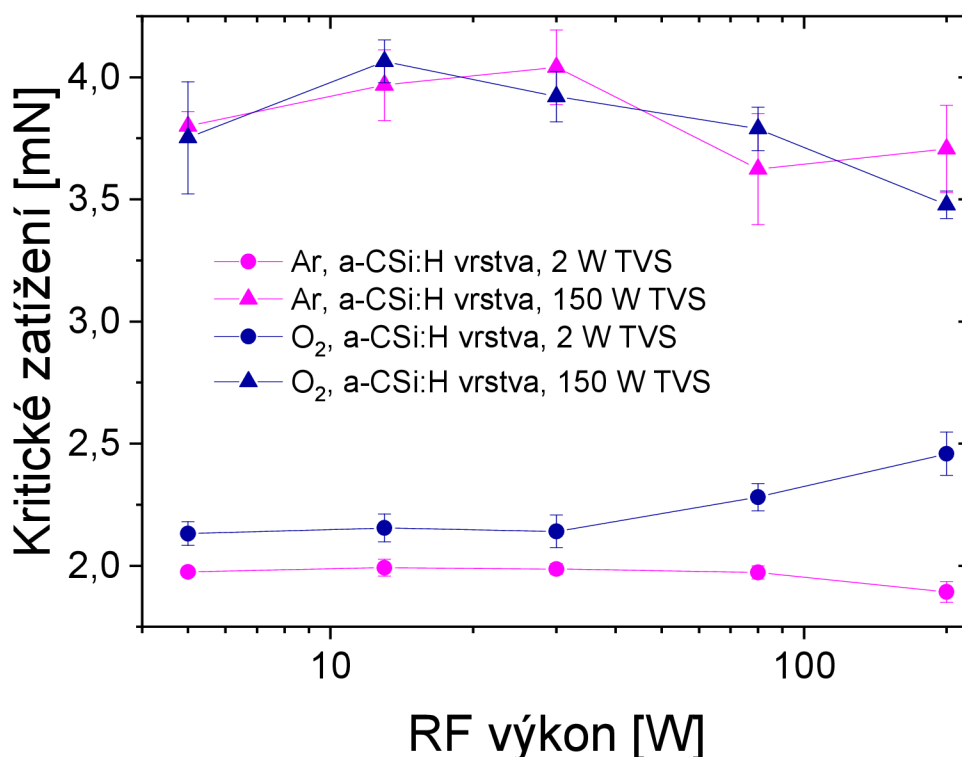
Jak je zřejmé z tohoto grafu (Obr. 79), který zobrazuje závislost kritického normálového zatížení na kontinuálním výkonu dodávaném plazmovému výboji, nedochází pravděpodobně se změnou výkonu argonové či kyslíkové předúpravy k významným změnám hodnot kritického normálového zatížení, a to v celém rozsahu sledovaných výkonů.

Vybrané hodnoty kritického normálového zatížení pro tenké vrstvy připravené při 2 a 150 W efektivního výkonu jak po argonové, tak i kyslíkové předúpravě jsou v následující tabulce (Tab. 5). V tabulce jsou uvedeny jak střední hodnoty spolu se směrodatnou odchylkou, tak i rozsah hodnot (minimální a maximální hodnoty L_c) pro konkrétní výkon depozice vrstvy a plyn použitý při předúpravě. V případě 2 W vzorků deponovaných po kyslíkové předúpravě by bylo možné soudit, že tato předúprava je efektivnější než argonová a míra adheze dosahuje vyšších hodnot, avšak patrně se jedná spíše o chyby samotného měření, jak nastiňují předchozí předložené výsledky v této práci, či obecně uznávaný akceptovatelný rozsah chyby měření odpovídající přibližně 10 % [175]. Již výsledky získané na vrstvách deponovaných při 150 W po obou typech předúprav vykazují podstatně větší chybu, než je rozdíl u obou sérií předúprav s vrstvou připravenou při 2 W.

Tab. 5: Charakteristické hodnoty kritického normálového zatížení pro a-CSi:H (2 a 150 W, TVS) vrstvy získané v rámci studie vlivu předúpravy pomocí plazmatu

a-CSi:H vrstva	2 W		150 W	
Kritické normálové zatížení (μN)	Předúprava			
	Ar plazma	O ₂ plazma	Ar plazma	O ₂ plazma
Minimální hodnota	1 893 ± 43	2 132 ± 49	3 624 ± 227	3 478 ± 57
Maximální hodnota	1 992 ± 35	2 459 ± 89	4 041 ± 152	4 065 ± 88
Střední hodnota	1 964 ± 46	2 234 ± 140	3 828 ± 138	3 801 ± 219

Z výsledků získaných charakterizací a-CSi:H vrstev připravených při 2 W a 150 W z čistého TVS, které byly deponovány po argonové či kyslíkové předúpravě za použití různých hodnot výkonů, je možné predikovat, že standardně používaná hodnota kontinuálně dodávaného výkonu 5 W při předúpravě za použití argonového plazmatu je dostatečná pro dosažení reprodukovatelné adheze vrstvy k substrátu. Stejně tak jako již bylo řečeno, je také možné usuzovat, že vliv použitého výkonu (v rozsahu 5 W až 200 W) při předúpravě nemá prokazatelný vliv na hodnotu kritického normálového zatížení a s ohledem na předchozí zobrazené výsledky lze říci, že se jedná pouze o chyby samotného měření vrypové zkoušky jako takové.



Obr. 79: Graf kritického normálového zatížení na výkonu dodanému plazmatu při argonové či kyslíkové předúpravě pro a-CSi:H vrstvy [157].

4.4.5 Vliv tloušťky na hodnotu kritického normálového zatížení

Jak již bylo několikrát zmíněno v předešlém textu, tak i tloušťka má vliv na hodnotu kritického normálového zatížení [104,108,110–112]. Z tohoto důvodu byly připraveny dvě tloušťkové série, konkrétně se jedná opět o a-CSi:H vrstvy deponované při 2 a 150 W efektivního výkonu z čistého monomeru TVS. Pro tloušťkovou sérii deponovanou při 2 W byla tloušťka navyšována od 33 nm do 666 nm. Pro vyšší výkon, 150 W, pak byly připraveny vrstvy o tloušťce od 33 nm do 155 nm. Větší tloušťky u těchto dvou sérií nebyly testovány, a to z toho důvodu, že již nebylo možné dosáhnout vyšší hodnoty kritického normálového zatížení způsobujícího delaminaci vrstvy, jelikož maximální vyvinutelná síla 2 D převodníku je 10 mN.

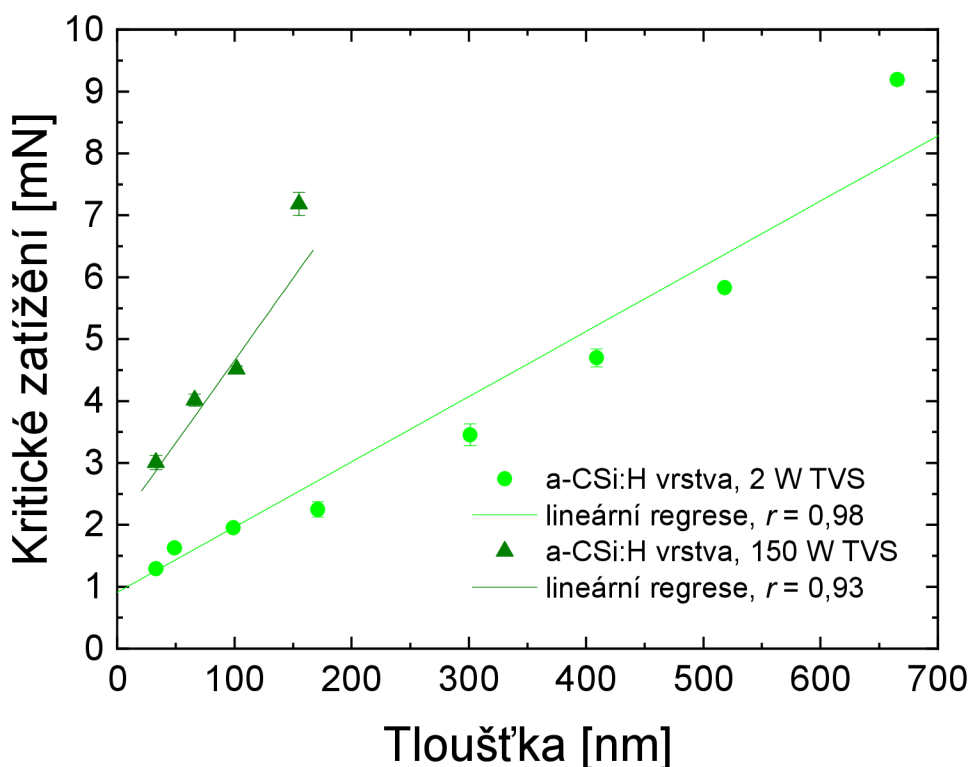
Z grafu na Obr. 80 je patrné, že hodnota kritického normálového zatížení pro obě série lineárně narůstá s rostoucí tloušťkou vrstvy, což může být vysvětleno tím, že větší množství materiálu vrstvy, tedy větší tloušťka, je důvodem pro vyšší sílu potřebnou pro penetraci hrotu do vrstvy. Lineární regrese byla použita k vyhodnocení Pearsonova korelačního koeficientu r , který udává míru síly lineárního vztahu [162]; v tomto případě ($r = 0,93$ a $0,98$) znamená silnou pozitivní korelaci mezi L_c a t . Tato skutečnost, kdy kritické normálové zatížení narůstá lineárně s rostoucí tloušťkou, byla dokázána například pro 40–120 nm vrstvy SiCN na Cu/Si substrátu [111], vrstvách SiO₂ na křemíkovém či polykarbonátovém substrátu [177], naprášené vrstvy TiN na nástrojových, uhlíkových a nerezových ocelích či slinutých karbidech [110,112] nebo TiC na ocelích [109]. Přesto byly také charakterizovány a nalezeny

i systémy vrstva-substrát, které vykazují lineární pokles či konstantní hodnoty kritického normálového zatížení s rostoucí tloušťkou vrstvy v daném rozsahu tlouštěk, jako je například TiC na slinutých karbidech [110,112] nebo alumina na slitině MA956, TiN naprašovaný či napařovaný na nerezové oceli v závislosti na daném charakteru porušení vrstvy [104]. Rozdílný charakter porušení pak může souviset s rozdílnými mechanickými vlastnostmi vrstev (s čímž souvisí graf na Obr. 22), jejich tloušťkou či odezvou na aplikované napětí [104].

Akumulovaná elastická energie uvnitř vrstvy lineárně narůstá s rostoucí tloušťkou vrstvy, vnitřní energie je pak dána přibližně vztahem $W_{\text{vnitřní}} \approx \frac{t\sigma_{\text{vnitřní}}^2}{2E}$. Vztah energetické bilance platící pro odstranění vrstvy je $2W_{\text{povrchová}} \leq W_{\text{aplikovaná}} + W_{\text{vnitřní}}$, kde $W_{\text{povrchová}}$ je povrchová energie a $W_{\text{aplikovaná}}$ je aplikovaná energie [110,122,123]. Dle Burnetta a Rickerbyho [110], to znamená, že L_c by mělo klesat s narůstající tloušťkou a při dosažení hodnoty kritické tloušťky, kdy $W_{\text{vnitřní}}$ se rovná $2W_{\text{povrchová}}$, je pak rovno nule, tzn., že dojde ke spontánnímu roztržení (spalaci) vrstvy. Ve skutečnosti je však tato spalace nad kritickou tloušťkou vrstvy pozorována u vrstev s vysokým vnitřním pnutím [110]. Avšak hodnota L_c obvykle narůstá se zvyšující se tloušťkou vrstvy, což je opačné chování, jaké předpovídá přístup této energetické bilance, což bylo nejednou experimentálně ověřeno [110–112,114]. Tento nárůst hodnot L_c s rostoucí tloušťkou odpovídá jevu, kdy vrypové zkoušce dominuje vliv frikčního napěťového pole vznikajícího před indentorem. Tehdy totiž platí, že naakumulovaná energie je nepřímo úměrná tloušťce na rozdíl od předchozího vysvětlení [110].

Z grafu (Obr. 80) je zřejmé, že směrnice lineární regrese pro 150 W vzorek je větší než pro 2 W vzorek, což může plynout z vyšších hodnot mechanických vlastností, jako je především modul pružnosti, pro 150 W vzorek (modul pružnosti pro 150 W vzorek je 141 GPa a pro 2 W pouze 10 GPa). Toto tvrzení je pak možné podložit teoretickými modely dle Bulla, Burnetta a Rickerbyho (viz rovnice (50) a (52)), kde L_c je přímo úměrné $E^{1/2}$, a tedy směrnice lineární regrese hodnot L_c narůstá strměji pro vzorek s vyššími mechanickými vlastnostmi, tzn. modulem pružnosti. Tento teoretický předpoklad byl také experimentálně ověřen, jak zobrazují získané závislosti, viz Příloha č. 9 – Příloha č. 11. Jelikož bylo zjištěno, že hodnoty kritického normálového zatížení nejsou konstantní pro různé tloušťky, tak byla pro další testy zachována vybraná tloušťka vrstev odpovídající 100 nm. Předpokladem pro tento výběr bylo, že dále bude možné charakterizovat veškeré připravené tenké vrstvy o této tloušťce. Použití stejné tloušťky také umožňuje získané výsledky prezentovat v porovnatelné formě.

Výsledky zobrazené v tomto grafu budou dále diskutovány v kapitole 4.6.2 věnované adhezni práci.



Obr. 80: Graf závislosti kritického normálového zatížení na tloušťce.

U této série byly také získány AFM snímky jednotlivých vrypů pomocí semikontaktního módu za účelem posouzení vlivu tloušťky na charakter porušení těchto a-CSi:H vrstev. Bylo zjištěno, že v případě 2 W vzorku z čistého TVS je možné pozorovat dva charakteristické typy porušení připravených vrstev. První z nich byl pozorován pro vrstvy připravené o tloušťce od 33 do 170 nm, druhý pak od 409 do 666 nm. V obou případech se jedná o módy související s mezifázovým selháním. Vrypy získané pro vrstvu o tloušťce 301 nm vykazovaly jakýsi přechod mezi těmito dvěma módy.

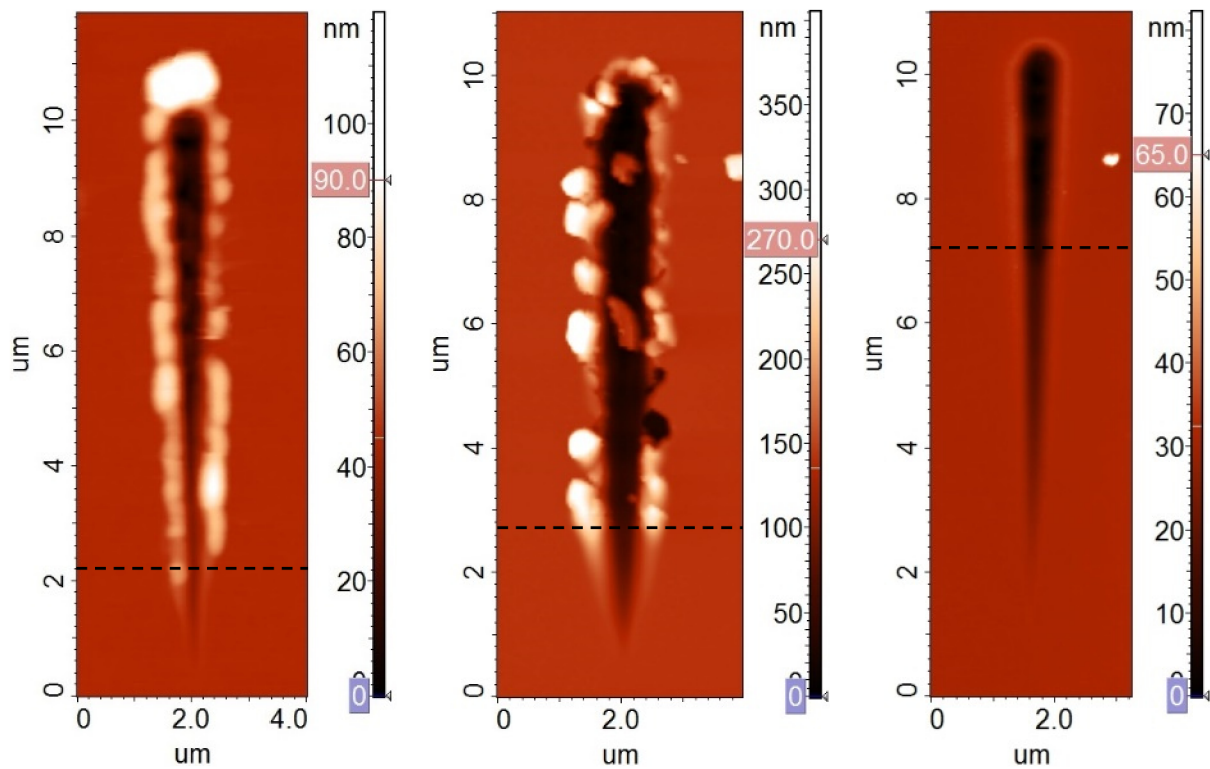
V prvním případě se jedná o tzv. „*recovery spallation*“ [120,121] (štěpení/tříštění v důsledku rozdílné míry elastického obnovení vrstvy a substrátu, typický charakter porušení dle ASTM normy viz Příloha č. 2), přičemž tento mód souvisí s elastickým obnovením, které se projevuje za hrotem po jeho průchodu při provádění vrypové zkoušky a závisí na plastické deformaci substrátu a porušení napříč tloušťkou vrstvy. Poté, co hrot projde vrstvou a tato oblast je odtížena, dochází k relaxaci elastické deformace v systému vrstva-substrát. Avšak díky plastické deformaci substrátu, což má za následek tvorbu vrypového kanálu, není možná kompletní relaxace elastické deformace substrátu a vzniká reziduální pnutí. Pokud ve vrstvě dochází k porušením napříč tloušťkou vrstvy, může dojít k úplnějšímu uvolnění zbytkového napětí. To způsobí, že tahová napětí zodpovědná za elastické obnovení se přemění na smyková napětí na rozhraní vrstva-substrát v blízkosti těchto trhlin. Rozšiřování mezifázových trhlin v důsledku smykového namáhání může vést ke štěpení (tříštění) na obou stranách vrypového kanálu. Tento režim selhání není obecně pozorován u tvrdých povlaků na měkkých podkladech s dobrou adhezí [120,121].

V tomto případě můžeme shodně na AFM snímcích pro 33 nm i 92 nm vrstvu (Obr. 81 a) a Obr. 81 b)) vidět vrypový kanál, po jeho okrajích vyhrnutý materiál vrstvy, popřípadě tento materiál zapadnutý zpět do vrypového kanálu po průchodu hrotu. V počáteční fázi vrypu je vidět, že došlo k částečnému elastickému obnovení vrstvy po průchodu hrotu, tudíž je zbytkový otisk kratší než 10,0 μm .

U tloušťek 409 nm a větších se u daných vrstev pak jedná o charakter porušení tzv. „*wedge spallation*“ [104,120,121] (štěpení/tříštění v důsledku tvorby „klínu“, charakter porušení dle ASTM viz Příloha č. 2). Jakmile je dosaženo kritické tloušťky vrstvy, tak se tato vrstva stává příliš tuhá na to, aby se mohla prohnout a snížit napětí před indentorem. Trhliny vytvořené v důsledku smykového napětí v tlaku nyní způsobují porušení napříč tloušťkou vrstvy dříve, než je pozorováno mezifázové porušení. Zpočátku se tvoří kompresní smykové trhliny v určité vzdálenosti před indentorem v důsledku porušení napříč tloušťkou vrstvy. Tyto trhliny se pak šíří na povrch a na rozhraní. Obecně mají tyto trhliny šikmé hrany, které se mohou chovat jako klín. Následný pohyb postupujícího hrotu posouvá vrstvu ke klínu, čímž se šíří mezifázové trhliny. Jak se rozšiřuje mezifázová porucha, klín zvedá povlak dále od substrátu a uvnitř něj se vytvoří ohybové napětí. Dostatečně velké posuny způsobí, že oblast, která je před hrotem, se štěpí. V extrémních případech může být hrot náhle zanořen do otvoru vzniklého po odstranění vrstvy a následně tak může docházet k dramatickému zvýšení šířky i hloubky vrypového kanálu [104,120,121].

Vrstva o tloušťce 301 nm (Obr. 81 d)) vykazovala výraznou delaminaci vrstvy od substrátu ve tvaru klínu, u této vrstvy dokonce dvou klínů, a to z důvodu nižší hodnoty kritického zatížení, při kterém došlo k uštípnutí (odloupnutí) vrstvy poprvé. Okolí vrypu pak vykazuje známky porušení v důsledku rozdílného elastického obnovení, tedy štěpení vrstvy po obou stranách vrypu a významné hromadění tohoto materiálu. Tento charakter porušení vrstvy je tedy možné brát za přechod mezi dvěma režimy porušení. U vrstev o tloušťce 409 nm a větší je vidět charakteristický tvar vrypů, přičemž příkladem je 518 nm tlustá vrstva, která je zobrazena na AFM snímku (Obr. 81 e)). U všech tlustších vrstev byl pozorován už pouze jeden klín odloupené vrstvy. V počátcích vrypů došlo opět k částečnému elastickému obnovení vrstvy.

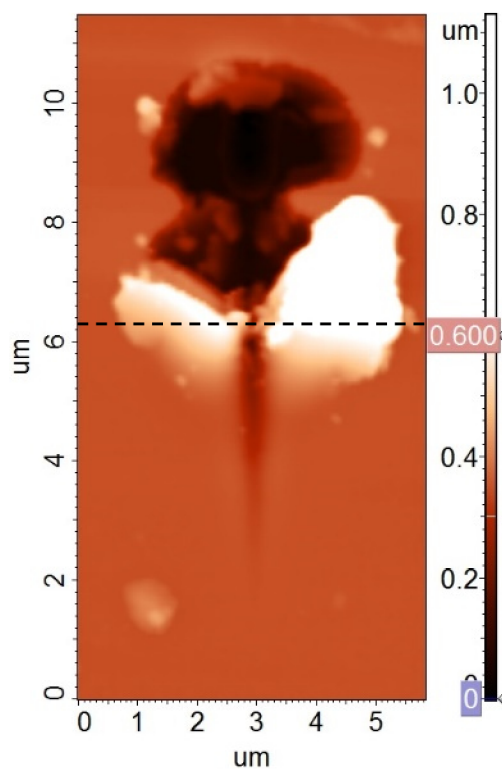
V případě 150 W vzorku je zde pro názornost zobrazen AFM snímek vrypu provedeného na 110 nm vrstvě (Obr. 81 c)). V tomto případě není možné vidět žádné patrné porušení vrstvy či vyhrnutí materiálu vrstvy. Došlo pouze k oddělení vrstvy od substrátu, a tedy selhání adheze, avšak bez viditelné delaminace a porušení vrstvy mimo vrypový kanál. Vryp je na konci kanálu poměrně úzký a jeho maximální hloubka odpovídá přibližně 25 nm. Z toho lze usoudit, že došlo k částečnému uzavření vrypu po provedení testu, a to z důvodu elastického obnovení vrstvy. Na okrajích vrypu je vidět minimální vyhrnutí materiálu, které odpovídá cca 1 až 2 nm.



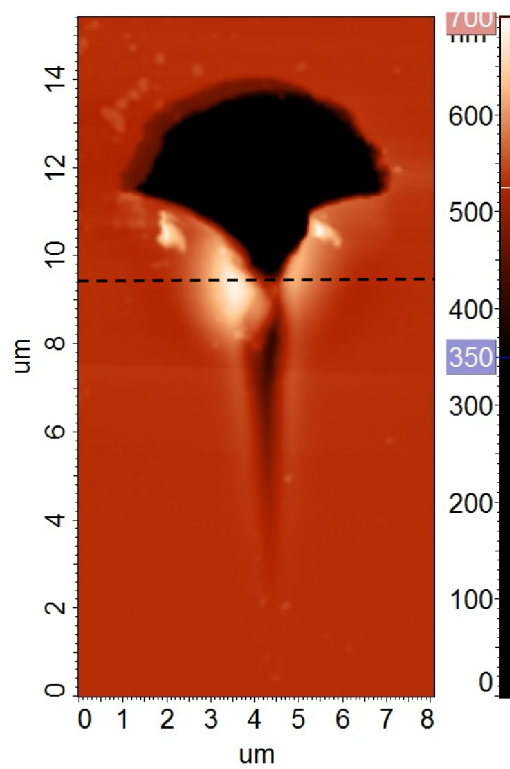
a) 2 W, tloušťka 33 nm

b) 2 W, tloušťka 92 nm

c) 150 W, tloušťka 110 nm



d) 2 W, tloušťka 301 nm



e) 2 W, tloušťka 518 nm

Obr. 81: AFM snímky vrypů pro tloušťkové série.

4.4.6 Kritické normálové zatížení a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev připravených v kontinuálním a pulzním režimu

Kritické normálové zatížení a-CSi:H vrstev připravených z čistého TVS v kontinuálním a pulzním režimu

Mezi další parametry, jež ovlivňují nejen mechanické vlastnosti tenkých vrstev připravených PVD či CVD metodami, ale i chemické složení těchto vrstev patří výkon, který je dodáván plazmatu [169,178–180]. Změnou dodaného výkonu, a tedy energie dodané plazmatu, dochází k rozdílné míře fragmentace výchozích molekul prekurzorů, po níž následuje tvorba vrstvy z těchto různě reaktivních částic.

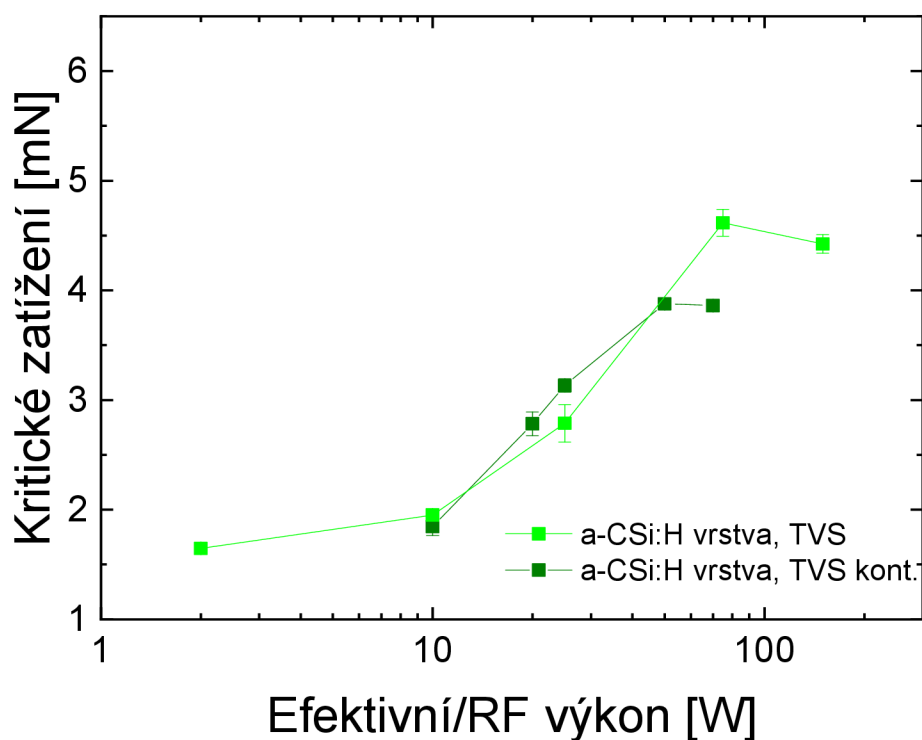
V důsledku těchto skutečností byl studován vliv kontinuálně dodávaného výkonu plazmatu na hodnotu kritického normálového zatížení, a to konkrétně u vrstev připravených z čistého prekurzoru TVS. Tato výkonová série byla připravena v rozsahu výkonů od 10 W do 70 W, kdy bylo možné zajistit homogenitu a stabilitu plazmatu. Připravené vrstvy byly testovány standardně konosférickým hrotem, na každém vzorku bylo provedeno deset vrypů a ze získaných hodnot spočítána střední hodnota a směrodatná odchylka. Výsledky jsou pak zobrazeny v grafu na Obr. 82.

Ve zmíněném grafu můžeme pozorovat patrný nárůst hodnot kritického normálového zatížení s rostoucími hodnotami RF výkonu dodávaného plazmatu, a to od 1,8 mN až do 3,9 mN, přičemž hodnota L_c odpovídající vrstvě připravené při 50 W a 70 W se již nemění.

Tento nárůst souvisí s nárůstem mechanických vlastností těchto vrstev s rostoucím výkonem (Příloha č. 6), a to díky vyššímu zesílení vzniklého materiálu [51,76,140,181]. Jak roste energie plazmatu, tak jsou molekuly výchozího prekurzoru více aktivovány a fragmentovány; roste hustota volných radikálů. Vysoce reaktivní částice pak tvoří více zesílený materiál. Mechanické vlastnosti mohou být také korelovány s optickými, přičemž modul pružnosti a tvrdost jsou přibližně lineárně úměrné indexu lomu, jelikož všechny tyto parametry jsou řízeny úrovní zesílení vzniklé sítě. To bylo experimentálně dokázáno analýzami získanými pro obdobné vrstvy [51,181,182] a bylo také pro tyto materiály potvrzeno [155,169,183,184]. Toto tvrzení je možné vysvětlit Clausius-Mossotioho vztahem, kdy nárůst indexu lomu odpovídá nárůstu optické hustoty právě v důsledku vyššího zesílení materiálu [185].

V případě výkonové série připravené v pulzním plazmatu je viditelný obdobný trend jako v případě kontinuálního režimu, kdy dochází opět k nárůstu hodnot L_c od 1,7 mN (2 W) do maximální hodnoty 4,6 mN, což odpovídá vzorku deponovanému při 75 W efektivního výkonu. Dále se tato hodnota nemění pro 150 W vzorek (4,4 mN). Tento nárůst hodnot kritického normálového zatížení je opět způsoben významnými změnami modulu pružnosti a tvrdosti vrstev (jak bylo vysvětleno v předchozím odstavci), stejně jako u série připravené v kontinuálním režimu. Graf závislost modulu pružnosti a tvrdosti na použitém výkonu pro tyto vrstvy je zobrazen na Obr. 59, respektive Obr. 60. Nárůst kritického normálového zatížení u těchto vrstev opět koresponduje s teoretickými modely, kdy L_c roste s rostoucím modulem pružnosti, konkrétně s jeho odmocninou [110,126], což bylo také experimentálně ověřeno (Příloha č. 9). Tyto získané trendy pro obě série spolu velice dobře korelují. Nárůst hodnot kritického normálového zatížení a-CSi:H vrstev spolu s efektivním výkonem také velice dobře odpovídá výsledkům zjištěným He a kol. na obdobných a-SiC:H vrstvách

deponovaných na skle [186]. Saturace hodnoty L_c v případě kontinuálního režimu kopíruje trend závislosti modulu pružnosti na RF výkonu, jak bude ukázáno dále, viz Příloha č. 6. Na základě studie Čechalové a kol. [182] lze předpokládat, že v tomto případě jsou mezi tenkou vrstvou a SiO_2 nativní vrstvou substrátu Si-O-Si a Si-O-C vazby. V případě série připravené v pulzním režimu výboje je tato saturace hodnoty L_c pravděpodobně způsobena hustotou vazeb na rozhraní vrstva-substrát (vytvářením vazeb Si-O-Si nebo Si-O-C), která dosahuje nasycení právě při vyšších efektivních výkonech. Tento pokles nebyl pozorován u mechanických vlastností této série, avšak zmíněný pokles může být částečně způsoben výrazně větším vnitřním pnutím u vrstvy deponované při 150 W na rozdíl od ostatních vzorků této série (Obr. 68).



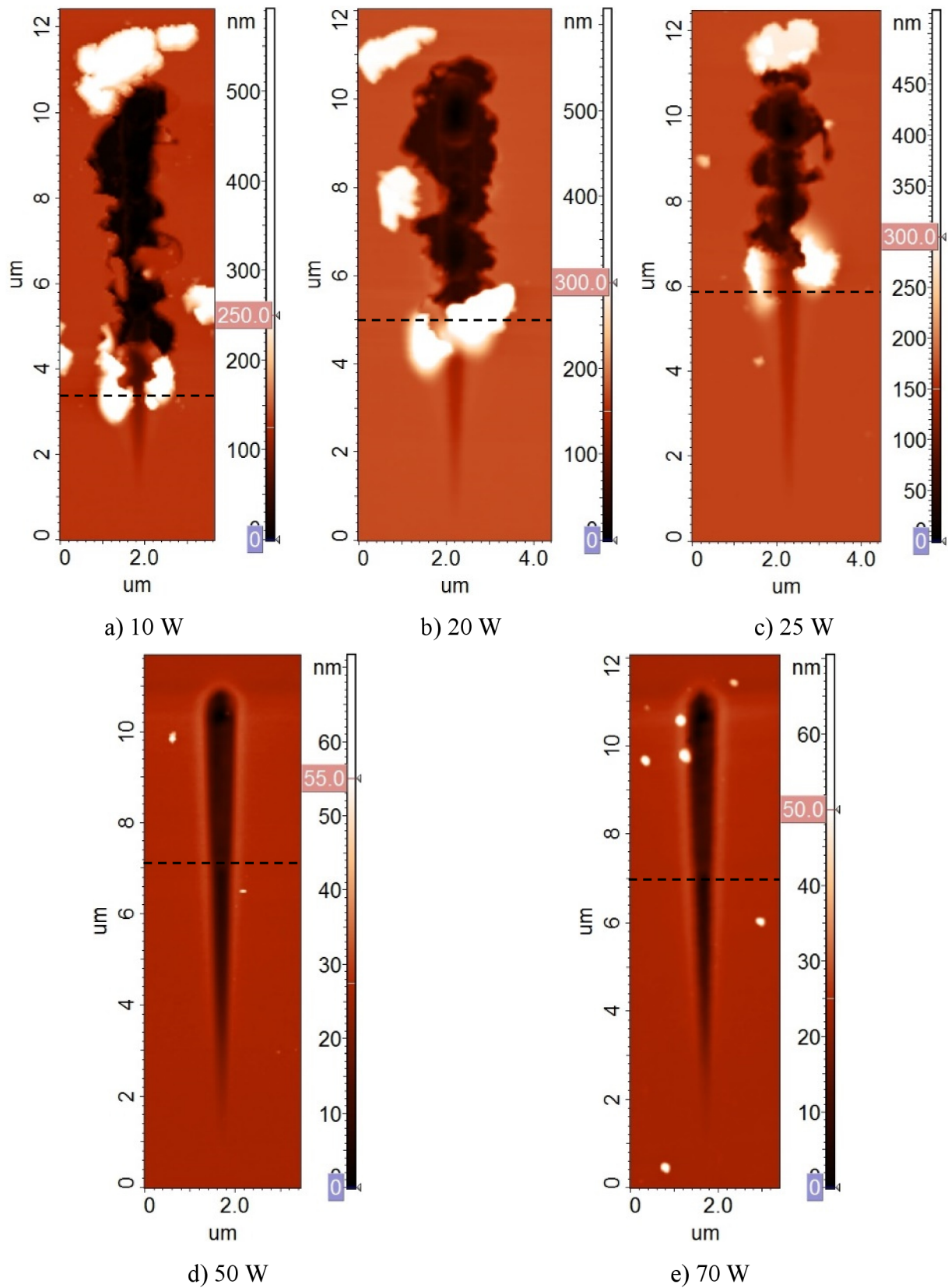
Obr. 82: Graf závislosti kritického normálového zatížení na efektivním/RF výkonu pro a-CSi:H vrstvy připravené z čistého TVS.

Pro obě tyto výkonové série připravené z čistého tetra vinylsilanu byly také získány AFM snímky, které jsou zobrazeny na následujících obrázcích (Obr. 83 pro kontinuální režim a Obr. 84 pro pulzní režim výboje). V případě kontinuálního režimu je možné na topografických mapách vidět obdobný charakter porušení vrstev pro výkony od 10 W do 25 W (Obr. 83 a) až Obr. 83 c)). V počáteční fázi provádění vrypů je patrné, že došlo k částečnému uzavření vrypového kanálu z důvodu elastického obnovení vrstvy. Dále následuje vyhrnutí materiálu po obou stranách vrypu a tříštění vrstvy v různě velké míře. I ze snímků je zřejmé, že místo, kde došlo k selhání adheze, se posouvá dále od místa započetí vrypu (dále od pozice $0 \mu\text{m}$ na ose y), a tedy roste hodnota kritického normálového zatížení. Na snímcích je také možné vidět odloupnuté a vyhrnuté celé části testovaných materiálů,

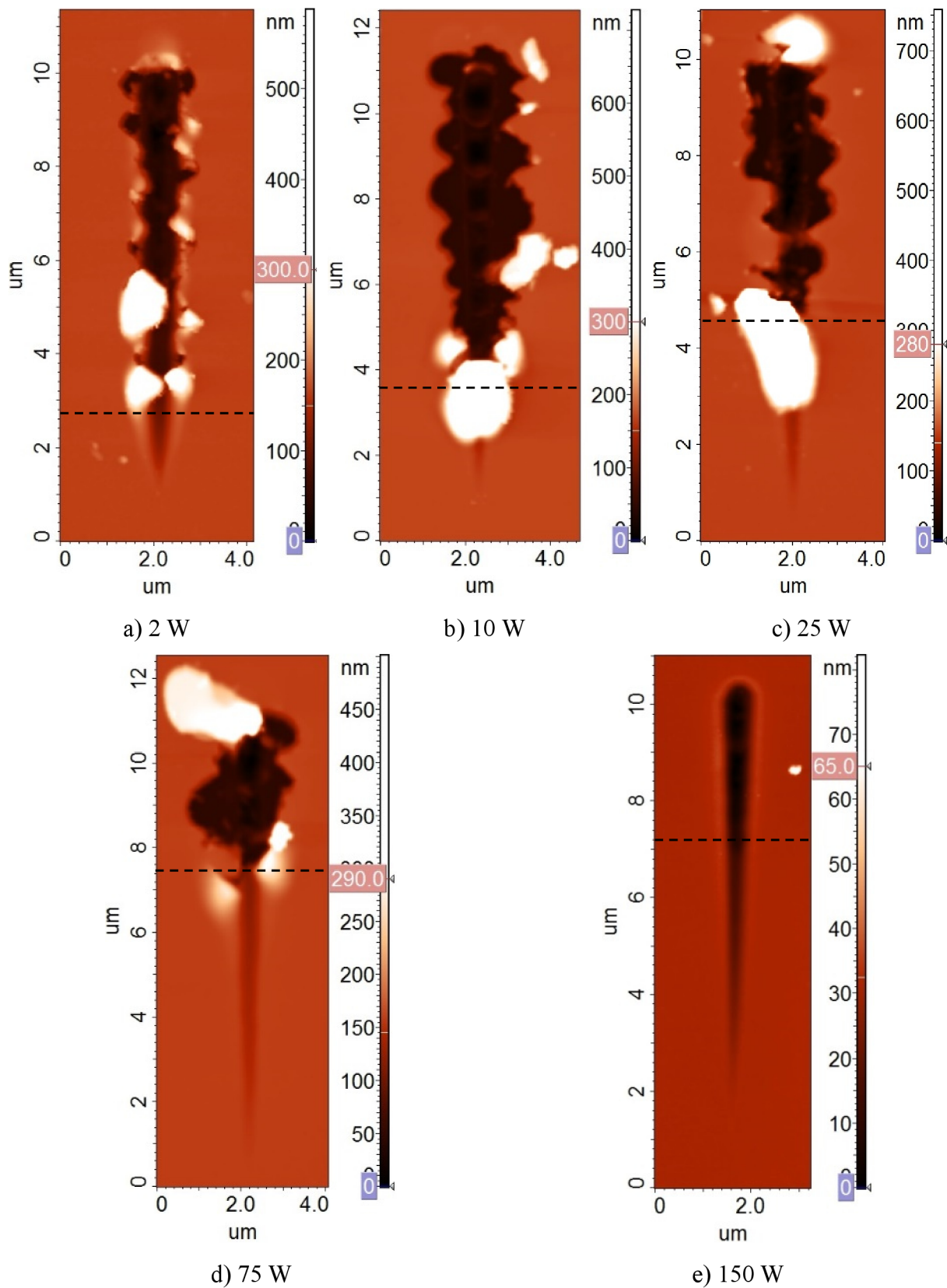
především pak na konci prováděných vrypů. Pro vyšší výkony (50 W a 70 W) je pak ze snímků na Obr. 83 d) a Obr. 83 e) evidentní, že nedochází k výrazné delaminaci či porušení vrstvy, pouze ve vrypovém kanálu došlo k průniku hrotu na substrát a odstranění vrstvy. Oba dva vrypy jsou identické, poměrně mělké (20 až 30 nm) a úzké (0,6–0,7 μm v konečné fázi vrypu), což svědčí o elastickém obnovení vrstev po provedení vrypové zkoušky. U těchto dvou posledně zmíněných a-CSi:H vrstev je možné také sledovat mírné vyhrnutí materiálu při okrajích vrypů prakticky po celé délce, jedná se však pouze o jednotky nanometrů. Vliv elastického obnovení vrstev po provedení vrypu se projevoval výrazněji s narůstajícími hodnotami L_c (v tomto případě tedy i s vyššími hodnotami výkonu), jelikož docházelo k menšímu porušení vrstev v okolí vrypového kanálu až nakonec prakticky k žádnému viditelnému.

Na snímcích vrstev připravených v pulzním plazmatu pak můžeme vidět u 2 W vzorku (Obr. 84 a)) porušení vrstvy tříštěním v důsledku rozdílného elastického obnovení vrstvy a substrátu, jak již bylo popsáno v předchozí kapitole 4.4.5. Je zde vidět vyhrnutí materiálu v místě selhání adheze a následně po okrajích vrypu, který je poměrně hluboký. V případě vrstev připravených při 10 W až 75 W (Obr. 84 b) – Obr. 84d)) pak můžeme pozorovat stejný charakter porušení vrstev jako u vrstev připravených za nižších výkonů v kontinuálním režimu. Dochází zde opět ve vysoké míře k delaminaci a významnému porušení a tříštění vrstvy, odlupují se celé kusy vrstev, které je možné z části pozorovat i v blízkém okolí vrypu. Větší část jich v důsledku velké naakumulované energie ve vrstvě odlétává velice daleko. I zde je možné pozorovat posun místa selhání adheze od počátku vrypu, což velice dobře koreluje s nárůstem hodnot L_c . V případě 150 W vzorku (Obr. 84 e)) je zřejmé, že charakter tohoto vrypu odpovídá opět velice dobře vrypům na vrstvách připravených při vyšších výkonech z kontinuální série, konkrétně 50 W a 70 W. Tyto vrypy jsou prakticky totožné a bez jakéhokoli viditelného porušení vrstvy.

Ze získaných měření vyplývá, že v obou případech dochází k výrazné změně charakteru porušení studovaných vrstev. U obou sérií byla také se zvyšujícím se dodaným výkonem plazmatu pozorována snižující se míra delaminace a porušení vrstev, až nebylo pozorováno takřka žádné viditelné porušení u vyšších výkonů. Charakter vrypů na AFM snímcích 50 W a 70 W vzorků deponovaných v kontinuálním režimu výboje odpovídá vrypům charakterizovaným na vrstvě deponované při 150 W efektivního výkonu připraveného v pulzním plazmatu. Všechny ostatní vrstvy deponované při nižších výkonech dosahují také nižších hodnot self-biasu, a to pod 550 V. Vznik self-biasu (samočinného předpětí) způsobuje urychlení pozitivně nabitých iontů na spodní elektrodu [163]. Substrát umístěný na této elektrodě je pak bombardován těmito vysokorychlostními ionty. Vrstvy deponované při 50 a 70 W v kontinuálním režimu pak mají hodnoty self-biasu takřka 800 a 900 V, pro vrstvu deponovanou při 150 W v pulzním režimu dokonce 1 150 V, což může také do jisté míry způsobovat podobnost charakterů vrypů pozorovaných u těchto vrstev. Shodně také dosahují nejvyšších hodnot indexů lomu z těchto připravených vzorků dvou výkonových sérií.



Obr. 83: AFM topografické mapy zobrazující typické charaktery porušení a-CSi:H vrstev připravených v kontinuálním režimu výboje při různých hodnotách výkonů.



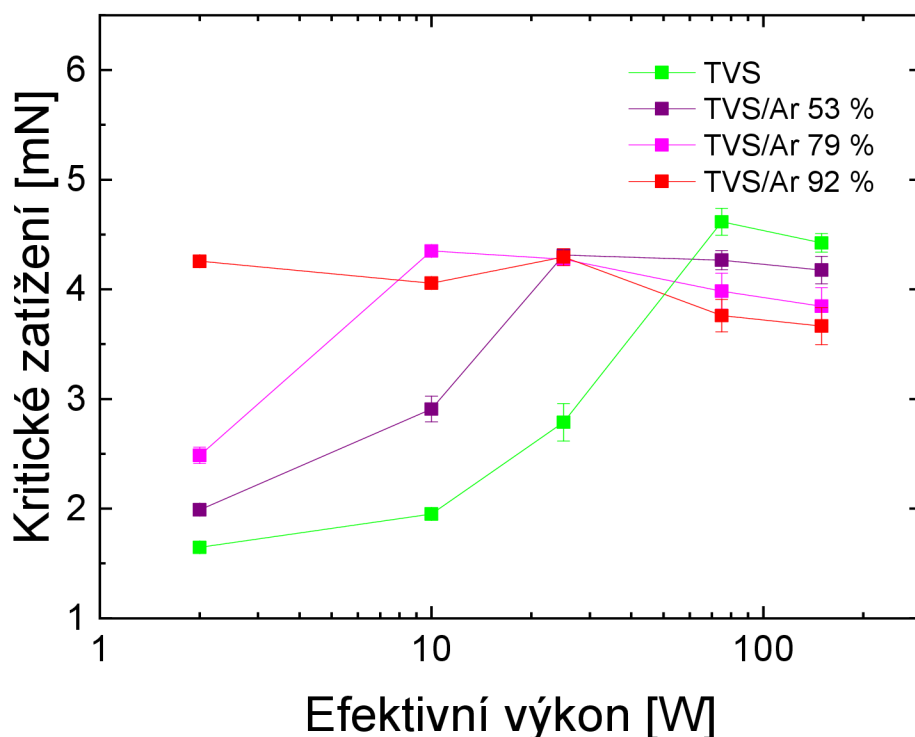
Obr. 84: AFM topografické mapy zobrazující typické charaktery porušení a-CSi:H vrstev připravených v pulzním režimu výboje při různých hodnotách efektivních výkonů.

Kritické normálové zatížení a-CSi:H vrstev připravených ze směsi TVS a argonu

Další studie vlivu na hodnoty L_c byla provedena na tenkých vrstvách, které byly deponovány ze směsi inertního plynu a prekurzoru, přičemž koncentrace argonu byla měněna. Pro tyto plazmochemické depozice z plynné fáze byly vybrány tři různé koncentrace argonu, konkrétně se pak jednalo o směsi obsahující 53 %, 79 % a 92 % tohoto plynu. Z těchto směsí byly připraveny tři výkonové série za použití pulzního plazmatu, kdy byl efektivní výkon měněn od 2 do 150 W. Tyto a-CSi:H vrstvy byly následně testovány pomocí vrypové zkoušky za použití konosférického hrotu a standardního nastavení. Výsledné střední hodnoty kritického normálového zatížení se směrodatnými odchylkami jsou pro všechna tři různá ředění zobrazeny v grafu na Obr. 85.

Z těchto výsledků tří výkonových sérií připravených při různé koncentraci argonu ve směsi s prekurzorem tetravinylsilanem vyplývá, že pro nejvyšší ředění (92 % Ar) jsou hodnoty kritického normálového zatížení prakticky konstantní. Dle FTIR spekter je možné usuzovat, že výkony vyšší než 10 W z této směsi odpovídají složením 150 W vrstvě z TVS, a tedy dosahují obdobné míry adheze. V případě směsi obsahující 79 % argonu dochází k poklesu hodnoty L_c pro vzorek deponovaný při 2 W efektivního výkonu. Pro směs obsahující 53 % argonu pak dochází k poklesu hodnot kritického normálového zatížení, jak pro vzorek deponovaný při 2 W, tak i vzorek deponovaný již při 10 W efektivního výkonu. Lze tedy říci, že se snižujícím se obsahem argonu ve směsi s TVS dochází k poklesu hodnot kritického normálového zatížení u vrstev deponovaných při nízkých výkonech. Tento jev pravděpodobně souvisí s nižší fragmentací prekurzoru a sníženým efektem bombardování vrstvy energetickými ionty v důsledku nižšího obsahu argonu ve směsi. Je také možné usoudit, že hodnoty kritického normálového zatížení u těchto nízkých výkonů postupně klesají se snižující se koncentrací argonu k hodnotám získaným měření vrstev deponovaných z čistého tetravinylsilanu. Toto tvrzení velice dobře odpovídá mechanickým vlastnostem těchto zmíněných vrstev, stejně tak i FTIR spektrům těchto materiálů. Tato spektra ukazují menší zastoupení vinylových skupin se zvyšujícím se výkonem a zvyšující se koncentrací argonu ve směsi.

Vrstvy deponované při vyšších výkonech (75 a 150 W) pak dosahují obdobných hodnot L_c jako vrstvy z čistého TVS připravené při těchto výkonech. Pro tyto výkony je možné pozorovat, že kritické normálové zatížení klesá s rostoucím obsahem argonu ve směsi, ze které byly vrstvy připraveny. Toto tvrzení by odpovídalo výsledkům snižujících se hodnot mechanických vlastností (především modulu pružnosti) těchto vrstev, ale i zde by se však mohlo jednat pouze o chyby způsobené samotným měřením. Pravděpodobně se však nejedná pouze o chyby měření a tento pokles je opravdu způsoben poklesem modulu pružnosti (Příloha č. 7), jak dokazují výsledky závislosti L_c na $E^{1/2}$ pro všechny tyto tři výkonové série připravené z různých směsí plynů, včetně čtvrté série z čistého prekurzoru (Příloha č. 10). Tyto závislosti vykazují zpravidla silnou až středně silnou lineární závislost dle Pearsonova korelačního koeficientu (Příloha č. 10), jejíž síla postupně klesá s přibývajícím množstvím argonu ve směsi od vrstev deponovaných z čistého TVS až po vrstvy připravené z TVS a 92 % argonu.



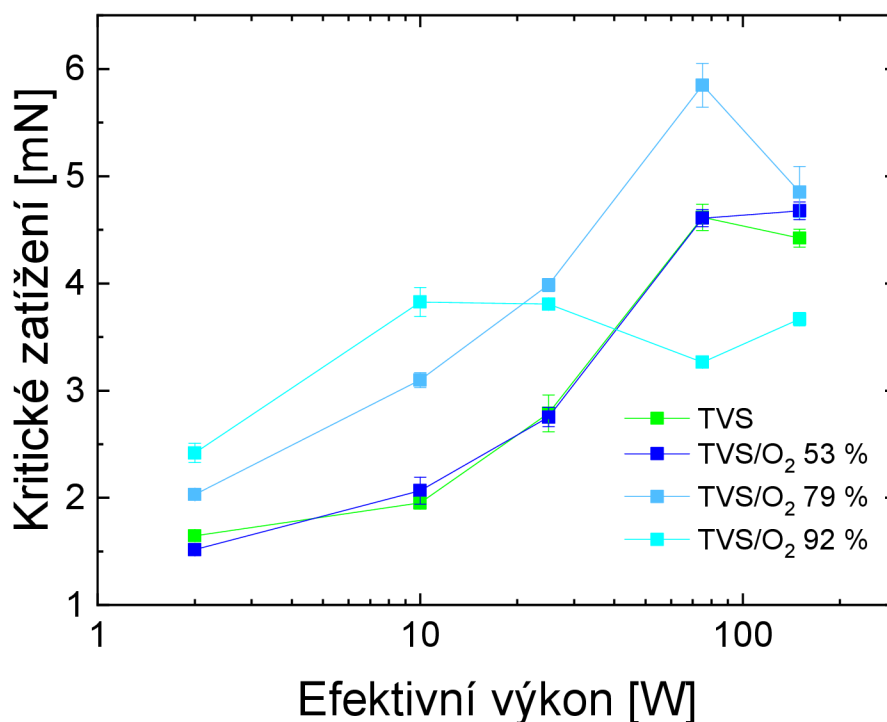
Obr. 85: Graf závislosti kritického normálového zatížení na efektivním výkonu pro a-CSiO:H vrstvy připravené ze směsi TVS a argonu o různých koncentracích Ar ve směsi.

Kritické normálové zatížení a-CSiO:H vrstev připravených ze směsi TVS a kyslíku

Mezi další vrstvy charakterizované z hlediska míry adheze, a tedy stanovení jejich hodnot kritického normálového zatížení, byly a-CSiO:H vrstvy. Ty byly připraveny ze směsi TVS s kyslíkem v různém zastoupení kyslíku ve směsích. I v tomto případě byly vrstvy deponovány ze tří směsí o koncentraci 53 %, 79 % a 92 % kyslíku, přičemž pro každou směs byla připravena výkonová série. Naměřené hodnoty jsou pak zaznamenány souhrnně v následujícím grafu na Obr. 86.

Ze získaných výsledků kritického normálového zatížení těchto výkonových sérií připravených ze směsi kyslíku a prekurzoru TVS je možné říci, že vrstvy připravené ze směsi obsahující nejnižší zastoupení kyslíku ve směsi (53 %) dosahují hodnot L_c shodných jako vrstvy připravené ze samotného TVS. Tato skutečnost souvisí pravděpodobně s obdobnými hodnotami modulu pružnosti těchto výkonových sérií, jak je možné opět potvrdit závislostí modulu pružnosti na výkonu pro obě série (Příloha č. 8). V případě směsi obsahující 79 % kyslíku došlo k nárůstu hodnot kritického normálového zatížení vůči předchozí směsi u všech vrstev připravených v celém rozsahu 2 až 150 W efektivního výkonu. Tento nárůst kritického normálového zatížení, především pak u 25 až 75 W (výraznější změnu proti trendu závislosti L_c na $E^{1/2}$ vykazuje i 150 W vzorek; viz Příloha č. 11) může souviset s lepší kompatibilitou rostoucí vrstvy se substrátem v důsledku strukturální podobnosti a vhodného poměru fragmentů monomeru spolu s vhodnou koncentrací kyslíku v plazmatu. To může v konečném důsledku pak souviset s tvorbou Si-O-Si, popřípadě Si-O-C vazeb na rozhraní, jelikož je ve směsi dostatečné množství kyslíku, který je schopen se v počáteční fázi růstu efektivně vázat na

rozhraní a nereaguje pouze za tvoby plynů CO a CO₂, které jsou z depozičního systému efektivně čerpány. Nedochozí také k jeho zapouzdřování v materiálu. V případě směsi TVS/O₂ obsahující největší procento kyslíku pak u 2 a 10 W vzorků je patrný stále ještě nárůst hodnot L_c související s vyšším stupněm ionizace plazmatu a větší fragmentací prekursoru při depozici vrstvy, a tedy i nárůstem mechanických vlastností vrstev, v porovnání s nižšími výkony ostatních sérií zobrazených v tomto grafu. U vyšších výkonů (od 25 W výše) pak dochází k významnému poklesu kritického normálového zatížení s výkonem, kdy se hodnoty postupně dostávají hluboko pod hodnoty L_c vrstev z čistého TVS připravených o stejném výkonu. Tento jev je ovlivněn poklesem mechanických vlastností a silnou závislostí na nich. Vrstvy jsou deponovány ze směsi obsahující 92 % kyslíku, a tedy obsahují výrazně více Si-O-Si, Si-O-C či C=O skupin, které snižují zesílení sítě (na rozdíl od funkčních skupin, jako jsou C=C, Si-C či -CH_x). Obecně s přibývajícím množstvím kyslíku se zvyšuje anorganický charakter vrstev, se zvyšujícím se výkonem pak klesá koncentrace uhlíku ve vrstvách, naopak koncentrace křemíku a kyslíku roste. Tyto skutečnosti byly dokázány pomocí FTIR a XPS analýz. Modul pružnosti saturuje na hodnotách kolem 55 až 65 GPa, což je blízké hodnotě modulu pružnosti právě SiO₂. Mechanické vlastnosti jsou sice obdobné s těmi pro výkonovou sérii z TVS a 79 % kyslíku, avšak v tomto případě bylo pozorováno malé množství mikropórů se zapouzdřeným CO₂ v deponovaných vrstvách, což potvrdila např. FTIR spektra [183]. V případě této směsi připravené při nejvyšší koncentraci kyslíku se přepokládá nejvyšší vnitřní pnutí z těchto sérií, především pak u vzorků připravených při 75 a 150 W, což může značit právě mírný pokles hodnot L_c . To vše pravděpodobně ve výsledku vede k nižším hodnotám L_c při selhání adheze vrstvy.



Obr. 86: Graf závislosti kritického normálového zatížení na efektivním výkonu pro a-CSiO:H vrstvy připravené ze směsi TVS a kyslíku o různých koncentracích O₂ ve směsi.

Získané trendy pro všechny tři směsi s kyslíkem opět velice dobře korelují s trendy získanými pro modul pružnosti těchto vrstev (Příloha č. 8), jak ukazuje závislost L_c na $E^{1/2}$ a hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu pro jednotlivé série dané směsi, viz Příloha č. 11. I v tomto případě je nejsilnější pozitivní korelace pro vrstvy z 53 % kyslíku a TVS; postupně tato síla korelace klesá s rostoucím obsahem kyslíku ve směsi s TVS.

4.4.7 Vliv efektivního výkonu a typu indentoru na hodnoty kritického normálového zatížení pro vrstvy připravené v pulzním režimu

Za účelem posouzení typu indentoru, a především pak jeho poloměru zakřivení, byly připraveny tři výkonové série. Tato studie byla provedena, jelikož velikost poloměru zakřivení je dalším neméně důležitým tzv. intrinsickým parametrem, který má vliv na hodnoty L_c [108,114]. Dle teoretických předpokladů platí, že hodnoty kritického normálového zatížení rostou s narůstajícím poloměrem zakřivení hrotu, přičemž L_c by mělo být úměrné hodnotě R^2 [115,177]. Steinmann a jeho tým měření ověřili, že pro vrstvy TiC na oceli hodnoty kritického normálového zatížení narůstají se zvětšujícím se poloměrem zakřivení použitého hrotu, přesněji pak zjistili, že je L_c úměrné $R^{0,85-1,1}$ v závislosti na poměru rychlosti zatěžování ku rychlosti provedení vrypu [108]. Na vzorcích testovaných při konstantním poměru těchto dvou rychlostí pak také zjistili, že L_c je úměrné $R^{1,55}$, a to pro vzorky Ti(C, N) na ocelích. Obdobná hodnota exponentu byla zjištěna pro různé vrstvy na polykarbonátu [177]. Ichimura a Ishii publikovali studii, kde bylo zjištěno, že je L_c úměrné $R^{1,11-1,24}$ pro CrN na kovových substrátech [116].

Tým kolem Roye [111] potvrdil lineární růst hodnot L_c s narůstající tloušťkou pro dva hroty typu Berkovich s rozdílným poloměrem zakřivení, přičemž testovali 40–120 nm vrstvy SiCN na měděném substrátu.

Randall a kol. [113] také zjistili, že měřené hodnoty kritického normálového zatížení rapidně rostou s rostoucím poloměrem zakřivení hrotu. Tento jev vysvětlují tak, že při použití hrotů s většími poloměry zakřivení je zatížení rozloženo na větší plochu vrstvy, a tedy se vytvářejí zóny s nižším tlakem, které jsou kolem postupujícího hrotu.

Změna výkonu dodávaná plazmatu při depozici je také důležitým parametrem, který obecně může mít vliv na výslednou adhezi vrstvy k substrátu. Z tohoto důvodu byly připraveny tři výkonové série, které již byly testovány v předešlé studii. Konkrétně se jedná o série deponované v pulzním plazmatu z čistého tetravinylsilanu a dále pak o dvě směsi tohoto prekurzoru a inertního plynu argonu nebo reaktivního kyslíku, přičemž směsi obsahovaly shodně 92 % těchto přídavných plynů (jedná se o nejvyšší koncentraci argonu či kyslíku, která byla použita). Pro depozici vrstev byly použity standardní depoziční podmínky, a to argonová předúprava, procesní tlak 2,7 Pa odpovídající celkovému průtoku TVS či jeho směsi 3,8 sccm. Přibližná tloušťka deponovaných vrstev byla opět 0,1 μm , přičemž efektivní výkon dodávaný plazmatu pro přípravu vrstev byl měněn od 2 W do 150 W.

Vrypová zkouška byla prováděna při standardním nastavení za použití konosférického hrotu (o poloměru zakřivení 1,1 μm) a dále pak dvou indentorů typu Berkovich s menšími poloměry zakřivení. Jednalo se o již používané, tedy do jisté míry opotřebované, indenty o původním poloměru zakřivení 50 nm a 150 nm, jejich aktuální poloměr stanovený pomocí kalibrace však odpovídal přibližně hodnotě 250 a 150 nm, to znamená, že původně

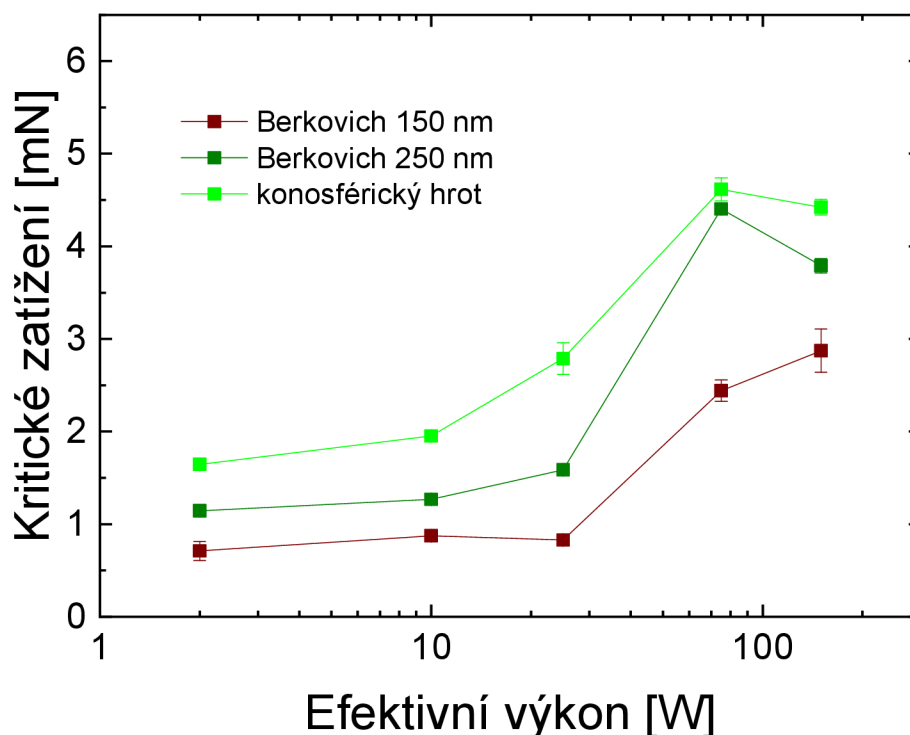
ostřejší hrot byl nyní výrazně opotřebován a tupější než 150 nm hrot. Při použití těchto dvou hrotů Berkovich je však také nutné brát ohled na orientaci hrotu vůči směru provádění vrypu [117,118]. V případě provedených měření byla orientace daných indentorů zvolena tak, že ve směru laterálního pohybu byla orientována plocha pyramidy hrotu (nikoli hrana). Na několika vzorcích byla testována i opačná orientace hrotu, avšak nebylo možné získat relevantní a reprodukovatelné výsledky z důvodu nedetekovatelné odezvy selhání adheze daných vrstev na křemíkovém substrátu. Toto tvrzení je v rozporu s měřeními získanými na SiCN vrstvách na měděném substrátu získaných týmem kolem Roye [111], kteří prováděli měření s orientací hrotu jeho hranou napřed. Výsledné střední hodnoty naměřených hodnot kritického normálového zatížení spolu se směrodatnými odchylkami jsou pro jednotlivé výkonové série zobrazeny v následujících grafech na Obr. 87 – Obr. 89. Ze získaných výsledků bylo následně možné posoudit vliv typu indentoru, a především jeho poloměru zakřivení na hodnoty kritického normálového zatížení měřených vzorků.

V grafu na Obr. 87 je zobrazena závislost kritického normálového zatížení na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy připravené z čistého tetravinylsilanu. Ze získaných výsledků je patrný trend, kdy kritické normálové zatížení postupně narůstá s rostoucím efektivním výkonem, přičemž tento trend je zřejmý pro všechny tři typy indentorů. V případě měření provedených pomocí 250 nm hrotu Berkovich a konosférického hrotu je dosaženo jistého maxima při výkonu 75 W a pro 150 W vzorek byl zjištěn pokles kritického normálového zatížení. Přesto tento pokles není markantní a v rámci akceptovatelných chyb měření vrypové zkoušky zanedbatelný. V případě měření 150 W získaného pomocí 250 nm hrotu Berkovich je již pokles znatelnější, avšak i zde se může stále jednat pouze o větší chybu měření. Tento pokles může však být také způsoben výrazně větším vnitřním pnutím u vrstvy deponované při 150 W na rozdíl od 75 W vzorku, jak dokazují výsledky zobrazené v grafu na Obr. 68.

Významný nárůst hodnot kritického normálového zatížení ve všech třech případech je pak způsoben rostoucím efektivním výkonem, který má významný vliv na fragmentaci výchozího prekurzoru. Větší fragmentace vede k většímu zesílení deponovaného materiálu vrstvy, což v konečném důsledku způsobuje nárůst mechanický vlastností, jako je modul pružnosti a tvrdost, přičemž právě ty mají vliv na výsledné hodnoty kritického normálového zatížení [51,180], jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole 4.4.6.

Při bližším pohledu je viditelné, že oproti výsledkům získaným 150 nm hrotem Berkovich, jsou hodnoty kritického normálového zatížení získané 250 nm hrotem Berkovich vyšší; nejvyšší jsou pak hodnoty získané konosférickým hrotem, což odpovídá teoretickému předpokladu. Jelikož byly studovány jen tři rozdílné poloměry zakřivení pro stanovení L_c , tak nebylo možné exponent n v úměrnosti mezi L_c a R^n relevantně stanovit z nedostatku většího množství hodnot.

Závěrem lze říci, že i přesto trendy této výkonové série získané měřeními s třemi rozdílnými poloměry zakřivení hrotu spolu ve všech případech do jisté míry korespondují.

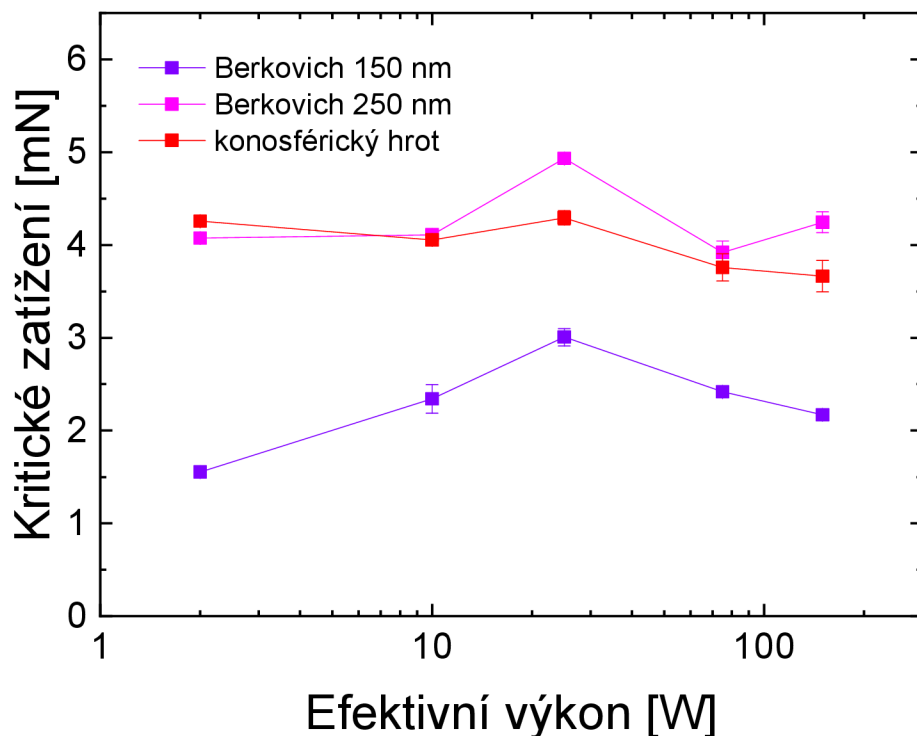


Obr. 87: Graf závislosti kritického normálového zatížení na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy z čistého TVS.

Následující graf na Obr. 88 zobrazuje hodnoty kritického normálového zatížení v závislosti na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy připravené z monomeru tetra vinylsilanu a argonu (92 %). Tato výkonová série byla podrobena vrypové zkoušce za použití hrotů s různými poloměry zakřivení stejně jako v předchozím případě, tzn. hroty Berkovich (poloměry zakřivení 150 a 250 nm) a konosférický hrot (1,1 μm).

Z předloženého grafu (Obr. 88) vyplývá, že tato výkonová série evidentně nevykazuje žádný patrný trend. V případě výsledků získaných konosférickým hrotem je evidentní, že se jedná pouze o chyby odpovídající chybám způsobeným měřením pomocí vrypové zkoušky. Toto tvrzení také dokazuje jak totožná topografie vrypů (Obr. 91 a) a Obr. 91 b)), tak identický průběh zátěžových křivek získaných z měření. Shodné výsledky vykazují do jisté míry i hodnoty L_c získané pomocí dvou hrotů Berkovich. V případě hrotu s poloměrem zakřivení 150 nm platí teoretický předpoklad, že hodnoty kritického normálového zatížení jsou nižší než v případě konosférického hrotu (1,1 μm). Největší rozdíl mezi těmito měřeními je zřejmý pouze u 2 W vzorku, přičemž se jedná již o významnou změnu. Z měření provedených 250 nm hrotem Berkovich bylo částečně potvrzeno, že vrstvy a-CSi:H připravené ze směsi TVS s argonem dosahují s rostoucím efektivním výkonem přibližně stejné hodnoty kritického normálového zatížení. Výraznější odchýlení hodnot je v tomto případě u hodnoty L_c 25 W vzorku (totéž platí i pro 150 nm hrot). Tento fakt může být způsoben tím, že právě tento vzorek dosahuje nejvyšší hodnoty modulu pružnosti z této série (viz Příloha č. 7), avšak může se jednat pouze o větší chybu v rámci chyb měření samotného.

V případě hrotu s poloměrem zakřivení 250 nm dosahují hodnoty kritického normálového zatížení prakticky nejvyšších hodnot ze všech měření třemi různými hroty, což odporuje teoretickému předpokladu.

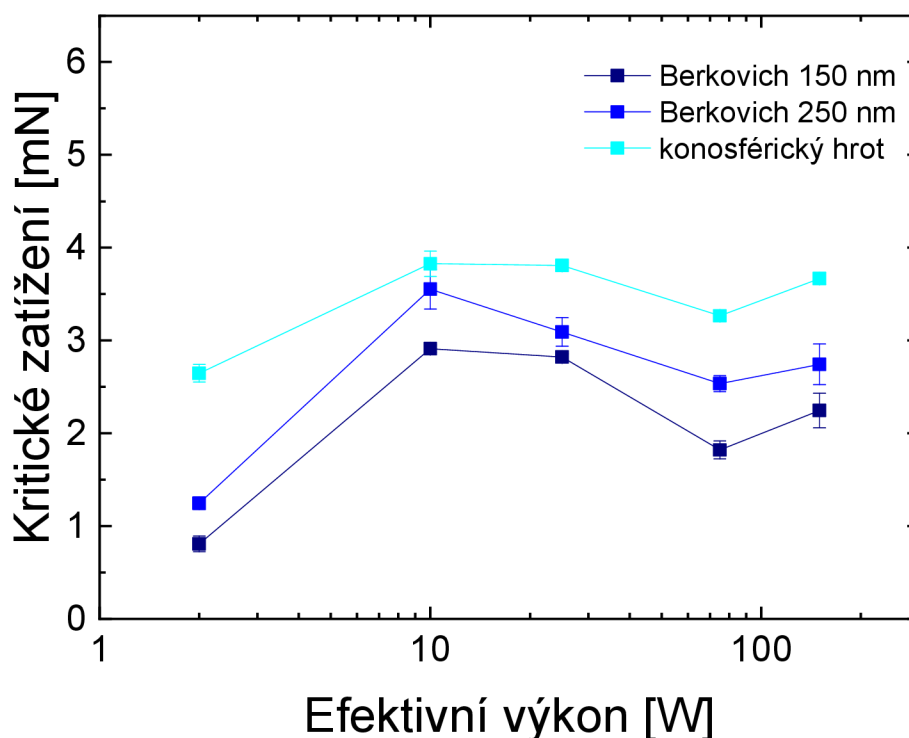


Obr. 88: Graf závislosti kritického normálového zatížení na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy ze směsi TVS a argonu (92 %).

Z grafu (Obr. 88) je také evidentní, že a-CSi:H vrstvy připravené při nižších výkonech ze směsi TVS/Ar (2 W až 25 W) dosahují vyšších hodnot kritického normálového zatížení než vrstvy připravené ze samotného prekursoru (přičemž tento fakt platí pro měření všemi třemi hroty). Tato skutečnost pak souvisí s vyšším zesítním materiálu vrstvy v důsledku větší fragmentace monomeru a vlivem bombardování vrstvy v průběhu depozice urychlenými argonovými ionty na živé elektrodě, což souvisí také s razantním nárůstem mechanických vlastností, jak zobrazuje graf, viz Příloha č. 7. Vyšší výkony (75 W a 150 W) pak pro vrstvy z TVS/Ar dosahují nižších hodnot L_c na rozdíl od vrstev pouze z TVS, což je možné přisuzovat poklesu mechanických vlastností pravděpodobně zapříčiněného větší frekvencí ablačních procesů, které vrstvy porušují a snižují mechanické vlastnosti, na rozdíl od depozice ze samotného TVS [155].

Jako poslední výkonová série zvolena pro posouzení vlivu poloměru zakřivení indentoru na hodnoty kritického normálového zatížení získané pomocí vrypové zkoušky byla kyslíková, opět o obsahu 92 % tohoto plynu. Stejně jako v předchozích případech byl použit konosférický hrot a dva hroty typu Berkovich. Získané střední hodnoty kritického normálového zatížení výkonové série pro vrstvy a-CSiO:H deponované z monomeru TVS a kyslíku jsou zobrazeny v grafu na Obr. 89.

Z výsledků je patrný shodný trend této výkonové série pro všechny tři hroty, kdy hodnota L_c roste s rostoucím poloměrem zakřivení hrotu. Toto pak opět odpovídá teoretickým předpokladům. Nejnižší výkon opět dosahuje vyšších hodnot L_c než u vrstev ze samotného TVS, u 10 W je dosaženo maxima a následuje saturace hodnot až mírný pokles hodnot L_c , což bylo vysvětleno v předchozí kapitole.



Obr. 89: Graf závislosti kritického normálového zatížení na efektivním výkonu pro a-CSiO:H vrstvy ze směsi TVS a kyslíku (92 %).

Pro všechny tři série byly získány AFM snímky, na následujících obrázcích je pak možné vidět charakteristické vrypy pro nejvyšší a nejnižší výkon, tedy 2 W a 150 W, přičemž tyto vrypy byly provedeny různými hroty se sobě bližším poloměrem zakřivení, což je hrot Berkovich (250 nm) a konosférický hrot (1,1 μm). Tyto snímky byly vybrány, jelikož spolu mají bližší hodnoty poloměru zakřivení, měly by však dostatečně odrážet rozdílnosti jak použitého výkonu, tak zároveň tvaru hrotu a dostatečně i vlivu velikosti poloměru zakřivení použitého hrotu.

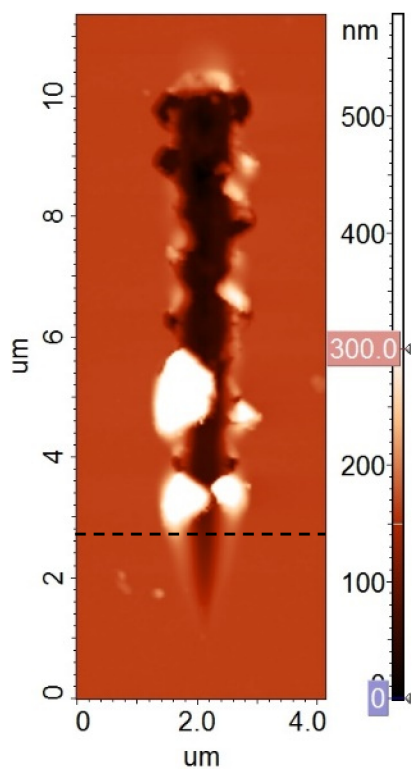
V případě vrypů na a-CSi:H vrstvách připravených z čistého tetra vinylsilanu a testovaných pomocí konosférického hrotu se jedná o snímky zobrazené a popsané již v kapitolách 4.4.5 a 4.4.6. Zde jsou znovu tyto AFM snímky zobrazeny z důvodu snazšího porovnání s vrypy získanými 250 nm hrotem typu Berkovich. V případě 2 W vzorku (Obr. 90 a) a Obr. 90 c)) je zde na první pohled patrný rozdíl, kdy v případě použití hrotu Berkovich (Obr. 90 c)) u tohoto zbytkového otisku nebylo pozorováno v takové míře vyhrnování materiálu po bocích vrypu a padání materiálu vrstvy zpět do vrypového kanálu. Veškerý vyhrnutý materiál je poté na konci vrypu, přičemž jeho výška je až 1 μm . Vryp je širší a také poměrně hluboký, v důsledku

geometrie tohoto hrotu došlo k proniknutí až do substrátu a hloubka je tedy asi 130 nm. V obou případech pak není patrné odlupování vrstvy a celých jejích částí. V případě efektivního výkonu 150 W pak tyto AFM snímky vykazují jistou podobu (Obr. 90 b) a Obr. 90 d)). U obou vrypů není patrné žádné výrazné porušení vrstvy, není zde projev delaminace. V obou případech pak došlo částečně k uzavření vrypů z důvodu elastického obnovení vrstvy. V případě vrypu konosférickým hrotem je vryp užší, po okrajích je jednotky nanometrů vyvýšen. Zbytkový otisk vrypu provedeného hrotem Berkovich naopak vykazuje minimální množství vyhrnutého materiálu z vrypového kanálu na jeho konci, stejně tak jako zaboření hrotu výrazně do vrstvy, přičemž v tomto případě nedošlo k tak výrazné relaxaci materiálu.

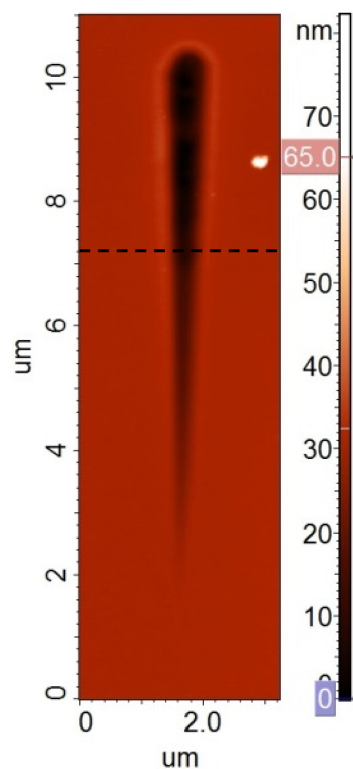
U vrstev připravených ze směsi TVS s argonem můžeme vidět v případě 2 W vrstvy, že se jejich charakter výrazně liší, jak je zobrazeno na Obr. 91 a) a Obr. 91 c). V případě vrypu konosférickým hrotem (Obr. 91 a)) je vryp čistý, bez viditelného odloupávání vrstvy i bez vyhrnutého materiálu. Jedná se o mělký a úzký vryp (přibližně 25 nm hluboký a cca 0,7 μm široký na konci vrypu), opět se zde projevuje mírné vyhrnutí materiálu kolem vrypu. Naproti tomu vryp získaný po testování hrotem Berkovich (Obr. 91 c)) vykazuje známky výrazného porušení vrstvy a její delaminace. První významné vyhrnutí materiálu s výškou přibližně 0,5 μm je v místě selhání adheze, stejně pak na konci vrypu. Vryp je také významně širší (na jeho konci cca 1,1 μm) a i v tomto případě došlo k průniku hrotu až do substrátu kolem 50 nm. I přes tyto odlišnosti se hodnota kritického normálového zatížení liší pouze nepatrně. U vrypů provedených na vrstvě deponované při 150 W efektivního výkonu je možné pozorovat, že vrypy jsou takřka shodné. V případě vrypu konosférickým hrotem (Obr. 91 b)) lze mluvit o vrypu totožném s vrypem provedeným na 2 W vrstvě ze stejné směsi, a to bez výrazného porušení, přibližně o stejných rozměrech. Po okraji vrypu je však viditelné minimální porušení vrstvy. V případě vrypu hrotem Berkovich (Obr. 91 d)) je pak i tento vryp stejného charakteru, pouze na konci vrypu došlo k vyhrnutí nepatrného množství materiálu vrstvy z vrypového kanálu.

Na AFM snímcích vrypů a-CSiO:H vrstvy deponované při 2 W efektivního výkonu (Obr. 92 a) a Obr. 92 c)) je vidět obdobný charakter porušení vrstvy jako v případě 2 W vzorku z čistého TVS (Obr. 90 a)). U vrypu (Obr. 92 a)) provedeného konosférickým hrotem došlo v místě selhání adheze k vyhrnutí materiálu a následně došlo k vyhrnování materiálu v menší míře, praskání a odlupování vrstvy, přičemž tyto odloupané úlomky jsou viditelné u konce vrypu. Hloubka tohoto vrypu je poměrně velká a po většinu délky vrypu se pohybuje kolem 100 nm. U této vrstvy došlo pravděpodobně k jednomu z největších porušení vrstvy ze všech zobrazených vrypů na AFM snímcích v této kapitole. Otisk vrypu po testování hrotem Berkovich (Obr. 92 c)) opět odpovídá topograficky vrypu 2 W z TVS, jenž byl testovaný stejným hrotem. I v tomto případě je vryp hluboký, z části došlo k proškrábnutí až do substrátu (hloubka vrypu je až kolem 145 nm). V průběhu vrypu došlo k vyhrnutí menšího množství materiálu, velké množství je pak opět na konci vrypu. Jsou zde také vidět praskliny ve vrstvě, což může být způsobeno vlivem geometrie hrotu. Stejně jako u této vrstvy, tak i u následující (150 W) dochází k výraznému porušení vrstvy, i když jiným způsobem. Stejně tak tyto vrstvy vykazují nižší míru elastického obnovení po provedení vrypové zkoušky. U těchto vrstev deponovaných ze směsi TVS a kyslíku při 150 W je charakter porušení vrstev

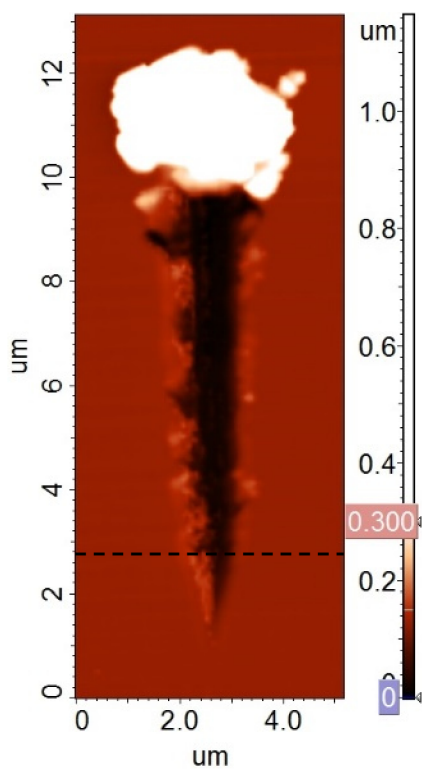
(tzv. *gross spallation*, typický charakter porušení dle ASTM viz Příloha č. 2) v obou případech identický, viz Obr. 92 b) a Obr. 92 d). Dochází zde k vyhrnutí materiálu v místě, kde došlo k selhání adheze, následně pak ke štěpení či tříštění vrstvy ve velké míře v okolí celého vrypu až do jeho konce. Tyto vrstvy jsou poměrně tvrdé, ale křehké, což způsobuje pravděpodobně takto výraznou delaminaci vrstvy v případě použití obou hrotů. Tento charakter porušení vrstev zpravidla souvisí s nízkou adhezí vrstev k substrátu [120,121,187].



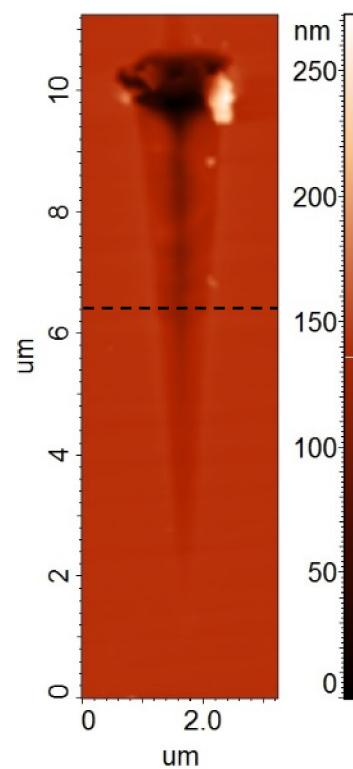
a) 2 W



b) 150 W

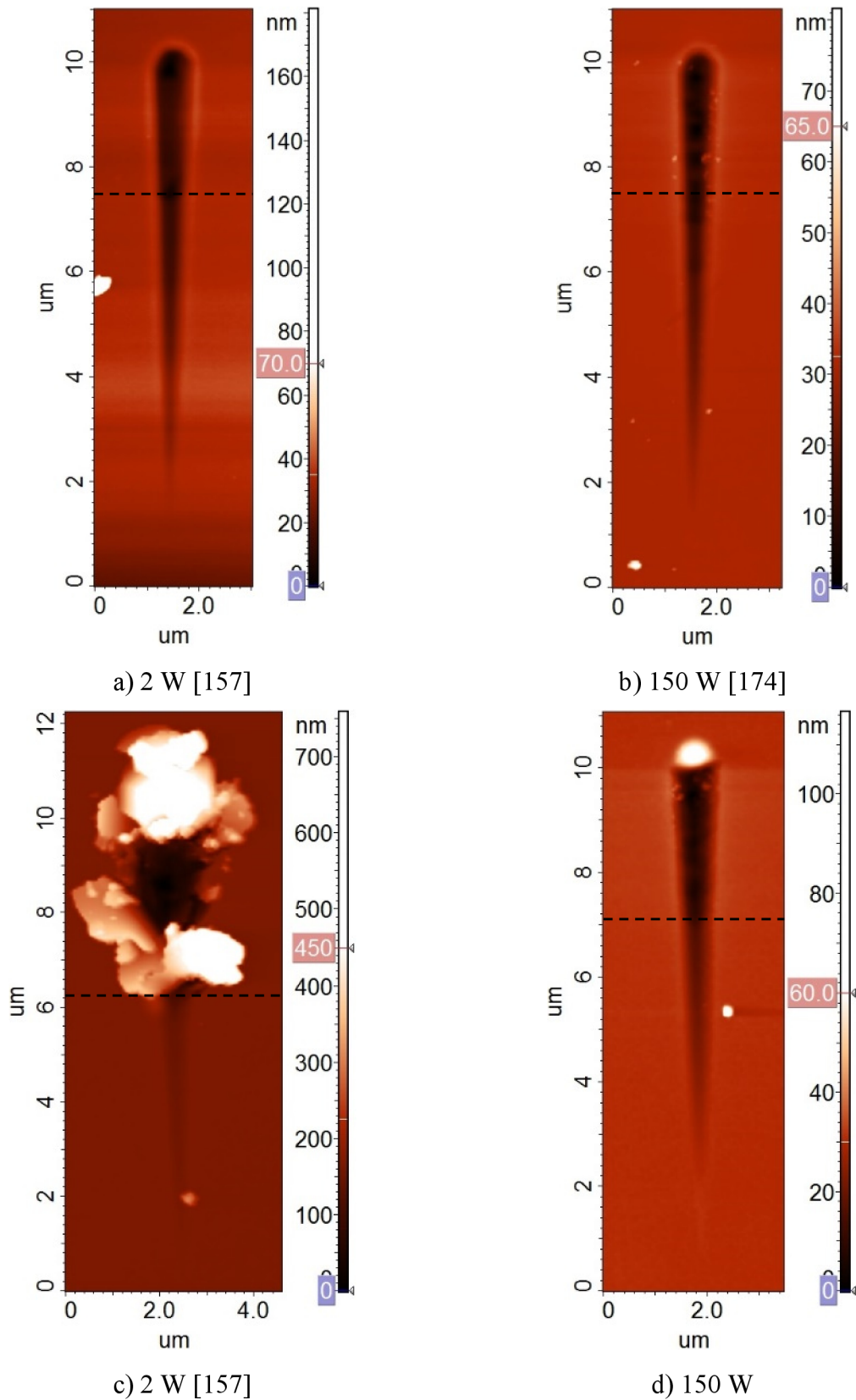


c) 2 W [157]

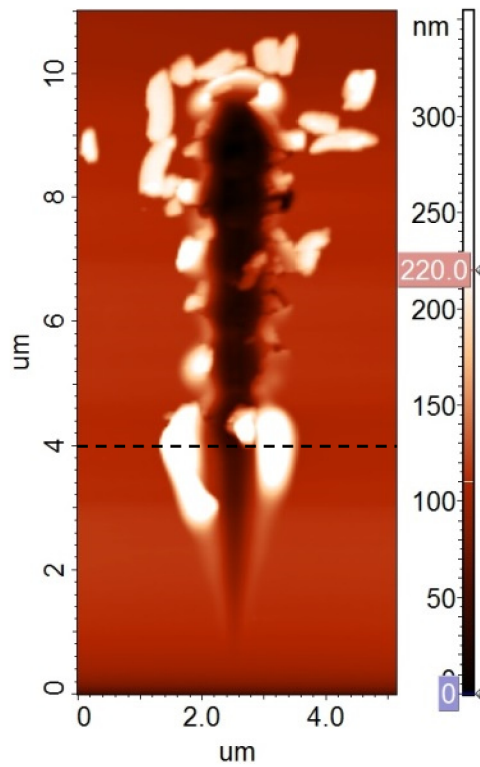


d) 150 W

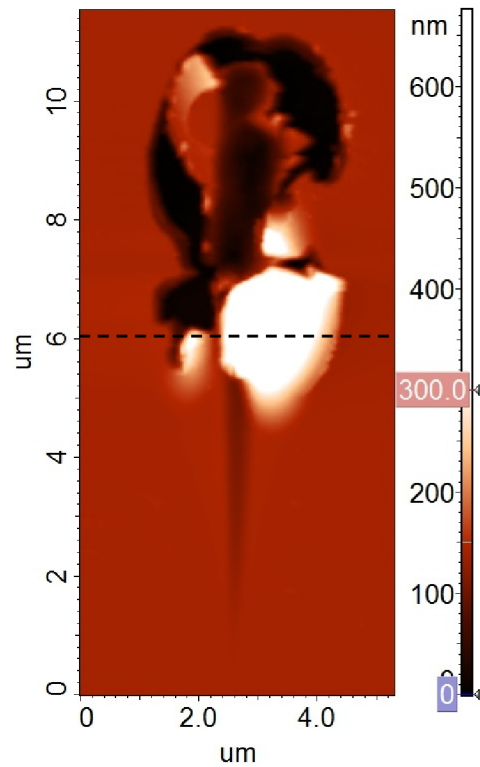
Obr. 90: AFM snímky charakteristických vrypů pro a-CSi:H vrstvy připravené v pulzním plazmatu při 2 W a 150 W z čistého TVS pro konosférický hrot (a) a b)) a pro 250 nm hrot Berkovich (c) a d)).



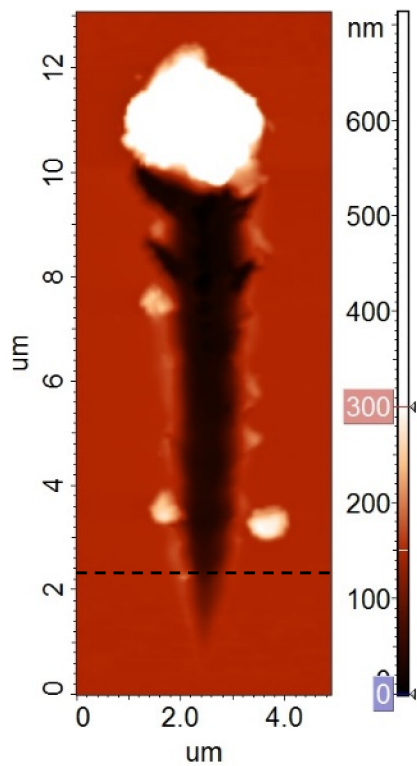
Obr. 91: AFM snímky charakteristických vrypů pro a-CSi:H vrstvy připravené v pulzním plazmatu při 2 W a 150 W ze směsi TVS a argonu (92 %) pro konosférický hrot (a) a b)) a pro 250 nm hrot Berkovich (c) a d)).



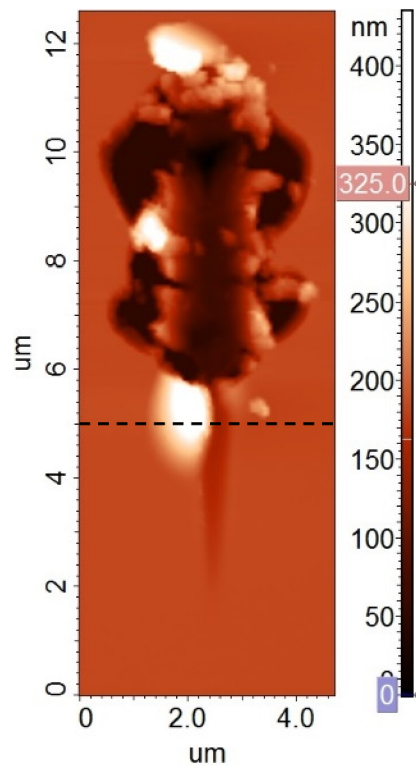
a) 2 W [157]



b) 150 W



c) 2 W [157]



d) 150 W

Obr. 92: AFM snímky charakteristických vrypů pro a-CSiO:H vrstvy připravené v pulzním plazmatu při 2 W a 150 W ze směsi TVS a kyslíku (92 %) pro konosférický hrot (a) a b)) a pro 250 nm hrot Berkovich (c) a d)).

4.4.8 Vliv stárnutí vzorků na hodnotu kritického normálového zatížení

Mezi další vliv, který může ovlivňovat adhezi vrstev k substrátu, patří stárnutí těchto vrstev, přičemž v průběhu času může docházet postupně k jejich modifikacím. Faktorem způsobujícím tyto změny ve vrstvách mohou být například postdepoziční oxidační procesy [188,189]. Vlivem stárnutí může docházet až ke spontánní delaminaci vrstev. Z tohoto důvodu bylo charakterizováno kritické normálové zatížení amorfních vrstev připravených jak z čistého monomeru, tak dvou směsí. Konkrétně se pak jedná o 0,1 μm vrstvy připravené v pulzním plazmatu ze směsi TVS s argonem (92 %) a kyslíkem (92 %). Vzorky pro tuto studii byly připraveny vždy o efektivním výkonu 2 a 150 W. Takto připravené vzorky byly skladovány v exsíkátoru po dobu přibližně šesti a půl let (2 400 dnů), v průběhu kterých byly měřeny pomocí konosférického hrotu. Prvním dnem měření je brán den, kdy byly vzorky vyjmuty z depoziční vysokovakuové aparatury. Jedná se o den následující po depozici a důvodem je zanechání vzorků v aparatuře za účelem vyhasnutí radikálů a zamezení modifikaci vrstev při kontaktu reaktivních radikálů s okolním prostředím. V průběhu stárnutí byly vzorky vystaveny laboratorní teplotě mezi 20 °C až 25 °C, relativní vlhkosti vzduchu od 5 % do 45 % a atmosférickému tlaku. Získané střední hodnoty spolu se směrodatnými odchylkami jednotlivých měření kritického normálového zatížení v daném čase pro těchto šest vzorků je vyneseno v grafu na Obr. 93. Pro jednotlivé vzorky je pak vždy minimální, maximální a střední hodnota ze všech měření v průběhu šesti a půl let uvedena v tabulce (Tab. 6).

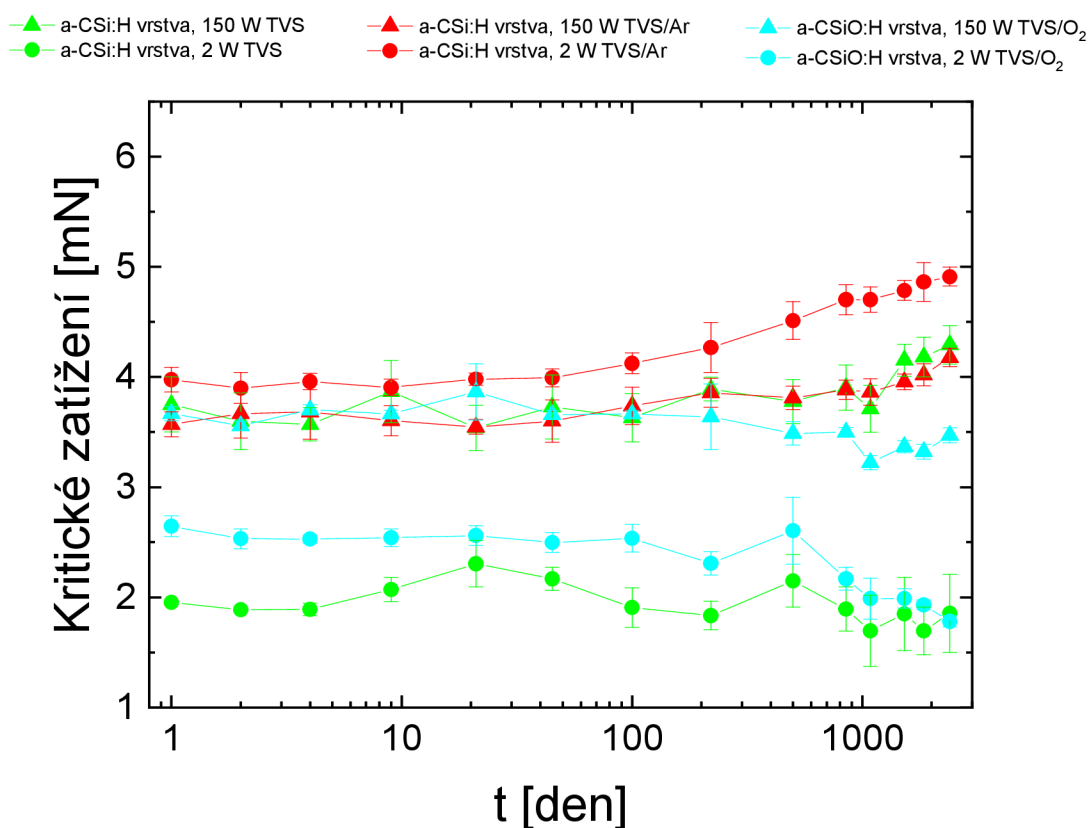
V případě vzorků připravených z čistého tetravinylsilanu nedochází k žádným výrazným změnám v hodnotách kritického normálového zatížení a je tedy možné usuzovat, že v tomto případě nedochází k patrné degradaci (především na rozhraní systému vrstva-substrát), a tudíž nemá stárnutí vliv na adhezi vrstvy jako takovou. I přesto, že byly pozorovány změny v a-CSi:H vrstvě připravené při 2 W v důsledku podstdepozičních oxidací (což bylo již popsáno v kapitole 4.2.5), tak se tyto změny, které by měly prokazatelný vliv na sledovanou veličinu, pravděpodobně neprojeví na fázovém rozhraní.

V případě 2 W vrstvy připravené ze směsi TVS/Ar je zřejmé, že konstantní hodnoty kritického normálového zatížení jsou pozorovatelné přibližně do dvousteho dne, dále pak dochází k postupnému nárůstu kritického normálového zatížení. Tento nárůst hodnot kritického normálového zatížení je pravděpodobně způsoben jiným charakterem porušení vrstvy, což může souviset s modifikací vrstvy. Při měřeních v prvních sto dnech došlo pouze k proškrábnutí vrstvy na substrát bez výrazného porušení vrstvy, na což je potřeba menší energie, a tudíž i nižší normálové zatížení, než na štěpení či roztržení vrstvy, které bylo v malé míře pozorováno. Tento charakter porušení vrstev byl pozorován u dalších měření (dvoustý den a dále). Tento jev by bylo nutné potvrdit analýzou chemického složení či určením chemických vazeb v této vrstvě dalšími metodami, jako jsou například XPS (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie), RBS (Rutherfordův zpětný rozptyl), ERDA (detekce vyražených atomů) nebo FTIR. Dle FTIR spekter však lze usuzovat, že nedošlo k změnám chemického složení v materiálu. V případě vzorku tenké vrstvy připravené při 150 W efektivního výkonu ze směsi TVS/Ar byly pozorovány změny hodnot kritického normálového zatížení pouze v rámci chyb samotného měření. Lze tvrdit, že vrstva o vyšším výkonu je stabilnější z hlediska vlivu stárnutí na míru adheze vrstvy.

Vrstvy připravené ze směsi TVS s kyslíkem vykazují konstantní hodnoty kritického normálového zatížení přibližně do pětistého dne, přičemž do té doby se jedná pouze o chyby způsobené samotným měřením. Po této časové periodě je možné u těchto a-CSiO:H vrstev sledovat mírný pokles hodnot kritického normálového zatížení. U 2 W vzorku byl z FTIR spekter patrný mírný nárůst –OH skupin a Si-O-Si a Si-O-C skupin a pokles vazeb Si-H oproti měřením nového vzorku, což značí postdepoziční oxidaci. Přesto pokles hodnot L_c pravděpodobně souvisí pouze s větší chybou měření vrypové zkoušky, jelikož v případě 150 W vzorku se jedná o stabilní vrstvu SiO_x, u které FTIR spektra nepotvrdila patrné změny ve složení materiálů, ale k mírnému poklesu L_c také došlo. Z tohoto grafu je velice dobře patrné, že i na stejných vzorcích dochází k pozorovatelným změnám kritického normálového zatížení, avšak se pravděpodobně jedná pouze o chyby měření [175,177]. V tomto případě takto dlouhodobé studie je i nemalým faktorem skutečnost, že mohlo dojít k pootočení hrotu mezi jednotlivými měřeními, což může mít také vliv na výsledné hodnoty (i když se jedná o konosférický hrot, který by měl být středově symetrický).

Tab. 6: Charakteristické hodnoty kritického normálového zatížení pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy získané v rámci studie vlivu stárnutí na míru adheze.

a-CSi:H/a-CSiO:H vrstva	Kritické normálové zatížení (μN)		
	Minimální hodnota	Maximální hodnota	Střední hodnota
2 W, TVS	1 696 \pm 216	2 305 \pm 210	1 940 \pm 175
150 W, TVS	3 538 \pm 205	4 291 \pm 174	3 827 \pm 237
2 W, TVS/Ar	3 900 \pm 141	4 911 \pm 86	4 327 \pm 397
150 W, TVS/Ar	3 546 \pm 57	4 178 \pm 83	3 784 \pm 187
2 W, TVS/O ₂	1 782 \pm 51	2 646 \pm 94	2 330 \pm 296
150 W, TVS/O ₂	3 222 \pm 64	3 865 \pm 265	3 556 \pm 173

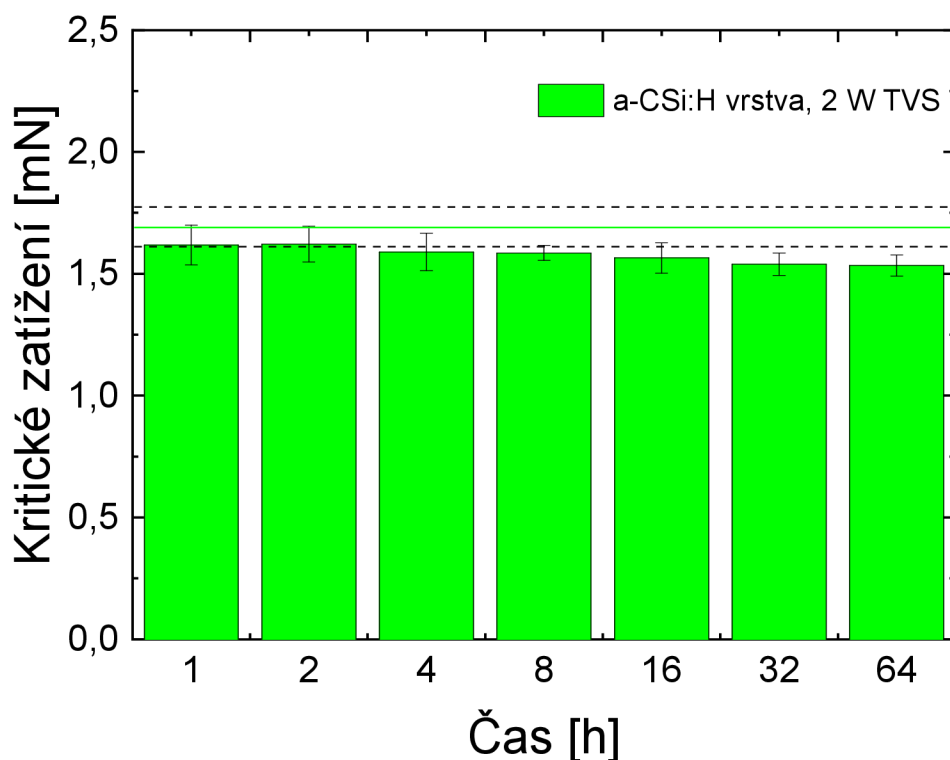


Obr. 93: Graf závislosti kritického normálového zatížení na čase pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy.

4.4.9 Hydrolytická stabilita

V neposlední řadě byl také studován vliv nejen stárnutí vrstev při kontaktu s běžnými laboratorními podmínkami, ale přímo účinek vodného prostředí na adhezi této vrstvy (v konkrétním případě pak a-CSi:H, 2 W, TVS) k substrátu. Před samotným započítáním testu byla stanovena střední hodnota L_c se směrodatnou odchylkou pro tuto vrstvu. Tyto hodnoty jsou pak zaneseny v grafu (Obr. 94); zelená čára určuje střední hodnotu a dvě černé čárkované čáry ohraničují stanovené odchylky od střední hodnoty. Vzorek byl dále testován po 1 hodině až nakonec po 64 hodinách, kdy byl po celou dobu ponořen v deionizované vodě (jedná se o kumulativní (celkový) čas, po který byl vzorek ponořen).

V průběhu tohoto testování byl sledován nepatrný pokles hodnoty kritického zatížení z původní hodnoty $1702 \pm 78 \mu\text{N}$ až na hodnotu $1533 \pm 43 \mu\text{N}$, což odpovídá 10% poklesu celkem po 64 hodinách ponoření ve vzorku ve vodě. Jedná se o nepatrný pokles, který do jisté míry může také souviset s chybou měření. Z výsledků lze usuzovat, že rozhraní vrstvy a substrátu poměrně dobře odolává vodnému prostředí. Tyto výsledky spolu s těmi získanými v předchozí kapitole 4.4.8 zvyšují aplikační potenciál těchto vrstev v průmyslu, jelikož pravděpodobně nebude docházet k degradaci vrstev nanesených na skleněná vlákna (a jejich rozhraní) při běžném skladování a manipulaci s nimi.



Obr. 94: Graf závislosti kritického normálového zatížení na kumulativním čase, po který byl vzorek ponořen v deionizované vodě.

4.5 Frikční koeficient

Mezi další významné parametry, které jsou charakterizovány u mnoha materiálů, patří frikční koeficient. V tomto případě se frikční koeficient rovná poměru laterální síly ku normálové. Měření probíhá obdobně jako vrypová zkouška, kdy hrot (v tomto případě opět konosférický hrot) prostupuje vrstvou s tím rozdílem, že normálové zatížení je konstantní v průběhu testu (nikoli lineárně narůstající – viz Obr. 38). Takto vždy bylo provedeno pět měření a z nich stanovena střední hodnota frikčního koeficientu a směrodatná odchylka daného měření, totéž pak bylo provedeno pro všech pět měření z daného vzorku a tyto hodnoty zaneseny do grafů.

4.5.1 Vliv normálového zatížení

Za účelem následného stanovení tohoto koeficientu pro všechny vrstvy byl studován vliv normálového zatížení hrotu na hodnotu frikčního koeficientu, a to u vrstev deponovaných v pulzním plazmatu při 2 W a 150 W efektivního výkonu z čistého TVS. Zatížení bylo měněno od 100 μN až do hodnoty 1 000 μN pro 2 W vzorek a do 2 000 μN pro 150 W vzorek.

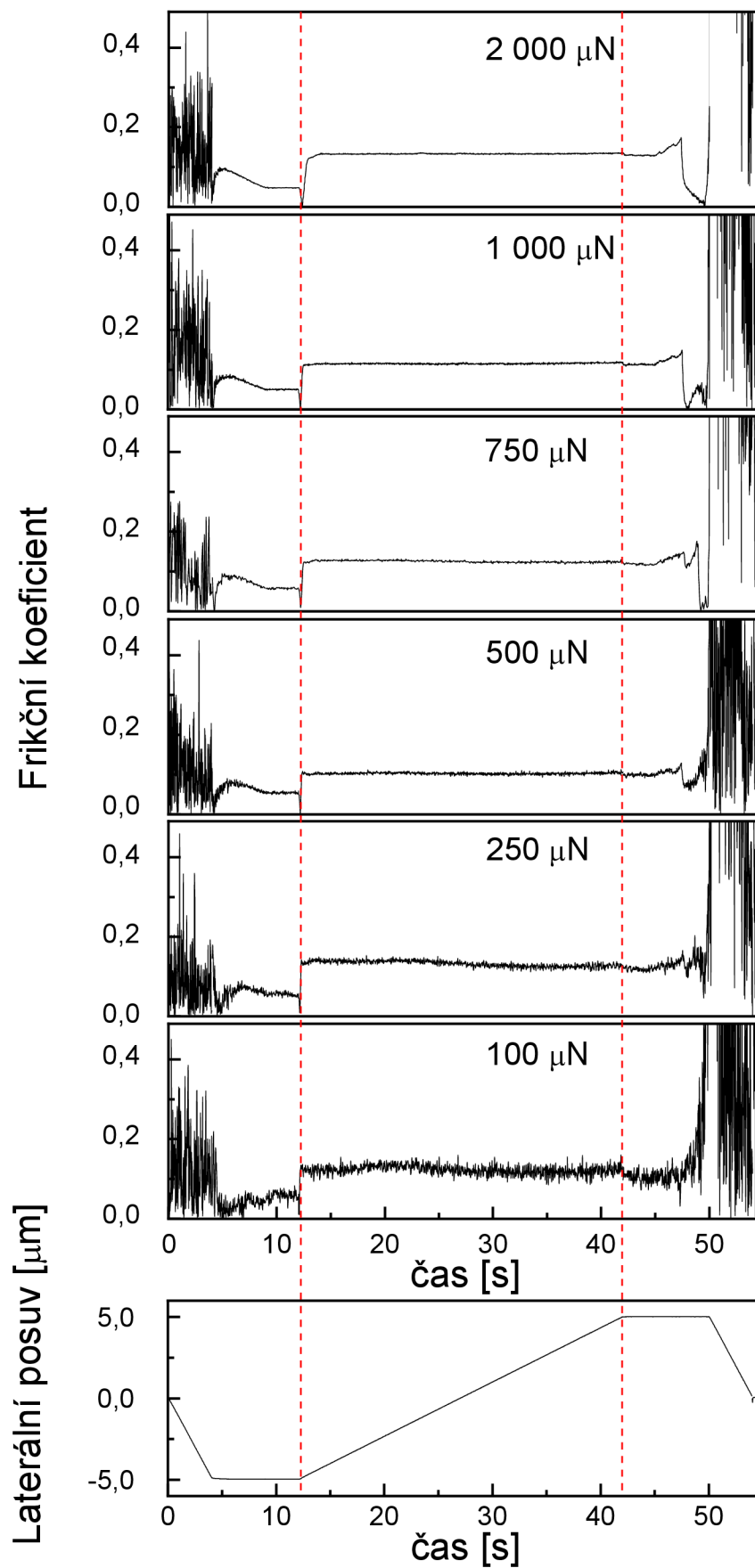
Pro každé zatížení bylo opět provedeno pět měření, jejichž analýza probíhala v oblasti konstantních hodnot frikčního koeficientu, viz Obr. 95. Pro názornost je tato oblast na zobrazených grafech jednotlivých měření označena červenými čárkovanými čarami, konkrétně se pak jedná o oblast mezi 12 s a 42 s samotného měření, jak naznačuje korelace s nastavenou funkcí laterálního posuvu hrotu. Po tuto dobu odpovídající 30 s hrot prostupuje vrstvou. Ostatní část měření souvisí pouze s posuvem hrotu po povrchu vrstvy, průnikem

hrotu do vrstvy a odtižením hrotu. Z oblasti konstantních hodnot frikčního koeficientu je stanovena střední hodnota spolu se směrodatnou odchylkou, totéž pak následně pro všech pět měření.

Na Obr. 95 jsou zobrazena jednotlivá měření frikčního koeficientu pro různé hodnoty normálového zatížení v celém studovaném rozsahu hodnot pro vzorek připravený z čistého prekurzoru TVS při 150 W efektivního výkonu. Z výsledků je zřejmé, že při zatížení 100 μN jsou patrné vyšší oscilace hodnot frikčního koeficientu, které se postupně snižují s rostoucím zatížením, kdy hrot proniká homogenní vrstvou v čím dál větší hloubce – přibližně od 6 nm (100 μN) až do 50 nm (2 000 μN) a postupně dochází k eliminaci vlivu drsnosti povrchu.

Rozdíl v maximálním použitém zatížení pro dva testované vzorky (2 a 150 W) je způsoben významným rozdílem v mechanických vlastnostech vrstev, kdy vzorek připravený při 2 W již při zatížení nižším než 2 mN delaminuje a dochází k selhání adheze. Tudíž není možné měření brát za relevantní pro stanovení frikčního koeficientu.

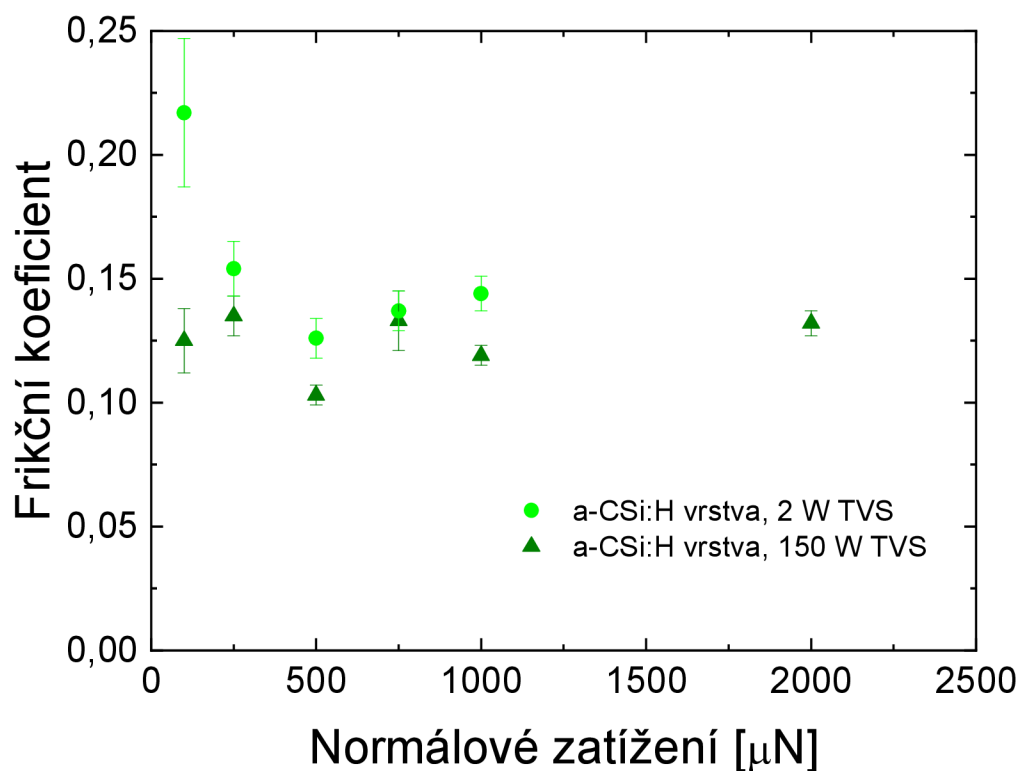
Souhrnné výsledky této studie, kdy byl studován vliv zatížení na hodnoty frikčního koeficientu, jsou pak zobrazeny v následujícím grafu (Obr. 96).



Obr. 95: Graf se záznamem frikčního koeficientu v průběhu měření při různých hodnotách normálového zatížení, korelace s laterálním posuvem zátěžové fce (a-CSi:H, 150 W, TVS).

Bylo zjištěno, že pro 2 W vzorek frikční koeficient klesá spolu s aplikovaným normálovým zatížením, až postupně dochází k saturaci této veličiny. V případě vzorku připraveného při vyšším výkonu pak jsou hodnoty frikčního koeficientu konstantní v celém rozsahu studovaných hodnot normálového zatížení. Nízké hodnoty použitého normálového zatížení jsou nevhodné pro 2 W vzorek z důvodu nízké hloubky penetrace hrotu a v tomto případě ovlivnění výsledku frikčního koeficientu z důvodu vyšší drsnosti povrchu vzorku (viz Obr. 43). Jak již bylo zmíněno, vyšší hodnoty zatížení než 1 mN jsou také nevhodné z důvodu naopak vysoké hloubky penetrace a vyhrnování velkého množství materiálu, což znesnadňuje (či neumožňuje) měření a následnou analýzu.

Z těchto důvodů byla vybrána hodnota normálového zatížení, která by byla vhodná pro všechna měření frikčního koeficientu připravených a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev, a to 750 μN .



Obr. 96: Graf závislosti frikčního koeficientu na použitém normálovém zatížení pro a-CSi:H vrstvy.

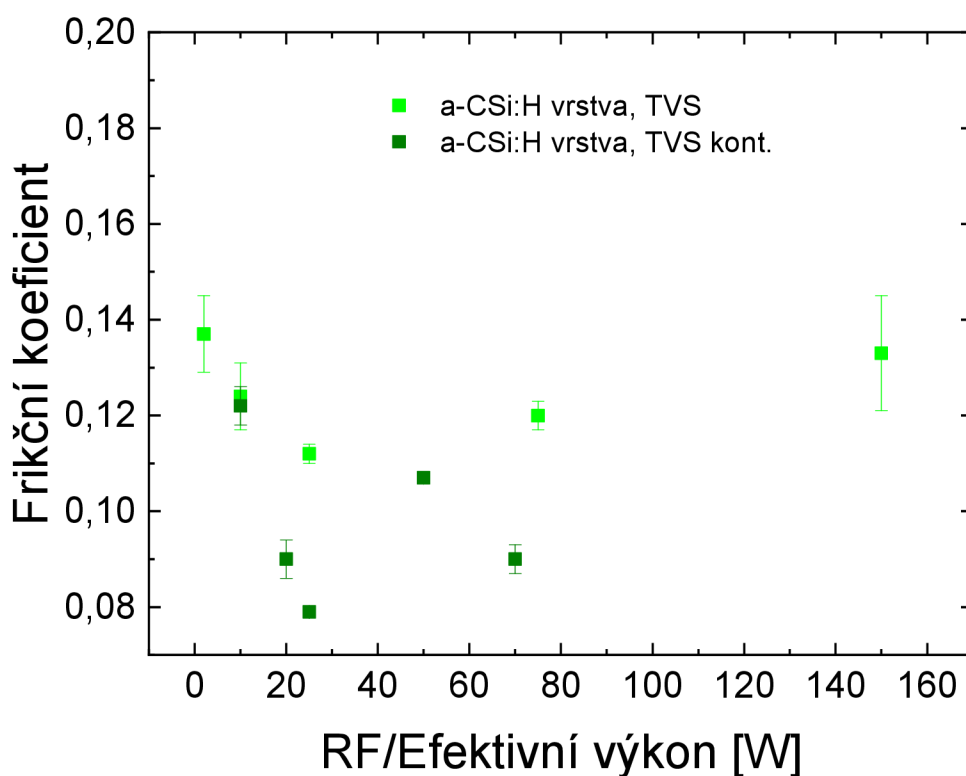
4.5.2 Frikční koeficient a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev připravených v kontinuálním a pulzním režimu

Frikční koeficient a-CSi:H vrstev připravených z čistého TVS v kontinuálním a pulzním režimu

Byl sledován vliv dodávaného výkonu plazmatu na hodnotu frikčního koeficientu. Pro tuto studii byly připraveny dvě výkonové série z čistého TVS, kdy byl kontinuálně dodáván výkon plazmatu v prvním případě, ve druhém pak ve formě pulzního plazmatu. V případě výkonové série připravené v kontinuálním režimu výboje byl měněn RF výkon od 10 W do 70 W.

V druhém případě byl pak efektivní výkon měněn opět od 2 W do 150 W. Samotné testování probíhalo za použití konosférického hrotu a již vybraného konstantního normálového zatížení $750 \mu\text{N}$. Analýza byla provedena v konstantní oblasti hodnot frikčního koeficientu jednotlivých měření, přičemž byla stanovena střední hodnota spolu se směrodatnou odchylkou. Tytéž hodnoty byly stanoveny pro výslednou hodnotu z všech pěti měření a následně vyneseny do grafů.

V případě výkonové série připravené v kontinuálním režimu výboje je možné říci, že hodnoty frikčního koeficientu oscilují kolem hodnoty $0,10 \pm 0,02$ pro všechny připravené vrstvy a pravděpodobně zde nezáleží na použitém výkonu, jak je zobrazeno v grafu na Obr. 97. Není zde pozorován žádný patrný trend a jedná se spíše o pouhé chyby samotného měření. V případě pulzního režimu výboje je pak tato střední hodnota nepatrně vyšší, a to $0,13 \pm 0,01$. I zde není patrný žádný výrazný trend hodnot frikčního koeficientu v závislosti na použitém efektivním výkonu.



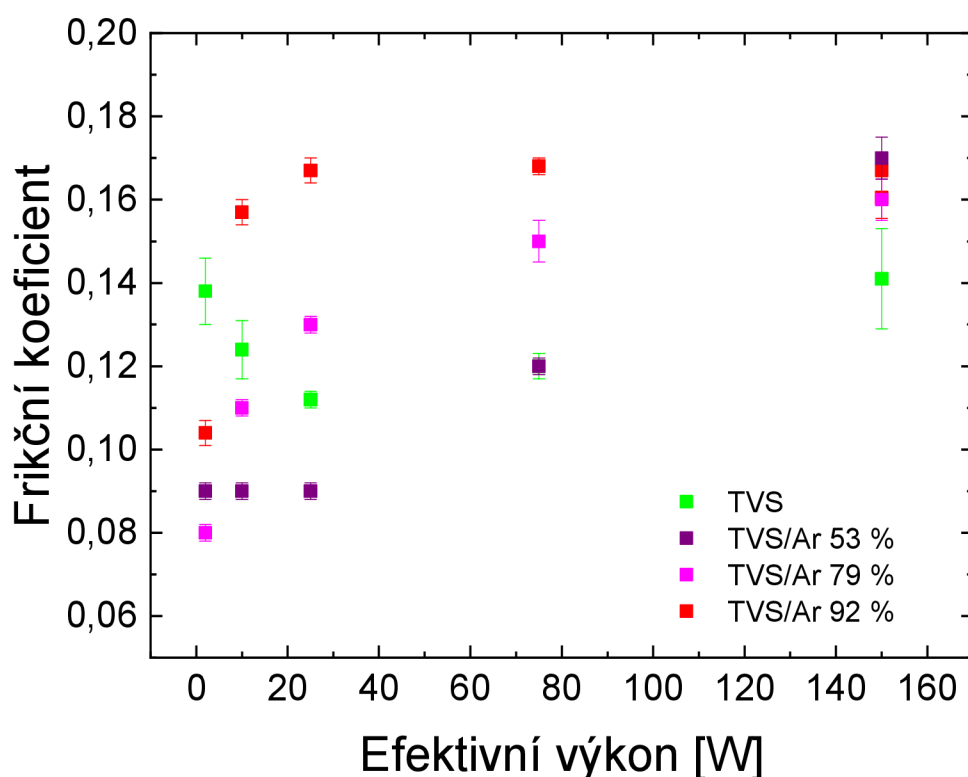
Obr. 97: Graf závislosti frikčního koeficientu na efektivním/RF výkonu pro a-CSi:H vrstvy připravené z čistého TVS.

Frikční koeficient a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev připravených ze směsí TVS s argonem nebo kyslíkem

Stejně jako v jedné z přechozích kapitol 4.4.6 byl studován vliv efektivního výkonu na míru adheze u vrstev deponovaných ze tří směsí TVS s argonem a tří směsí TVS s kyslíkem, tak u těchto vrstev jednotlivých výkonových sérií byl také sledován vývoj a změny frikčního koeficientu. Jak již bylo zmíněno, jedná se o směsi TVS s 53 %, 79 % či 92 % argonu nebo kyslíku. Z těchto směsí byly deponovány tenké vrstvy za použití pulzního plazmatu

s rozsahem dodaného efektivního výkonu od 2 W do 150 W. Tyto a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy byly následně charakterizovány za účelem stanovení hodnot frikčního koeficientu. Výsledné hodnoty jsou pak zaznamenány v následujících grafech na Obr. 98 pro vrstvy připravené ze směsi s argonem a na Obr. 99 pro vrstvy z TVS a kyslíku; pro porovnání vždy i s vrstvami z TVS.

V případě argonových sérií frikční koeficient postupně narůstá s rostoucím efektivním výkonem, pro nejvyšší ředění je pak zřejmé, že dochází k saturaci této hodnoty. Pro různé koncentrace argonu je možné sledovat, že s rostoucím obsahem argonu v použité směsi dochází k růstu frikčního koeficientu vždy pro daný výkon (nepatrné porušení tohoto tvrzení je však možné vidět u 2 W efektivního výkonu, což je však v rámci chyb stanovení frikčního koeficientu nevýznamné).

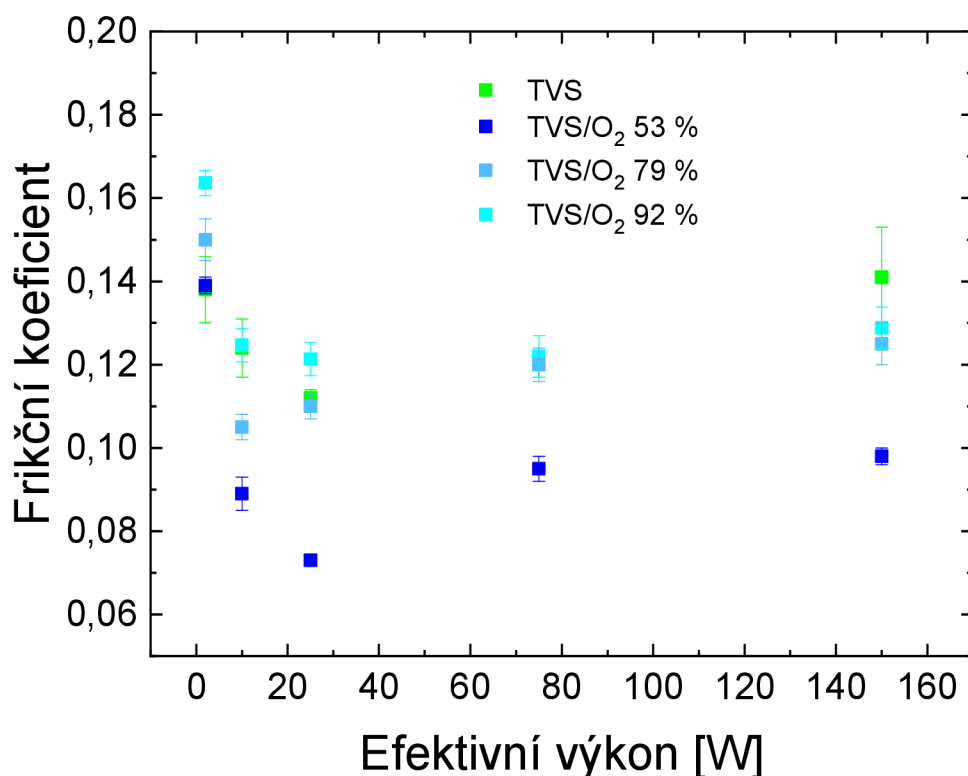


Obr. 98: Graf závislosti frikčního koeficientu na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy připravené ze směsi TVS a argonu o různých koncentracích Ar ve směsi.

Naopak frikční koeficient u kyslíkových sérií s rostoucím výkonem klesá, až dochází k saturaci tohoto koeficientu u vyšších výkonů. Pro daný výkon opět nejvyšších hodnot frikčního koeficientu dosahovaly vrstvy s nejvyšším množstvím kyslíku ve směsi; s klesajícím obsahem kyslíku pak dochází k poklesu frikčního koeficientu pro daný výkon.

Zjištěný frikční koeficient pro tyto připravené výkonové série připravené z různých směsí TVS s argonem nebo kyslíkem je v rozsahu od 0,07 do 0,17. Pomocí tohoto testování byl také stanoven i frikční koeficient pro E-sklo a pro čistou SiO₂ vrstvu. V obou případech byl shodně frikční koeficient roven hodnotě 0,10.

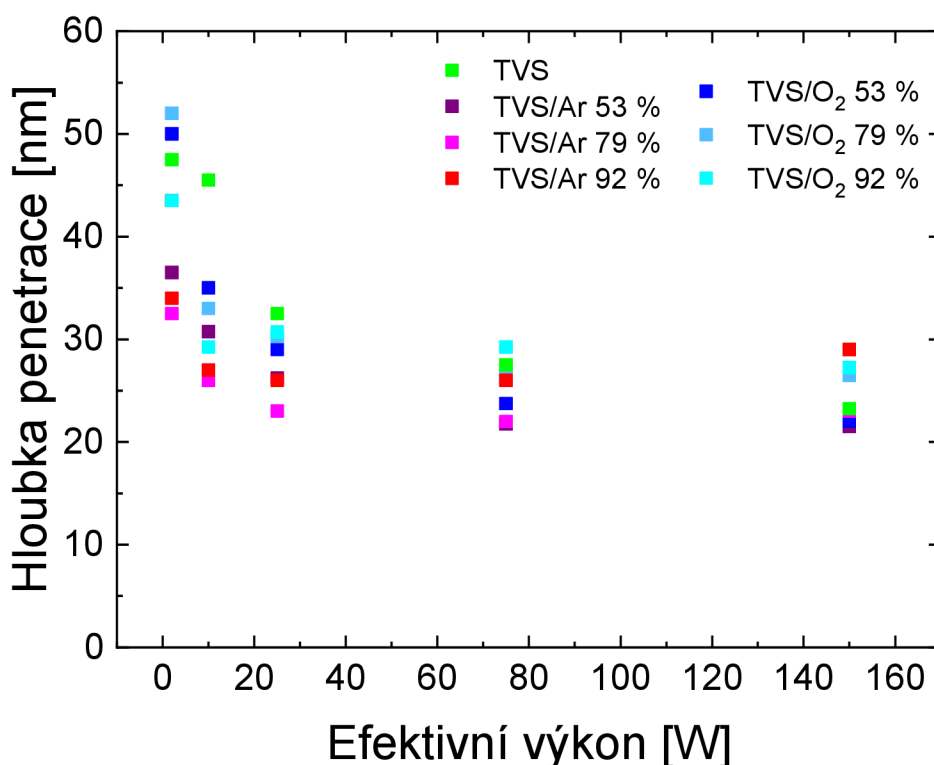
Obdobné hodnoty frikčního koeficientu byly například stanoveny pro a-C:H vrstvy a a-CSi:H vrstvy, konkrétně pak přibližně 0,05 až 0,15, respektive 0,05 až 0,10 [165,190,191].



Obr. 99: Graf závislosti frikčního koeficientu na efektivním výkonu pro a-CSiO:H vrstvy připravené ze směsi TVS a kyslíku o různých koncentracích O₂ ve směsi.

Hloubka penetrace při testování

Z měření frikčního koeficientu byla dále jako doplňková informace analyzována průměrná hloubka penetrace, ve které dochází k posuvu hrotu v průběhu testu. Ze získaných výsledků je možné vidět trend pro všechny připravené série (z čistého TVS a jeho tří směsí s argonem a tři směsí s kyslíkem), kdy dochází s rostoucím efektivním výkonem k poklesu této hloubky. Tato hloubka pak při vyšších výkonech dosahuje saturované hodnoty, jak je zřejmé na Obr. 100. Rozsah hodnot hloubky, při které probíhá samotné měření, je přibližně od 20 nm pod povrchem až do takřka 55 nm. Směrodatná odchylka jednotlivých hodnot hloubky se pohybuje kolem 3 až 5 nm.



Obr. 100: Graf závislosti hloubky penetrace na efektivním výkonu pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy.

4.6 Adhezní práce

Jak již bylo řečeno v teoretické části této dizertační práce [110,114,122–124,126,127,192] a také bylo z části dokázáno množstvím měření a vlastních výsledků, tak hodnoty kritického normálového zatížení jsou ovlivňovány velkým počtem intrinsických a extrinsických parametrů [108,109]. Pro snazší analýzu a porovnávání pak byla zachovávána většina těchto parametrů, jako je například přibližná tloušťka vrstev, rychlost zatěžování a rychlost provedení vrypu, použitý stejný hrot, či provedené čištění a předúprava substrátů. Přesto hodnota kritického normálového zatížení je stále ovlivněna mnoha dalšími parametry. Z těchto důvodů je nutné eliminovat co největší počet těchto faktorů. Řešením se nabízí stanovit adhezní práci těchto vrstev k substrátu a postihnout i vliv modulu pružnosti vrstvy, její přesné tloušťky či frikčního koeficientu.

Hodnoty adhezní práce byly stanoveny na základě teoretických modelů odvozených dle Bulla a kol., Burnetta a Rickerbyho [110,114,126,127], viz rovnice (51) a (53). Tyto zmíněné modely však využívají ve výpočtech kritickou hodnotu šířky dráhy vrypu d_c , která je stanovena ze snímku zbytkového otisku vrypu získaného pomocí AFM nebo SEM. Tato šířka stopy může být zkreslena či pozměněna u a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev testovaných v této práci, a to v důsledku elastického obnovení vrstev nebo zahrnutím místa selhání adheze materiálem vrstvy, jejími úlomky apod. (viz Obr. 57, Obr. 83, či Obr. 84). Z tohoto důvodu pak mohou být předchozí rovnice modifikovány do podoby [192]:

$$L_c = \frac{\pi h_c (2R - h_c)}{2\nu \mu_c} \left(\frac{2E W_{adh}}{t} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (69)$$

a tedy adhezní práce je rovna:

$$W = \frac{2L_c t \nu^2 \mu_c^2}{E \pi^2 (2h_c R - h_c^2)^2}, \quad (70)$$

kde h_c je hloubka dráhy při kritickém zatížení a R je poloměr hrotu. Hloubka dráhy vrypu (h_c) je vhodnější než šířka dráhy vrypu (d_c), jelikož je možné tuto veličinu zjistit z normálového posunu hrotu měřeného přímo při vrypové zkoušce. Hloubka dráhy pak přibližně odpovídá tloušťce vrstvy při dosažení hodnoty kritického normálového zatížení, a tedy místu selhání adheze, jak bylo dokázáno na Obr. 70. Z tohoto důvodu je pak možné hloubku dráhy nahradit elipsometricky stanovenou tloušťkou vrstvy t . Hodnota použitého Poissonova čísla ν pak byla konstantní pro všechny vrstvy, a to 0,35 [51]. Modul pružnosti E byl stanoven experimentálně pomocí nanoindentace, jak je popsáno a zobrazeno v kapitolách 3.4, respektive 4.2. Kritické normálové zatížení (L_c) a frikční koeficient (μ) byly stanoveny z vrypové zkoušky, jak již bylo vysvětleno v kapitolách 3.6, 4.4 a 4.5. Z těchto známých veličin pak byly vypočítány hodnoty adhezní práce dle rovnice (70) a následně vyneseny do grafů daných závislostí.

Je zde také nutno podotknout, že tento model zanedbává ve svých výpočtech vliv vnitřního pnutí na výslednou hodnotu adhezní práce stanovenou z vrypové zkoušky. V současné době však zatím takový model neexistuje. Pro část vzorků byly pomocí Stoneyho rovnice stanoveny hodnoty vnitřního pnutí, které byly v rozsahu od $-0,1$ do $-0,5$ GPa (viz kapitola 4.3.3). Jelikož byly tyto získané hodnoty relativně nízké, může být vliv vnitřního pnutí na vyhodnocení adheze zanedbán, a tedy rovnice (70) pro výpočet adhezní práce může být použita.

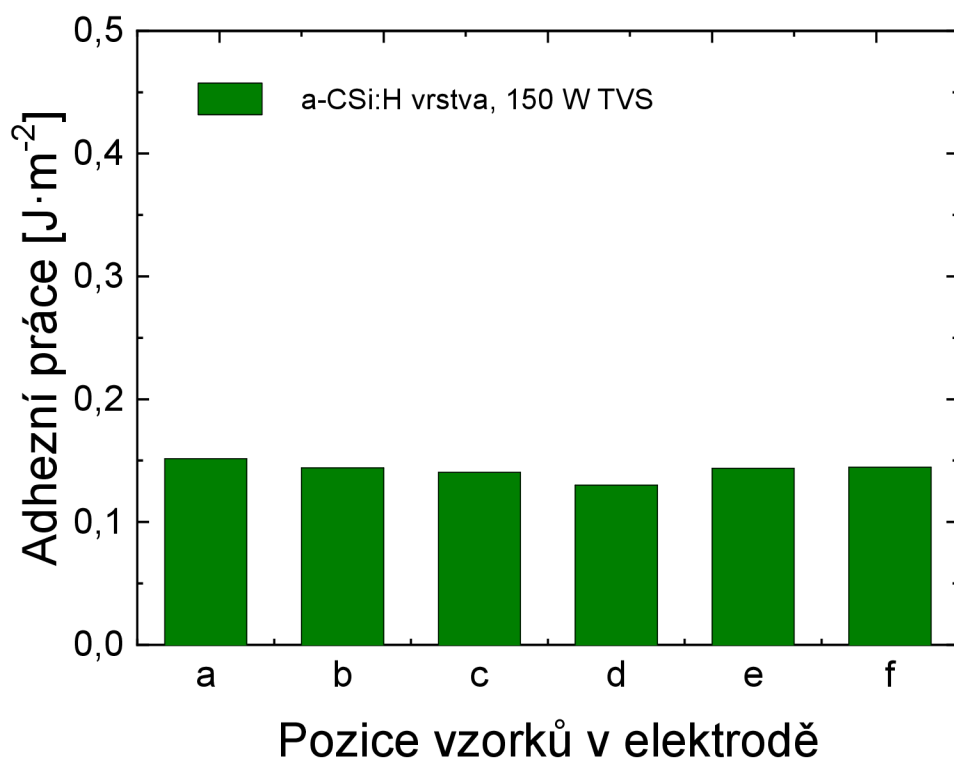
Přítomnost nezanedbatelného vnitřního pnutí by se také projevila znatelným uvolňováním v čase, což by v důsledku vedlo ke změně adheze (míry adheze). To však nebylo pozorováno a hodnoty kritického normálového zatížení během více než šesti a půlletého období zůstaly prakticky konstantní, jak bylo popsáno v kapitole 4.4.8.

4.6.1 Reprodukovatelnost vyhodnocení adhezní práce

Reprodukovatelnost v rámci jedné depozice z hlediska adhezní práce

Byla stanovena adhezní práce tenkých a-CSi:H vrstev připravených při 150 W efektivního výkonu z čistého TVS v pulzním režimu výboje. Výsledky vrypové zkoušky těchto vzorků, a tedy hodnoty kritického normálového zatížení, byly zobrazeny v grafu na Obr. 75. Hodnoty adhezní práce stanovené pro šest vzorků připravených simultánně v rámci jedné depozice jsou pak zobrazeny v grafu na Obr. 101.

Následující graf dokazuje, že i přes relativně velké rozdíly v hodnotách kritického normálového zatížení vrstev (mezi minimální a maximální hodnotou takřka 0,6 mN) sledovaných šesti vzorků připravených v jedné depozici, tak hodnoty adhezní práce jsou konstantní a bez výrazných změn. Tato skutečnost se projevuje díky tomu, že je zde brán v potaz i vliv rozdílné tloušťky, jak bylo naznačeno v rovnici (70). Výraznější změny hodnot kritického normálového zatížení na rozdíl od výsledků adhezní práce se projevují i přesto, že ostatní materiálové vlastnosti jsou shodné.

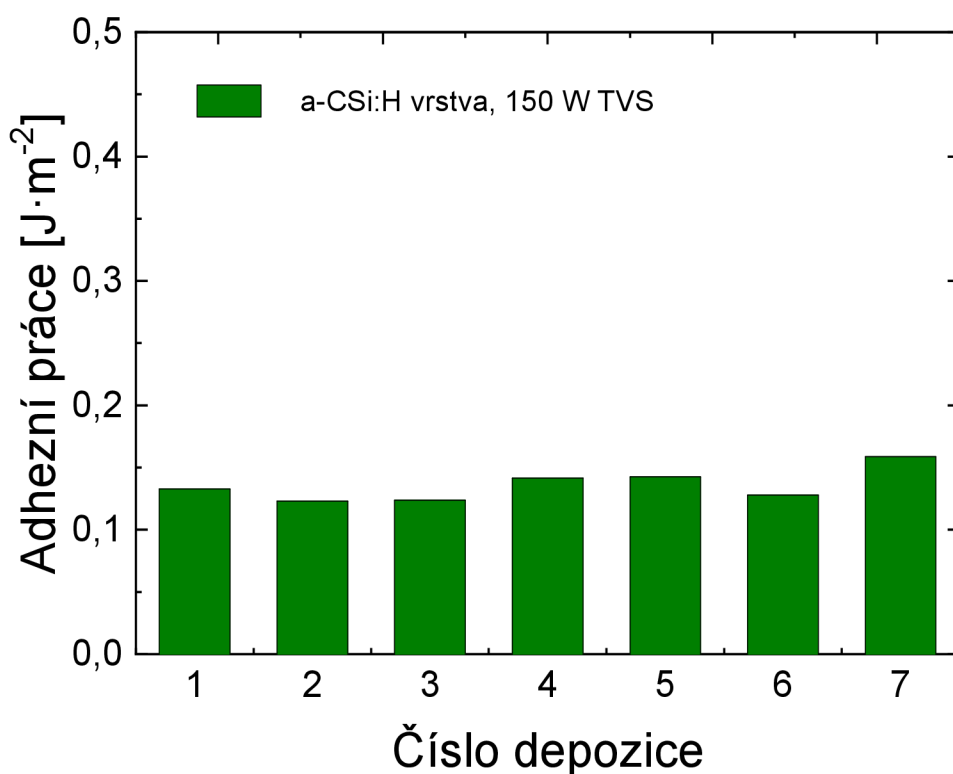


Obr. 101: Graf zobrazující hodnoty adhezní práce pro vzorky připravené v šesti různých pozicích v elektrodě.

Adhezní práce ve vztahu k reprodukovatelnosti depozic

V případě sedmi samostatně deponovaných vzorků v jednotlivých depozicích z čistého TVS při efektivním výkonu 150 W byly stanoveny hodnoty kritického normálového zatížení. Ty jsou zobrazeny v grafu na Obr. 77, který zobrazuje dobrou reprodukovatelnost depozic a hodnoty L_c těchto vzorků, a to i přesto, že rozsah mezi minimální a maximální hodnotou kritického normálového zatížení činí v tomto případě bezmála 0,8 mN. Zde se však projevují změny tloušťky vrstvy, popřípadě i další mírné odchylky mezi jednotlivými vrstvami v depozičních podmínkách.

Stanovené hodnoty adhezní práce pro tyto připravené tenké vrstvy jsou pak zobrazeny na následujícím grafu (Obr. 102). Hodnoty již vykazují větší rozptyl než v předchozím grafu (Obr. 101), avšak stále nevýznamný. Výsledky jsou ve velmi dobré shodě a opět ukazují vysokou reprodukovatelnost výsledků s konstantními hodnotami adhezní práce pro sedm vzorků deponovaných v rámci jednotlivých depozic.



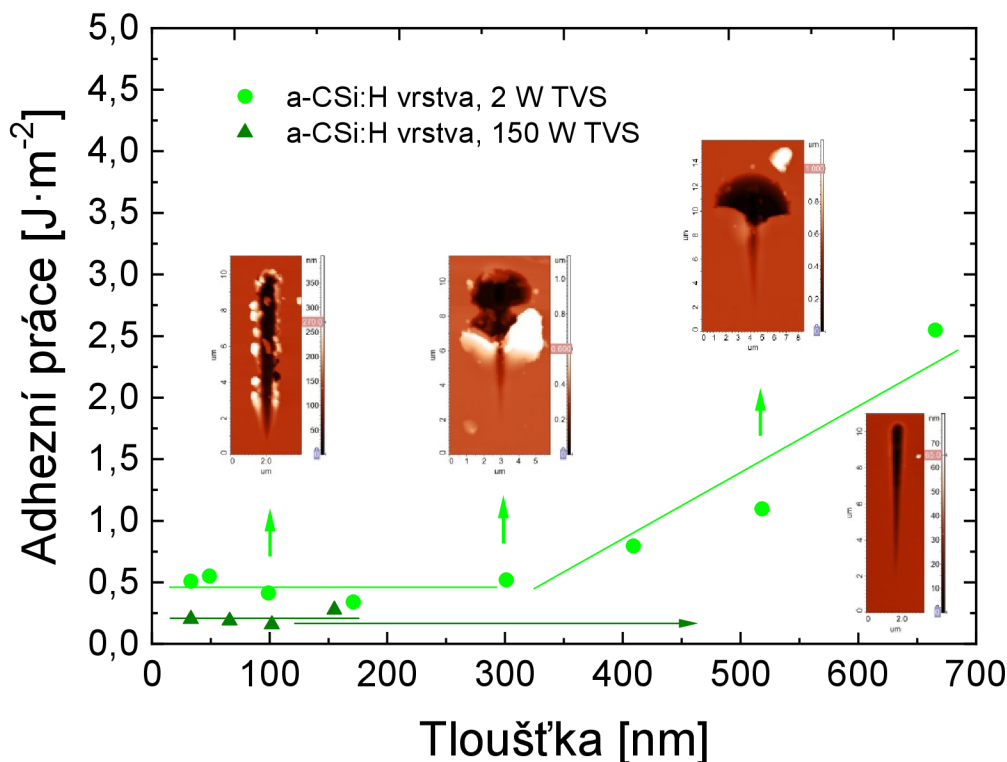
Obr. 102: Graf adhezní práce pro a-CSi:H vrstvy připravené v sedmi samostatných depozicích.

4.6.2 Vliv tloušťky vrstev na hodnotu adhezní práce

Výsledkem studie vlivu tloušťky na hodnoty kritického normálového zatížení (Obr. 80) bylo zjištění, že L_c lineárně narůstá s rostoucí tloušťkou vrstvy jak pro 2 W, tak i 150 W vzorky tenkých vrstev, i když s rozdílnou hodnotou směnic regresních přímek pro zmíněné dva výkony.

Pro tyto dvě tloušťkové série byla taktéž stanovena hodnota adhezní práce. Výsledné hodnoty jsou pak zobrazeny v grafu na Obr. 103. V případě 2 W vrstev je vidět, že adhezní práce je přibližně konstantní pro tloušťky do 301 nm, následně dochází k prudkému nárůstu adhezní práce s rostoucí tloušťkou. Tento fakt pravděpodobně odpovídá skutečnosti, kdy při tloušťkách větších než 301 nm dochází k jinému charakteru porušení a štěpení vrstvy ve tvaru klínu (viz Obr. 81). V tomto případě se jedná o poměrně velké odštípnuté kusy vrstvy. Z tohoto grafu lze tedy usuzovat, že ve skutečnosti nedochází k nárůstu adhezní práce (ta by měla být stále stejná, jelikož se jedná o vrstvu se stále stejným složením a obdobným vnitřním pnutím na totožném křemíkovém substrátu), která odpovídá energii nutné k odstranění vrstvy od substrátu. Ve skutečnosti je potřeba mnohem více energie na odštípnutí tohoto klínu vrstvy a odlétnutí mimo vrypový kanál, jelikož pro tyto procesy je nutná další kinetická energie, a také zde dochází k disipaci tepla. V případě 150 W vrstev je pak evidentní, že pro tyto hodnoty tlouštěk je hodnota adhezní práce opět přibližně konstantní. Důvodem je, že tloušťka vrstev je poměrně malá (maximální měřitelná tloušťka byla 155 nm) a nedochází zde tedy k tříštění vrstev ve formě klínu, na což by byla potřeba větší energie, než je pouze energie

potřebná k delaminaci vrstvy. Vrstvy o větší tloušťce byly také testovány, avšak již u vrstvy o tloušťce 280 nm nebylo možné dosáhnout delaminace vrstvy, a tedy stanovit míru selhání adheze, ze které by bylo možné vypočítat adhezní práci.



Obr. 103: Stanovené hodnoty adhezní práce pro dvě tloušťkové série (a-CSi:H vrstvy, připravené při 2 a 150 W efektivního výkonu).

4.6.3 Vliv efektivního výkonu na hodnoty adhezní práce pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy připravené v pulzním a kontinuálním režimu

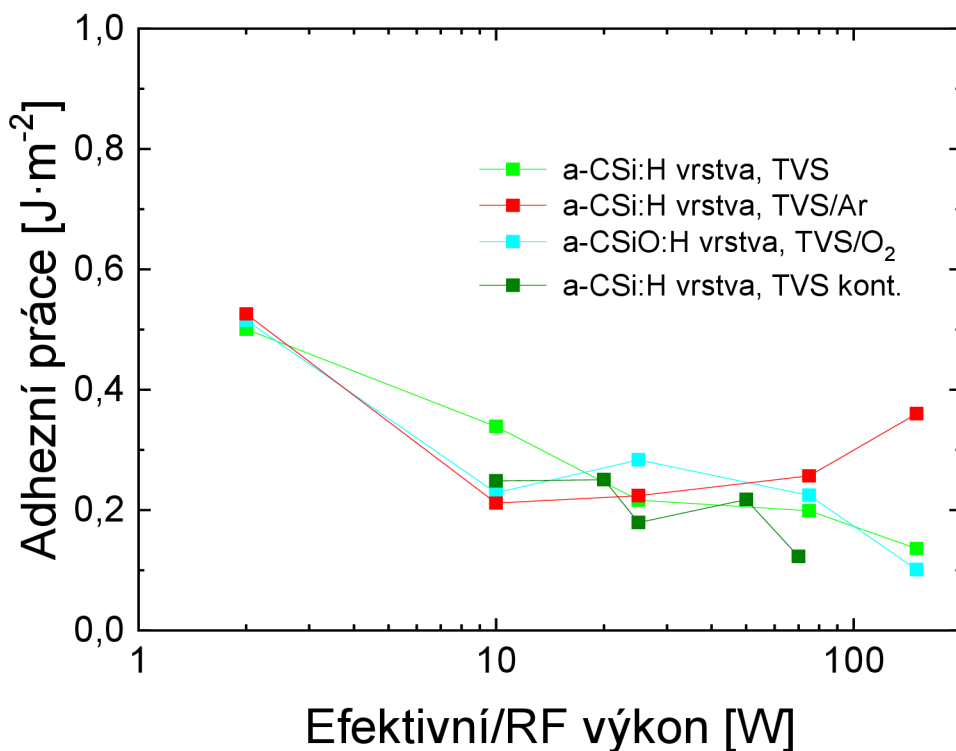
Na následujícím grafu jsou zobrazeny čtyři výkonové série, konkrétně se pak jedná opět o série z čistého TVS deponované jak v pulzním, tak v kontinuálním režimu a dále o dvě série připravené ze směsi TVS s argonem nebo kyslíkem (92 %) v pulzním režimu výboje. Jedná se tedy o nejvyšší koncentrace těchto plynů ve směsi s TVS. Výsledné hodnoty stanovené adhezní práce jsou pak zobrazeny v následujícím grafu (Obr. 104).

Ze získaných výsledků (Obr. 104) vyplývá, že pro všechny čtyři studované série hodnota adhezní práce klesá s rostoucím výkonem, a to přibližně od 0,5 do 0,1 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. Pouze vzorek připravený ve směsi TVS s argonem při 150 W efektivního výkonu dosahuje takřka 0,4 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. To však může být způsobeno vyšší hodnotou směrodatné odchylky, ta je zpravidla kolem 10 až 15 %, výjimečně však může být i vyšší.

I přes výrazné změny kritického normálového zatížení či mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků dosahují vzorky připravené při stejném výkonu obdobných hodnot adhezní práce a není zde možné pozorovat velké rozdíly mezi nimi. Na základě těchto výsledků je tedy možné tvrdit, že adhezní práce je vhodnější veličinou charakterizující adhezi tenkých vrstev k substrátu na rozdíl od kritického normálového zatížení. Jeho hodnota je totiž

ovlivněna množstvím parametrů, jak bylo v této práci dokázáno, a je tedy velice obtížné tyto výsledky srovnávat, obzvláště liší-li se významně některé z materiálových vlastností vrstev, popřípadě i substrátů.

Stanovené hodnoty adhezní práce odpovídají velice dobře výsledkům získaným pro vrstvy SiO₂ a SiN_{1,3} na polykarbonátu, jak publikovali Rats a kol. [177]. Obdobné hodnoty pak byly také stanoveny dalšími týmy pro rozhraní SiCN vrstvy na porézním SiOCH povrchu [193,194].



Obr. 104: Graf závislosti adhezní práce na efektivním/RF výkonu pro a-CSi:H a a-CSiO:H vrstvy.

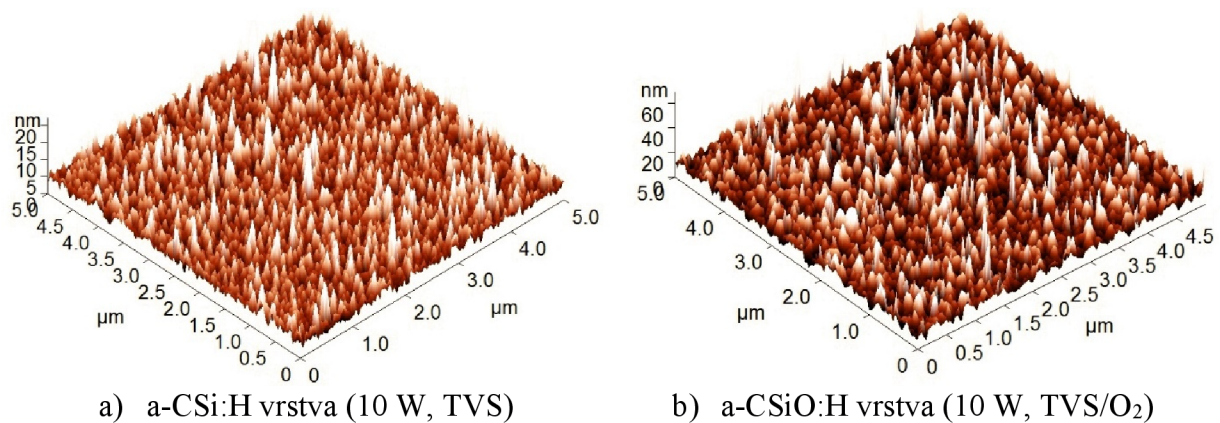
4.7 Vlastnosti tenkých vrstev připravených pomocí aparatury A4

4.7.1 Topografie vrstev

RMS drsnost byla také sledována u tenkých vrstev připravených pomocí aparatury A4. Drsnost povrchu jako taková je pak především ovlivněna kinetikou růstu vrstvy, která závisí především na výkonu dodávaného plazmatu či prekurzorech (směsích plynů) použitých pro samotnou depozici. Znalosti drsnosti a topografie vrstev jsou důležité především pro potvrzení rovnoměrného nadeponování vrstvy, homogenity a kontinuity povrchu tohoto vzorku. V důsledku vyšší hodnoty drsnosti povrchu je pak dosaženo lepší mechanické vazby při přípravě kompozitních materiálů na rozhraní mezivrstvy a polymerní matrice. To v konečném důsledku zvyšuje výslednou adhezi kompozitu, a tedy jeho mechanické vlastnosti [130,160].

V případě dvou zobrazených topografických map (Obr. 105) pro a-CSi:H (10 W, TVS) a a-CSiO:H (10 W, TVS/O₂) vrstvy byly hodnoty RMS drsnosti stanoveny na 1,8 nm,

respektive 4,7 nm. Oba vzorky vykazují relativně nízké hodnoty drsnosti, přičemž zrna na povrchu jsou rovnoměrně rozmístěna. V případě vrstvy připravené ze směsi TVS a kyslíku (50 %) je zřejmé, že dosahuje větší drsnosti než vrstva ze samotného prekursoru. Z AFM snímků je také patrné, že při těchto depozičních podmínkách nedochází k růstu izolovaných aglomerátů či ostrůvků obklopených povrchem bez nadeponované vrstvy, což by mohlo významně snižovat adhezi rozhraní mezivrstvy/matrice výsledných kompozitů. Vyšší drsnost než v případě vrstev připravených v aparatuře A3 v pulzních režimech je naopak výhodou při přípravě kompozitů, jelikož je tím docíleno vyšší adheze na základě mechanického spojení (ukotvení).



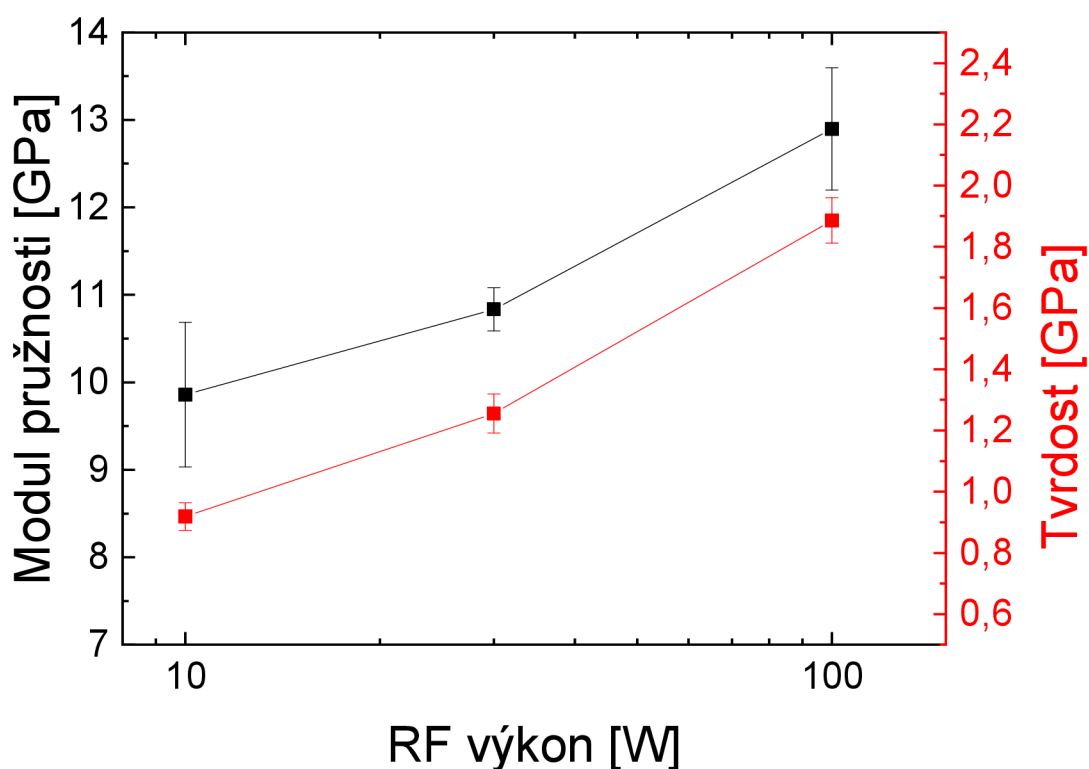
Obr. 105: Topografické mapy tenkých vrstev.

4.7.2 Mechanické vlastnosti

Vliv dodaného výkonu na mechanické vlastnosti

Stejně jako v případě depoziční aparatury A3, tak i na vzorcích z tubulárního reaktoru A4 byl studován vliv kontinuálně dodaného výkonu (10 až 100 W) na mechanické vlastnosti, a to konkrétně u a-CSi:H vrstev připravených z čistého prekursoru.

Z grafu (Obr. 106) je patrný mírný nárůst modulu pružnosti (od 10 do 13 GPa) i tvrdosti (od 1,0 do 1,9 GPa) těchto vrstev s rostoucím výkonem. Tento trend koresponduje opět s mírou zesíťování materiálu vrstvy. Změny modulů pružnosti těchto vrstev pro finální přípravu kompozitních materiálů jsou v rozsahu hodnot modulu pro polymerní matici (3–4 GPa) [160,195] a skleněná vlákna (70–80 GPa) [160,195,196] takřka zanedbatelné. Na takto širokém rozsahu výkonů je nárůst mechanických vlastností nevýznamný v porovnání se vzorky připravenými v depoziční aparatuře A3. Tato skutečnost pak souvisí opět s nižšími hodnotami hustoty plazmatu v reaktoru.

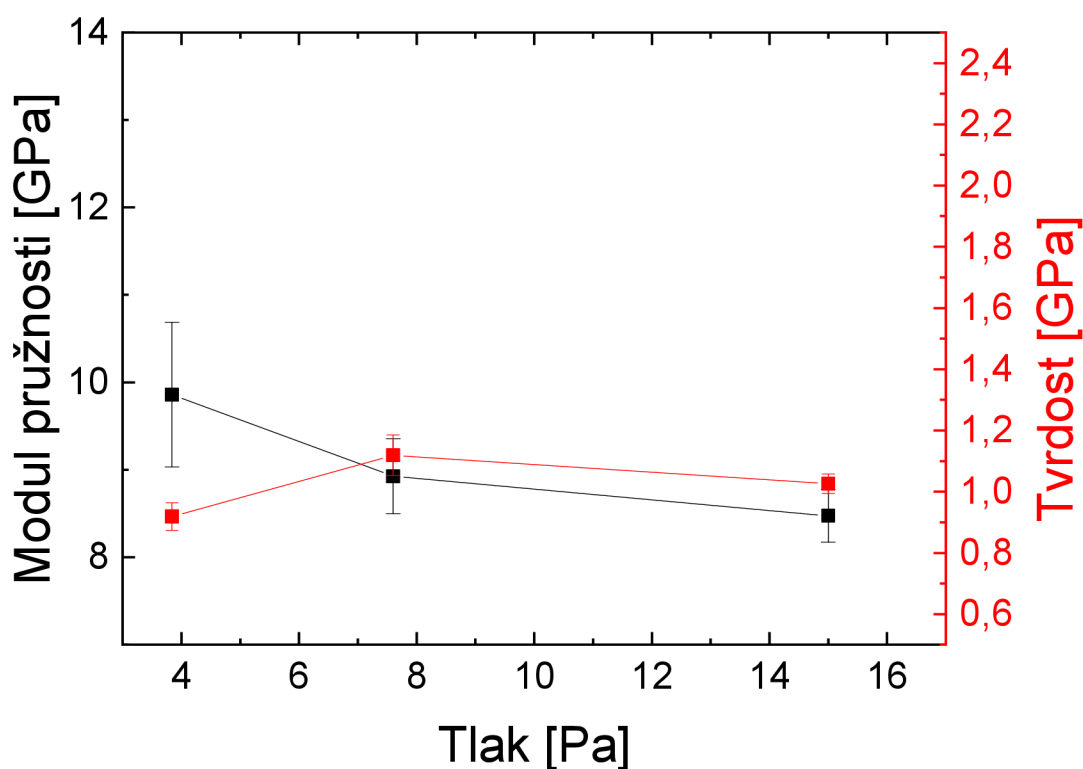


Obr. 106: Souhrnný graf závislosti modulu pružnosti a tvrdosti na výkonu pro a-CSi:H vrstvy [130].

Vliv procesního tlaku na mechanické vlastnosti

Mezi další významný depoziční parametr patří procesní tlak, a proto byla připravena sada tří a-CSi:H vrstev, u kterých byl měněn tento tlak, zatímco výkon byl zanechán konstantní 10 W RF výkonu.

Výsledné hodnoty mechanických vlastností se zvyšujícím se procesním tlakem narůstají od hodnoty 3,8 až do 15,2 Pa, jak je zobrazeno v grafu Obr. 107. Je evidentní, že se studované mechanické vlastnosti prakticky nemění. Modul pružnosti mírně klesá s vyšším tlakem (z 10 na 8 GPa), avšak z důvodu vyšší směrodatné odchylky je tato změna nevýznamná. Totéž naznačují hodnoty tvrdosti, které oscilují kolem hodnoty 1 GPa. V rámci této práce nebyl pokles mechanických vlastností tak patrný, jak bylo pozorováno v předešlé studii [157].



Obr. 107: Souhrnný graf závislosti modulu pružnosti a tvrdosti na procesním tlaku pro a-CSi:H vrstvy [130].

4.7.3 Míra adheze tenkých vrstev

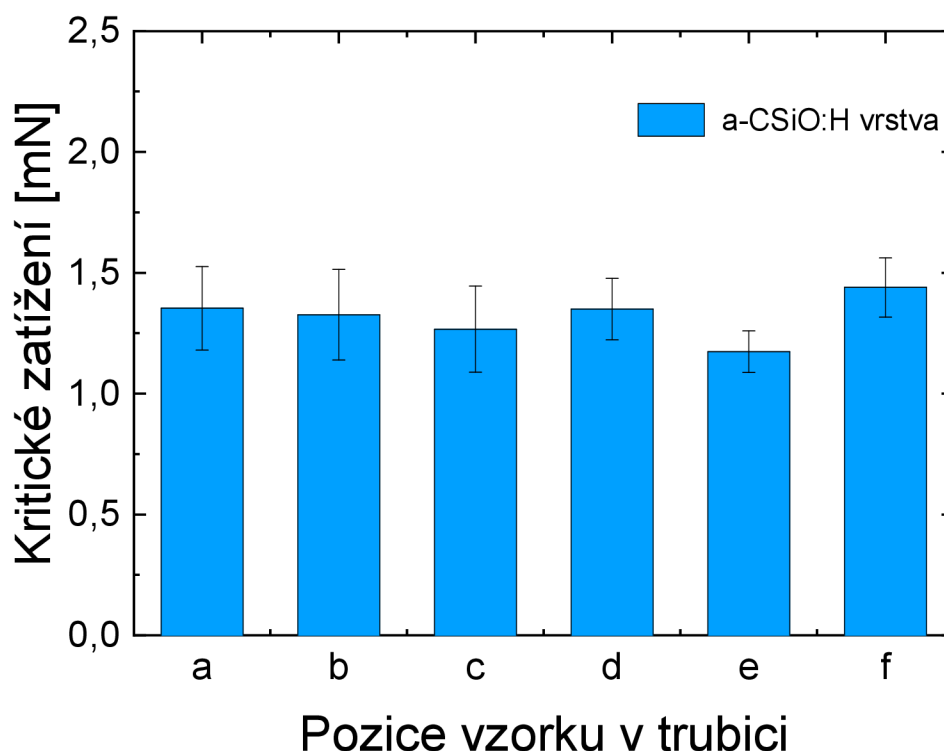
Reprodukovatelnost kritického normálového zatížení a-CSiO:H vrstev připravených po celé délce tubulárního reaktoru

I v případě druhé aparatury, a to aparatury A4, byla posuzována reprodukovatelnost adheze vrstev připravených na planární křemíkové substráty, konkrétně pak po celé délce tubulárního reaktoru. Za tímto účelem byla připravena sada vzorků za použití 2 W efektivního výkonu a směsi TVS/O₂ (71 % kyslíku). Na vzorcích byla provedena standardním způsobem vrypová zkouška a výsledky pak vyneseny do grafu (Obr. 108). Je nutno podotknout, že tyto vrstvy byly připraveny jednotlivě v daných pozicích, a to z důvodu zachování shodné tloušťky (přibližně 0,1 μm), která se v rámci jedné depozice může v závislosti na vybrané pozici měnit z důvodu vstupu monomeru na jedné straně komory, použitím výkonu, a tedy různé míře ionizace a fragmentace prekurzoru atd. [16,130,142,143].

Výsledné hodnoty kritického normálového zatížení pro tuto sadu vzorků jsou vyneseny v grafu na Obr. 108. Pozice *a* je pak nejbližší levé komoře a pozice *f* je naopak u pravé komory aparatury (u vstupu monomeru do reaktoru – viz Obr. 29). Získané hodnoty kritického normálového zatížení nabývají hodnot od $1\,174 \pm 86 \mu\text{N}$ (pozice *e*) až do $1\,440 \pm 122 \mu\text{N}$ (pozice *f*). Rozptyl naměřených hodnot pro jednotlivé pozice od střední hodnoty je nižší než 10 %, což odpovídá velice dobré reprodukovatelnosti vrypové zkoušky na těchto vzorcích. Navíc jsou u této sady mírné odchylky v tloušťce (95–126 nm) částečně ovlivňující výsledné hodnoty L_c . Výsledky potvrzující shodnou míru adheze v různých

vzdálenosti od vstupu plynů byly také získány pro vzorky připravené pro jiný obsah kyslíku ve směsi a jiný výkon dodaný plazmatu [143].

Na základě těchto výsledků byla pro následná měření a analýzy vybrána pozice *d*, což přibližně odpovídá pozici uprostřed trubice.



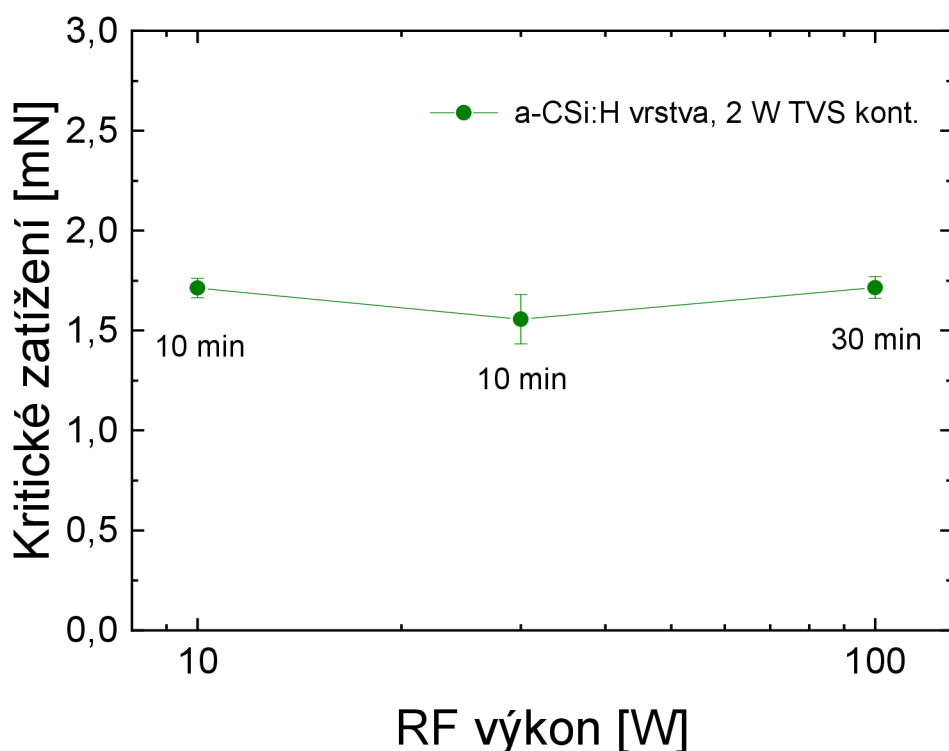
Obr. 108: Graf kritického normálového zatížení pro jednotlivé pozice vzorků v trubici [16,142].

Vliv předúpravy

Stejně jako u předchozí aparatury byl sledován vliv výkonu předúpravy na hodnoty kritického normálového zatížení, tak i v tomto případě byla provedena krátká studie na vzorcích připravených z čistého TVS při 2 W kontinuálně dodávaného výkonu. Výkon kyslíkové předúpravy pak byl měněn od 10 do 100 W, přičemž předúprava s výkonem 100 W byla prováděna 30 minut, na rozdíl od standardních 10 minut, jak je poznamenáno i ve výsledném grafu (Obr. 109).

Výsledky měření naznačují, že zde není žádný patrný vliv použitého výkonu při předúpravě substrátů na hodnoty kritického normálového zatížení. Zdánlivý pokles hodnoty L_c prostředního vzorku je nepatrný a v rámci chyb vrypové zkoušky nevýznamný [175,176], pravděpodobně je způsoben nejnižší tloušťkou vrstvy (viz teorie adhezní práce v kapitole 2.6.3). Na základě těchto výsledků byl pro další depozice vzorků aplikován výboj po dobu 10 minut za použití výkonu 30 W pro plošné substráty. Pro svazky vláken pak byl pro předúpravu použit elektrický výkon 100 W po dobu 30 min. Důvodem použití vyššího výkonu a delší předúpravy pro svazky vláken je vyšší kontaminace těchto vláken fyzisorbovanými plyny (také z důvodu větší plochy) a prostoru mezi nimi na rozdíl od

plošných substrátů, a tedy zajištění eliminace organických reziduí doutnavým výbojem i uvnitř svazků.



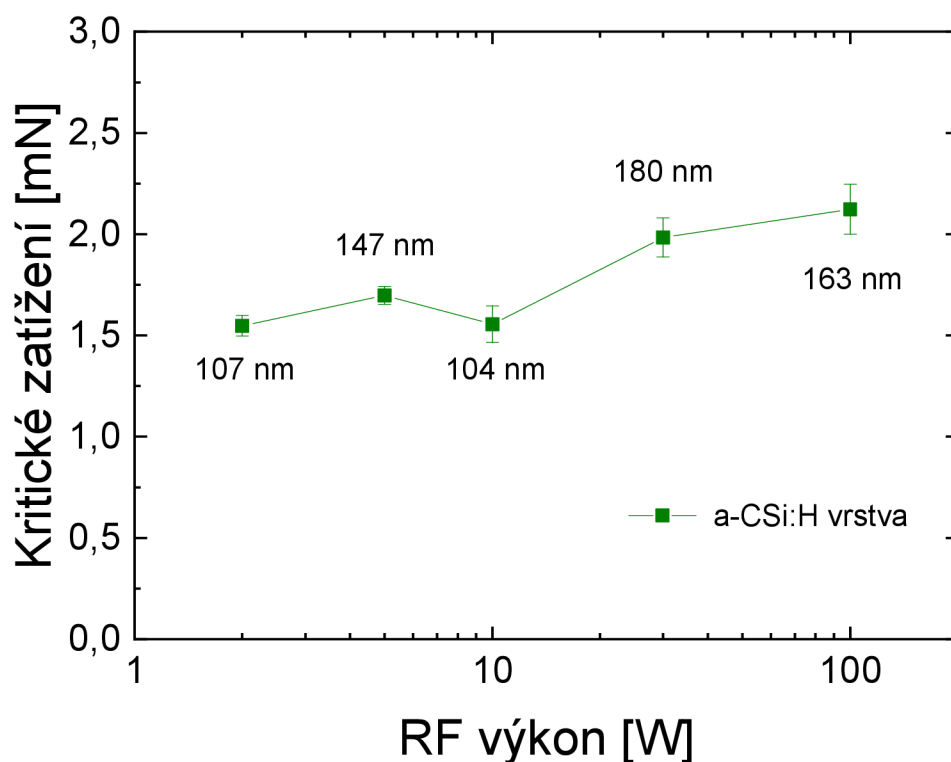
Obr. 109: Vliv dodaného výkonu při předúpravě na hodnoty kritického normálového zatížení pro a-CSi:H vrstvy připravené při 2 W kontinuálně dodávaného výkonu [143].

Kritické normálové zatížení a-CSi:H vrstev připravených z čistého TVS v kontinuálním režimu výboje

Na vrstvách připravených z čistého TVS byl sledován vliv kontinuálně dodaného výkonu na kritické normálové zatížení. Rozsah použitého výkonu byl měněn od 2 W do 100 W, následně byla na těchto vzorcích provedena vrypová zkouška standardním způsobem. Získané výsledky jsou pak zobrazeny v grafu na Obr. 110.

Ze získaných výsledků kritického normálového zatížení získaných pro výkonovou sérii připravenou z čistého TVS plyne, že dochází k mírnému nárůstu této hodnoty s rostoucím výkonem (1,5 až 2,1 mN). Přesto se jedná o poměrně nepatrný nárůst. Navíc vyšší hodnoty L_c jsou do jisté míry zkreslené větší tloušťkou vrstvy, jak je zobrazeno v grafu (Obr. 110). Je také nutno poznamenat, že tyto hodnoty míry adheze jsou v porovnání s výkonovou sérií připravenou pomocí aparatury A3 podstatně nižší. Tato skutečnost pak souvisí s faktem, že v případě tubulárního reaktoru (aparatury A4) je hustota plazmatu nižší, a tudíž i míra fragmentace, což následně souvisí s mechanickými vlastnostmi, a tedy i hodnotami L_c .

Obdobné hodnoty kritického normálového zatížení byly získány pro další výkonové (2–30 W) a různé směsi TVS s kyslíkem (0–71 % O_2), kdy hodnoty L_c se měnily v rozsahu přibližně mezi 1,3 až 2,2 mN [16,142,143], jak bude také z části zobrazeno v kapitole 4.8.1.



Obr. 110: Vliv kontinuálně dodávaného výkonu na hodnoty kritického normálového zatížení pro a-CSi:H vrstvy [16,142].

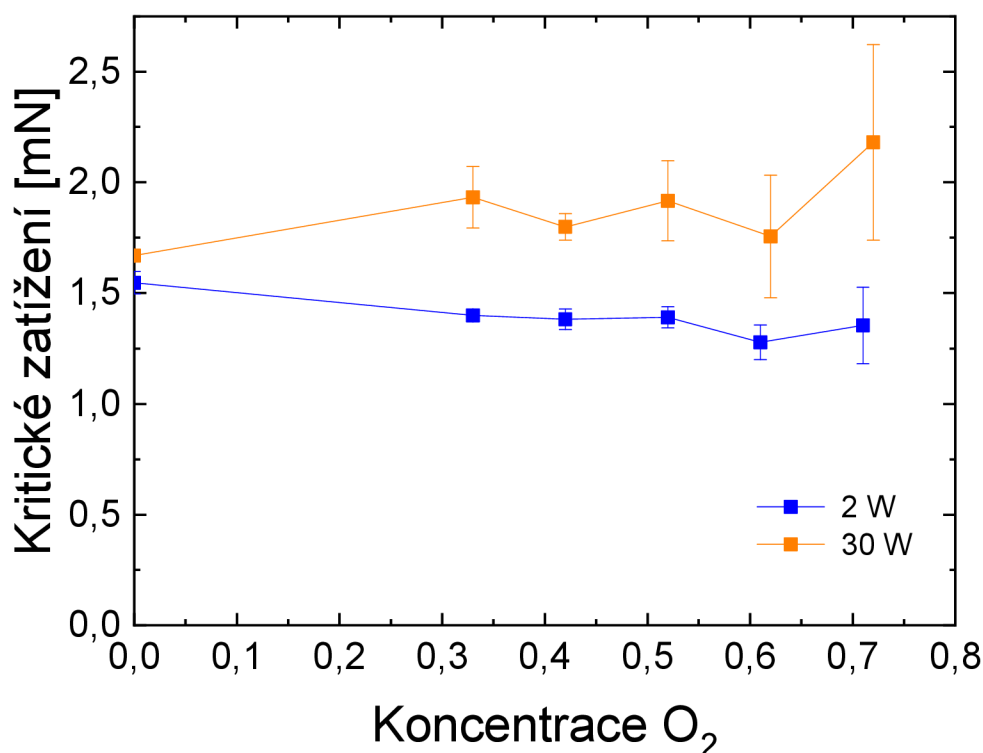
4.8 Studie míry adheze systémů vrstva-substrát a kompozitních materiálů jakožto finální aplikace

Experimentální a modelové výsledky naznačily souvislost mezi adhezí mezivrstvy a smykovou pevností polymerních kompozitů vyztužených skleněnými vlákny [14,197]. Tato studie se zabývala mírou adheze jak samotných vrstev na plošných křemíkových substrátech, tak následně i adhezí reálných kompozitních materiálů povrchově upravených skleněných vláken v polymerní matici (GFRC – „*glass-fiber reinforced composites*“). Jelikož na povrchu křemíkového substrátu je vrstva nativního SiO₂ (o tloušťce několika nanometrů), je možné brát adhezii vrstvy k tomuto substrátu za shodnou s adhezí ke skleněnému substrátu [14], a tedy i skleněnému vláknu, což bylo dříve dokázáno [192]. Znalosti z rovinných substrátů je pak tedy možné aplikovat pro přípravu kompozitních materiálů a následně provádět adhezivní testy finálních profilů.

4.8.1 Kritické normálové zatížení

Vzorky pro tuto studii byly připraveny v aparatuře A4, jež byla popsána v kapitole 3.2.3. Tato aparatura umožňuje deponovat jak na planární substráty, tak i na svazky vláken, čehož bylo v této studii úspěšně využito. V rámci této studie byly připraveny dvě série vzorků, a to v pulzním plazmatu při 2 W efektivního výkonu a 30 W v kontinuálním režimu výboje. V případě obou těchto a-CSi:H/a-CSiO:H sérií byl měněn obsah kyslíku ve směsích s TVS použitých pro depozice od 0 do 71 %. Takto bylo nadeponováno šest vzorků na křemíkové substráty pro každou tuto sérii připravenou při různém výkonu (celkově tedy 12 vzorků)

o tloušťce 93 až 112 nm. Tyto vzorky byly následně podrobeny vrypové zkoušce. Výsledky získané měřeními jsou pak zobrazeny v grafu na Obr. 111.



Obr. 111: Graf závislosti kritického normálového zatížení na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dva různé výkony [16,142,143].

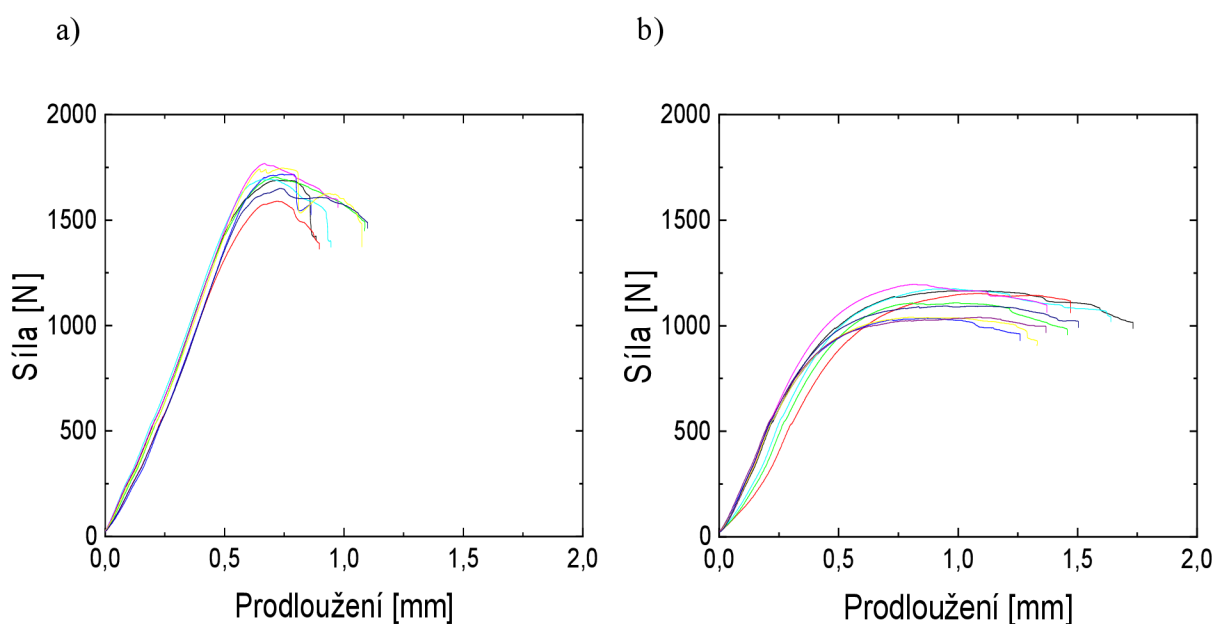
Na Obr. 111 jsou zobrazeny závislosti kritického normálového zatížení na procentuálním zastoupení kyslíku v použité směsi s prekurzorem pro depozici tenkých vrstev pro zmíněné dvě série (každá připravena při jiném výkonu). Výsledky naznačují, že hodnota kritického normálového zatížení pro 30 W vzorky je vyšší (1,7–2,2 mN) než pro 2 W vzorky (1,5–1,3 mN). Přesto s ohledem na vyšší směrodatné odchylky u posledních měření, či směrodatné odchylky zobrazené v předešlých grafech této práce, je možné usuzovat, že míra adheze těchto vrstev k substrátu bude přibližně stejná a je zde takřka nemožné hledat další trendy.

4.8.2 Smyková pevnost krátkých trámečků

Pro stanovení hodnot smykové pevnosti byly použity trámečky kompozitního materiálu o již zmíněných rozměrech (viz kapitola 3.7.1) dle normy [149], které byly připraveny z polymerní matrice a povrchově upravených vláken s a-CSi:H/a-CSiO:H vrstvami připravenými při 2 W efektivního výkonu, či 30 W RF výkonu dodaného plazmatu (stejně depoziční podmínky jako pro stanovení hodnot L_c v předchozí kapitole 4.8.1).

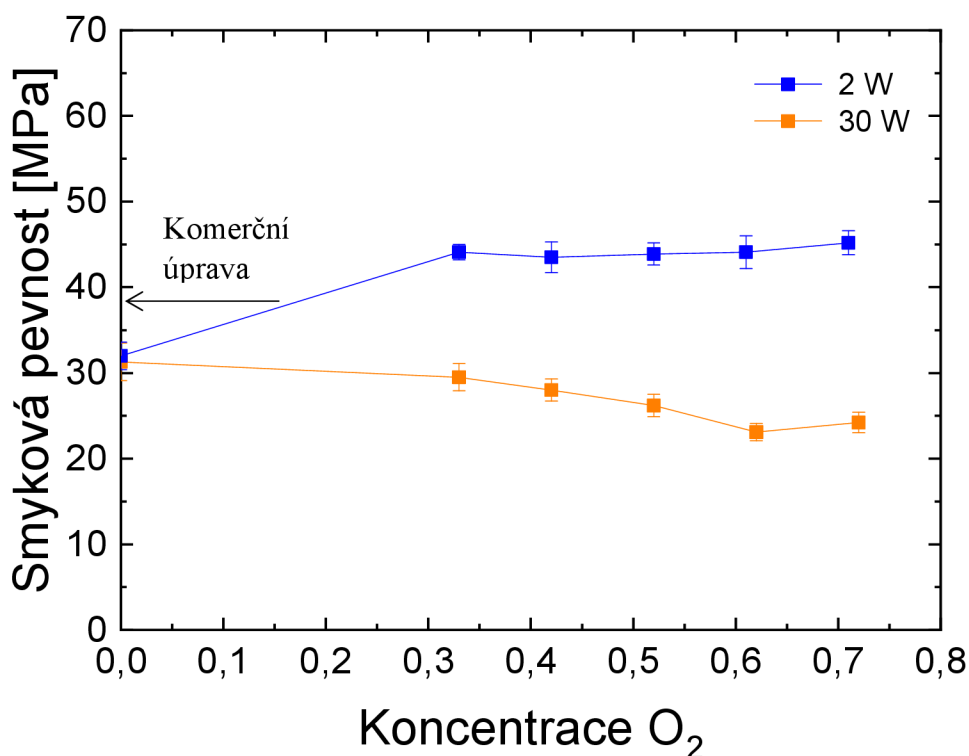
S ohledem na existenci efektu stínění vláken je nutné brát v úvahu skutečnost, že vrstva deponovaná na vlákna uvnitř svazku dosahuje nižší tloušťky než na povrchu svazku, a to až řádově [46]. Pro přípravu takto upravených vláken je však nezbytné, aby byla veškerá vlákna povrchově upravena, a proto tedy byla na základě experimentů [141] zvolena tloušťka vrstvy na povrchu svazku v místě nejpomalejšího růstu vrstvy 0,2 μm .

Na následujícím obrázku (Obr. 112) jsou zobrazeny typické křivky zobrazující závislost síly na prodloužení pro dva různé případy. Jedná se o vzorek s tenkou vrstvou (mezivrstvou) připravenou při 2 W, respektive 30 W, ze směsi TVS a 33 % kyslíku. V prvním případě je evidentní, že maximální síla dosahuje vyšších hodnot, a tedy je adheze vláken k substrátu vyšší než ve druhém případě. Vyšší adheze totiž způsobuje efektivnější přenos napětí z matrice do vlákna, což zvyšuje právě maximální sílu potřebnou k porušení vzorku, a tedy i výslednou interlaminární smykovou pevnost. V případě vzorku s vyšší adhezí (2 W) je také evidentní prudší pokles síly po dosažení jejího maxima, což je způsobeno taktéž efektivnějším přenosem napětí, kdy jednotlivá vlákna v jedné rovině selhávají současně, a následuje prudký pokles. Naopak u 30 W vzorku dochází k postupnému selhávání jednotlivých vláken, což v konečném důsledku způsobuje pozvolný pokles síly.



Obr. 112: Křivky závislosti působící síly na prodloužení pro kompozitní vzorek s mezivrstvou připravenou při výkonu a) 2 W [142] a b) 30 W.

Z takto získaných hodnot maximální síly a dalších parametrů dle rovnice (60) byly stanoveny výsledné střední hodnoty smykové pevnosti krátkých trámečků spolu se směrodatnými odchylkami, a to vždy pro 8 až 10 měření. V grafu (viz Obr. 113) je souhrnně zobrazena smyková pevnost v závislosti na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dvě připravené série (2 W a 30 W).



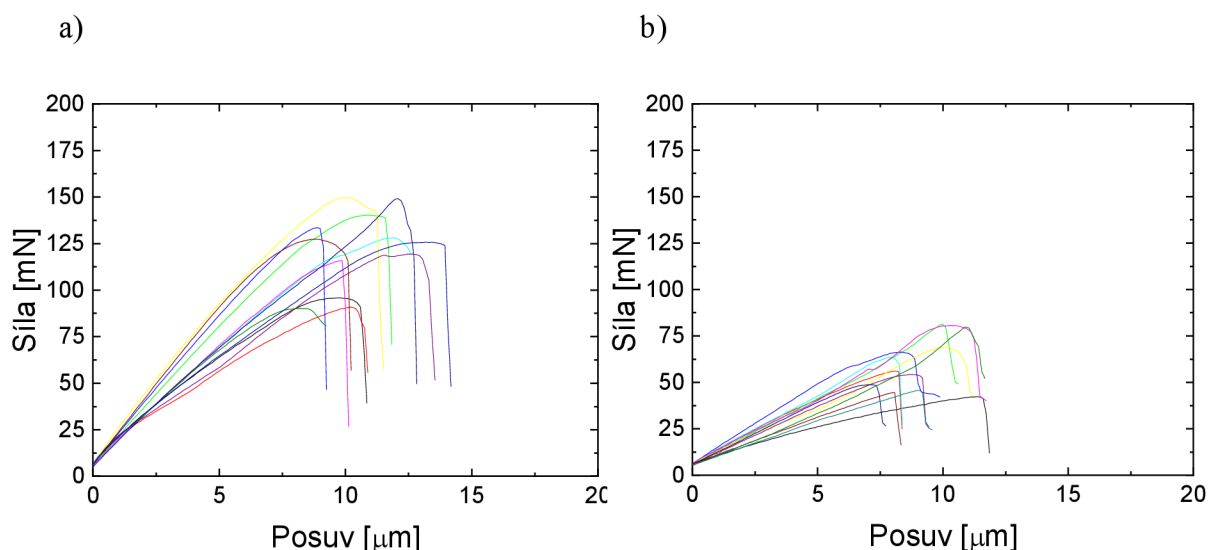
Obr. 113: Graf závislosti smykové pevnosti na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dva různé výkony [16,142,143].

V případě kompozitních trámečků připravených z vláken s mezivrstvou deponovanou z čistého monomeru při 2 W efektivního výkonu je zřejmé, že smyková pevnost dosahuje stejné hodnoty jako u trámečků s vlákny s 30 W a-CSi:H mezivrstvou, tj. 32,0 MPa, respektive 31,3 MPa. V případě směsi TVS s kyslíkem (33–71 % kyslíku) dochází u série připravené při 2 W efektivního výkonu k nárůstu smykové pevnosti oproti mezivrstvě z čistého TVS, přičemž tyto hodnoty oscilují v řádu desetin kolem hodnoty 44,0 MPa. Tento nárůst proti mezivrstvě bez přítomnosti kyslíku je dán zvýšeným počtem kovalentních vazeb mezi substrátem a maticí, což odpovídá vyšší přítomnosti skupin Si-O-Si a Si-O-C, jak dokazují FTIR spektra [16]. U 30 W série je možné říci, že s postupným nárůstem obsahu kyslíku ve směsi s TVS dochází k poklesu smykové pevnosti od 31,3 MPa (0 % kyslíku) postupně až po hodnotu 24,2 MPa (71 % kyslíku). Tento pokles pak může být vysvětlen skutečností, kdy se v materiálu vrstvy vytváří více skupin C=O, čímž se snižuje počet kovalentních vazeb mezi substrátem a maticí jako nežádoucí vedlejší účinek [142]. V případě nižšího výkonu (2 W) obsahují vrstvy větší množství vinylových skupin na povrchu, které jsou zodpovědné za tvorbu kovalentních vazeb s polyesterovou pryskyřicí během procesu vytvrzování, což způsobuje vyšší pevnost rozhraní mezivrstva/matrice [198]. V grafu (Obr. 113) je šipkou zobrazena hodnota smykové pevnosti odpovídající komerční povrchové úpravě (39,2 MPa). Z výsledků je pak zřejmé, že přibližně o 13 % vyšší smyková pevnost byla stanovena pro všechny kompozitní trámečky, které byly připraveny při 2 W ze směsi TVS s kyslíkem v celém studovaném rozsahu koncentrací (33–71 % kyslíku).

4.8.3 Smyková pevnost na rozhraní

Z kompozitních trámečků připravovaných taktéž pro testování smykové pevnosti krátkých trámečků byly připraveny tenké disky (jak popisuje kapitola 3.7.3). Jednalo se shodně o polymerní kompozit vyztužený povrchově upravenými vlákny a-CSi:H/a-CSiO:H vrstvami připravenými při 2 W efektivního výkonu nebo 30 W RF výkonu dodaného plazmatu. Pro stanovení smykové pevnosti na rozhraní bylo použito vytlačovacího testu pomocí mikroindentačního přístroje, čímž byly získány zátěžové křivky (síla vs. posuv), které jsou pro dva kompozitní vzorky zobrazeny na Obr. 114. Na každém vzorku bylo provedeno 30 měření, v grafu je pak ilustrativně zobrazeno 12 z nich.

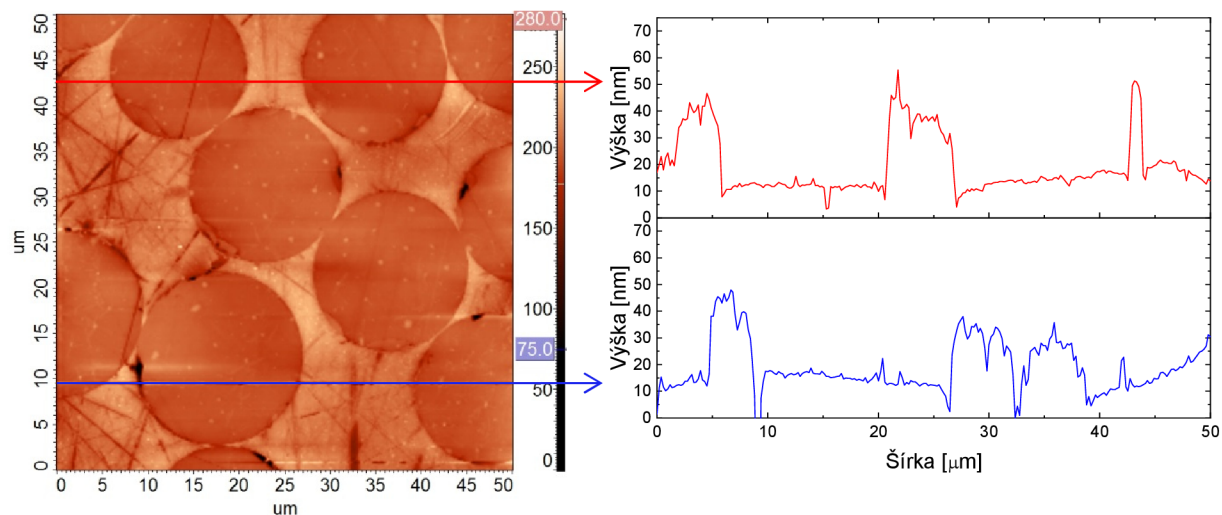
Na Obr. 114 jsou zobrazeny naměřené zátěžové křivky jednotlivých měření, a to opět pro a-CSiO:H mezivrstvy ze směsi TVS s 33 % kyslíku pro 2 W a 30 W. Již na první pohled je zřejmé, že 2 W vzorek dosahuje vyšších hodnot maximálních sil, a to přibližně dvojnásobně. Stejně tak kompozit s touto mezivrstvou vykazuje vyšší tuhost, což je zřejmé z větší směrnice zátěžových křivek.



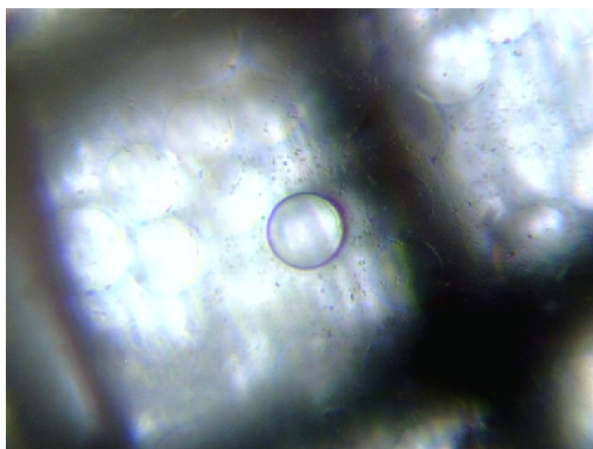
Obr. 114: Křivky závislosti působící síly na posuvu pro kompozitní vzorek s mezivrstvou připravenou při výkonu a) 2 W a b) 30 W.

Ze získaných zátěžových křivek byly stanoveny hodnoty maximální síly, při které došlo k porušení rozhraní mezi vláknem s povrchovou úpravou a matricí, přičemž může docházet v různé míře k porušení rozhraní vlákna a tenké mezivrstvy nebo rozhraní mezivrstvy a modifikované matrice. Následně s využitím znalostí dalších veličin, a to poloměru vláken a tloušťky tenkého disku získaných pomocí optického mikroskopu (Carl Zeiss AG) a konfokálního laserového skenovacího mikroskopu (Color 3 D CLSM VK-9710, Keyence), byla dle rovnice (61) stanovena smyková pevnost na rozhraní pro obě série (2 W a 30 W). Pro kontrolu topografie výbrusů byla také použita mikroskopie atomárních sil, kdy jeden ze snímků je ilustrativně zobrazen na Obr. 115. Topografie povrchu byla sledována za účelem ověření, zda nedošlo ke ztlačení delaminaci na rozhraní vláken a matrice. Snímky získané pomocí optické a konfokální laserové skenovací mikroskopie jsou pak zobrazeny na Obr. 116,

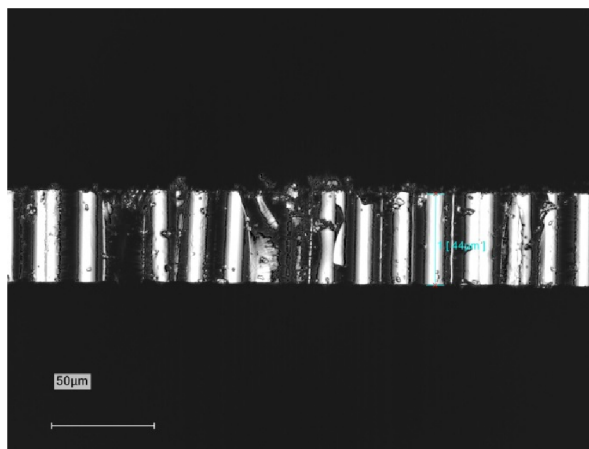
respektive Obr. 117. Na Obr. 118 je pak zobrazeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie vytlačené vlákno po provedení samotného vytlačovacího testu. Výsledky středních hodnot smykové pevnosti na rozhraní spolu se směrodatnými odchylkami jsou dále zobrazeny souhrnně v grafu na Obr. 119.



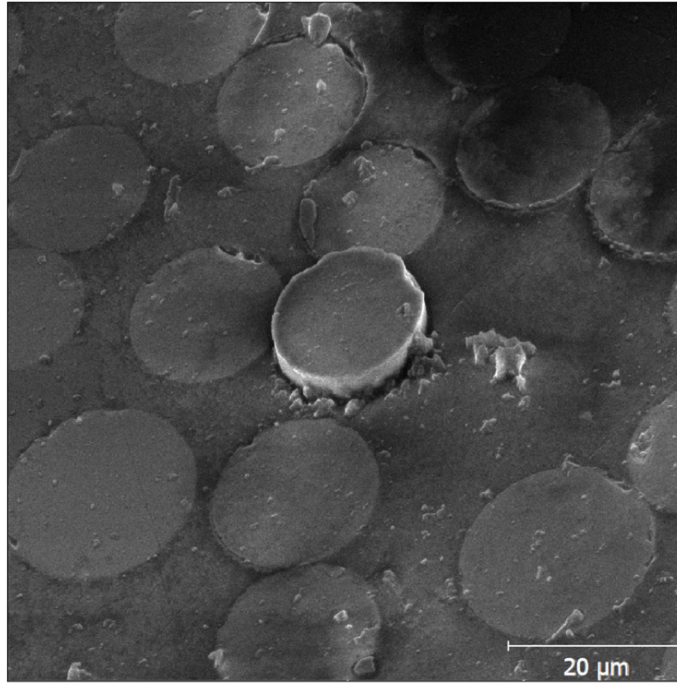
Obr. 115: AFM snímek povrchu tenkého disku získaného po leštění spolu s dvěma profily povrchu.



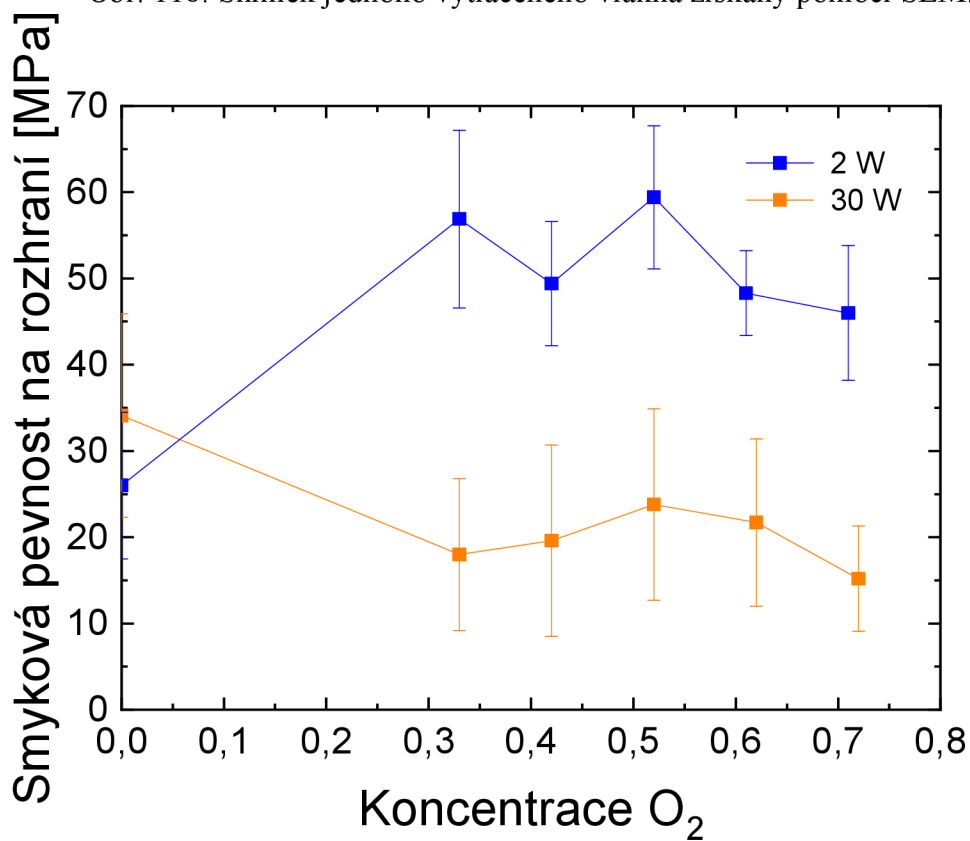
Obr. 116: Snímek vytlačeného vlákna získaný pomocí optického mikroskopu; černý okraj kolem vlákna vznikl porušením soudržnosti kompozitního materiálu v důsledku aplikované síly.



Obr. 117: Průřez tenkého kompozitního disku získaný pomocí konfokálního laserového skenovacího mikroskopu potřebný pro účely vyhodnocení vytlačovacího testu.



Obr. 118: Snímek jednoho vytlačeného vlákna získaný pomocí SEM.

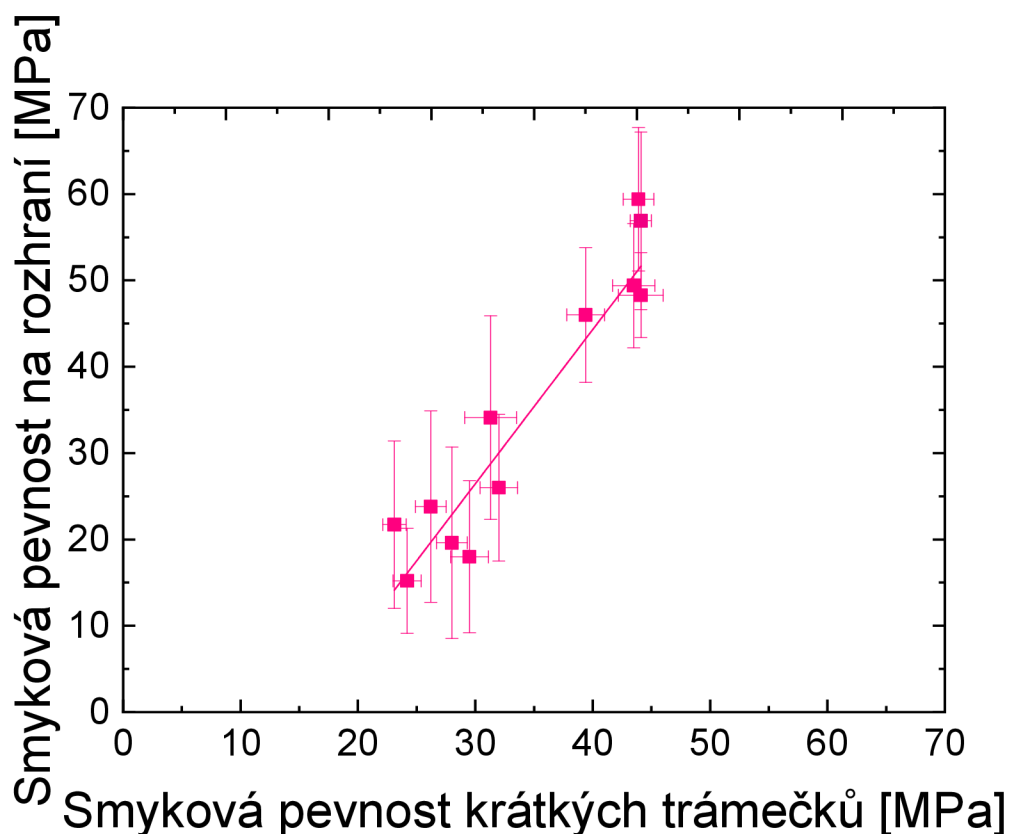


Obr. 119: Graf závislosti smykové pevnosti na rozhraní na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dva různé výkony.

V případě a-CSiO:H mezivrstev (ze směsi TVS s kyslíkem o obsahu 33 až 71 %) připravených při 2 W efektivního výkonu došlo k nárůstu smykové pevnosti na rozhraní kompozitního vzorku ve srovnání s a-CSi:H mezivrstvou (z čistého TVS), kdy hodnoty IFSS

se pohybují v rozsahu 46,0 až 59,4 MPa pro směsi na rozdíl od vrstvy z čistého TVS dosahujícího pouze 26,0 MPa. V případě mezivrstev připravených při 30 W je pro vzorek z čistého TVS smyková pevnost na rozhraní 34,1 MPa, což opět přibližně odpovídá 2 W mezivrstvě z čistého TVS. Při vyšších koncentracích kyslíku dochází k poklesu IFSS proti tomuto vzorku a hodnoty pak oscilují v rozsahu 15,2 až 23,8 MPa. Tyto trendy je pak možné vysvětlit stejně jako v předchozím případě smykové pevnosti krátkých trámečků, viz kapitola 4.8.2. Na rozdíl od těchto hodnot však dosahují stanovené hodnoty smykové pevnosti na rozhraní vyšších směrodatných odchylek. Ty se v průměru pohybují kolem 30 % střední hodnoty. Takto vysoké hodnoty jsou pravděpodobně zapříčiněny nezbytnou, avšak poměrně dlouhou dobou leštění obou povrchů ve vodě, která může částečně porušovat rozhraní (a to i přesto, že materiál je postupně odstraňován – broušením a leštěním). Na tyto vyšší směrodatné odchylky může mít také do jisté míry vliv zacházení a manipulace se vzorky, které musí být z důvodu rozměrů tenkého disku připraveného k testování velice opatrné a precizní, aby nedocházelo k jeho ohýbání a prohýbání, a tím k indukci mechanických napětí ve vzorku.

Je také nutné brát v potaz to, že při vytlačovacím testu jsou vytlačována jednotlivá vlákna (mikromechanický test), přičemž průměrná hodnota provedených měření přibližně odpovídá průměrné hodnotě makromechanického testování pomocí SBST, kdy je testováno velké množství vláken naráz.



Obr. 120: Graf závislosti smykové pevnosti na rozhraní na smykové pevnosti krátkých trámečků.

Z těchto výsledků je pak evidentní, že výsledky stanovené interlaminární smykové pevnosti a smykové pevnosti na rozhraní spolu velice dobře korelují a dosahují obdobných trendů pro obě tyto výkonové série připravené z TVS a jeho směsí s kyslíkem o různých koncentracích. Z těchto důvodů byla vynesena závislost smykové pevnosti na rozhraní v závislosti na smykové pevnosti krátkých trámečků, která je zobrazena na Obr. 120.

Soubor získaných hodnot byl následně proložen přímkou, přičemž získaná hodnota Pearsonova korelačního koeficientu r , udávajícího sílu lineární závislosti mezi dvěma veličinami, je v tomto konkrétním případě rovna hodnotě 0,96. To může naznačovat, že obě smykové pevnosti jsou na sobě silně závislé a sobě přímo úměrné. Je však nutné brát v úvahu, že směrodatné odchylky jsou významné v případě hodnot smykové pevnosti na rozhraní a celkově je nutné brát v potaz malou velikost výběrového souboru. Tato studie by tudíž potřebovala pro ověření větší množství dat. Navzdory tomu je možné říci, že mikromechanický test kompozitního materiálu (vytlačovací test) a makromechanický test (tříbodový ohybový test krátkých trámečků) poskytují obdobné výsledky a jsou v dobré shodě.

Pevnost výsledného kompozitu při smykovém namáhání je závislá na smykové pevnosti jednotlivých komponent, přičemž z modelových simulací distribuce smykového napětí napříč mezifází vyplývá, že slabým místem kompozitu je rozhraní mezi vláknem a mezivrstvou [14]. Adheze nadeponované tenké vrstvy (mezivrstvy) k substrátu je tedy stěžejním parametrem. Výsledky obou těchto adhezních testů kompozitních materiálů přesto nekorrespondují s trendy kritického normálového zatížení. Jedním z důvodů je významná změna mechanických vlastností u těchto testovaných vrstev, jako je například modul pružnosti či frikční koeficient. Ty pak ovlivňují hodnoty adhezní práce, jak bylo již pojednáno v kapitolách o adhezní práci (2.6.3 a 4.6).

4.8.4 Adhezní práce

Jak bylo zmíněno, adhezní práce může být vhodnější veličinou charakterizující adhezi vrstvy k substrátu, jelikož eliminuje vliv dalších mechanických a tribologických vlastností na hodnoty kritického normálového zatížení, a tedy míru adheze.

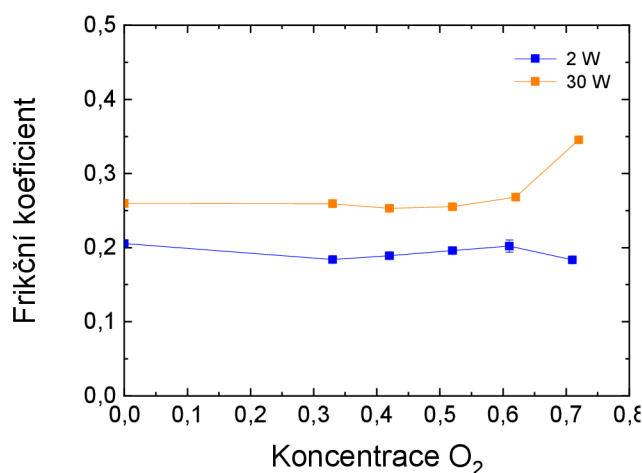
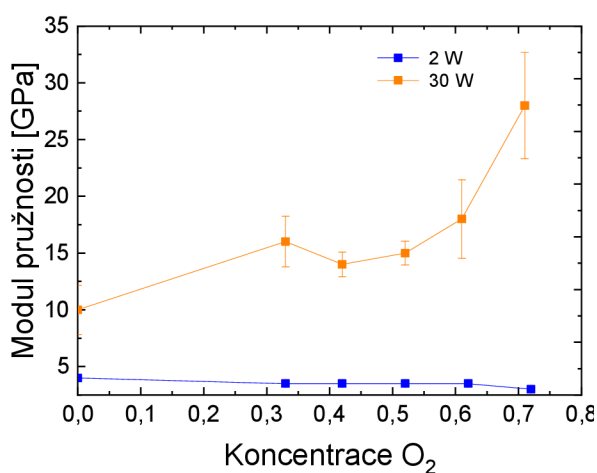
Mechanické a tribologické vlastnosti

Pro zmíněné vrstvy byly stanoveny hodnoty modulu pružnosti, které jsou zobrazeny v grafu na Obr. 121. V případě vrstev připravených při 30 W je zřejmý nárůst modulu pružnosti od 10 do 28 GPa s rostoucí koncentrací kyslíku ve směsi s TVS. Naopak u 2 W vrstev došlo k minimálnímu, až zanedbatelnému poklesu modulu pružnosti ze 4,0 na 3,0 GPa s rostoucí koncentrací kyslíku ve směsi.

V případě všech zmíněných a-CSi:H/a-CSiO:H vrstev připravených při 2 W však bylo úspěšně dosaženo modulu pružnosti významně pod hodnotu 10 GPa a zároveň hodnoty odpovídající modulu pružnosti polyesterové pryskyřice, která je používána při přípravě kompozitních vzorků. Tyto vrstvy byly tedy vybrány pro přípravu kompozitů, jelikož se zároveň jedná o nejnižší hodnoty modulu pružnosti vrstev připravených v rámci těchto studií. Použitím těchto vrstev byl totiž splněn teoretický předpoklad dle modelových simulací [11], kdy je vhodné připravit tenkou mezivrstvou o přibližně shodné či nižší hodnotě modulu

pružnosti, než je tato hodnota samotné polymerní matrice (≈ 4 GPa [160]), a získat tedy výsledný kompozitní materiál vykazující (nej)vyšší mechanické vlastnosti.

Za účelem stanovení adhezní práce byla taktéž určena hodnota frikčního koeficientu, viz Obr. 122. Frikční koeficient pro 30 W vzorky osciloval kolem hodnoty 0,25, pouze vzorek připraven ze směsi TVS/O₂ obsahující 71 % kyslíku dosahoval hodnoty 0,34. V případě 2 W série pak frikční koeficient fluktoval kolem hodnoty 0,19 a 0,20.



Obr. 121: Graf závislosti modulu pružnosti na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dva různé výkony.

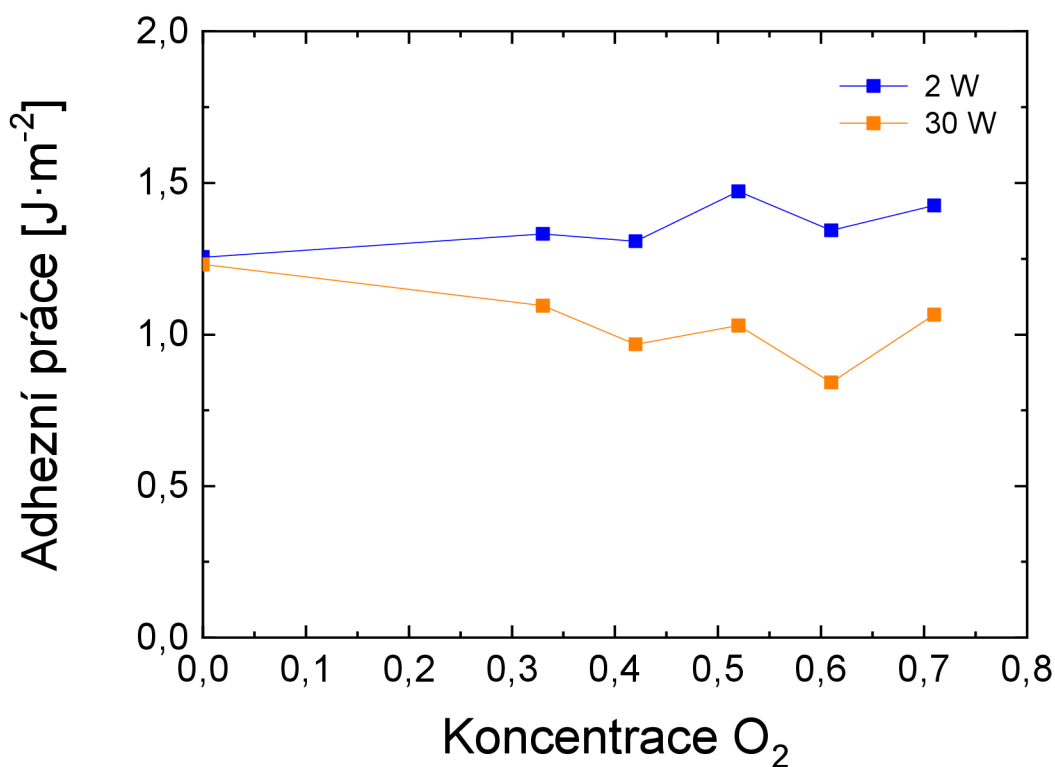
Obr. 122: Graf závislosti frikčního koeficientu na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dva různé výkony.

Adhezní práce

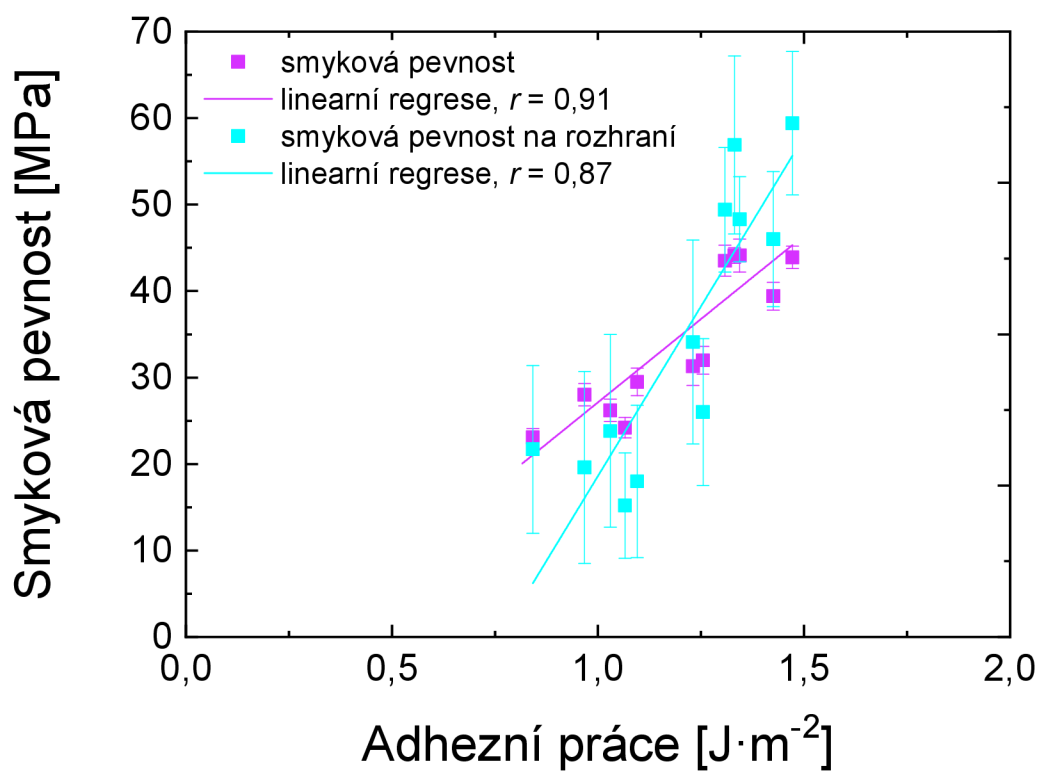
Na základě hodnot kritického normálového zatížení (Obr. 111) a mechanických a tribologických vlastností (Obr. 121 a Obr. 122) spolu se stanovenou tloušťkou vrstvy byla vypočítána adhezní práce pro studované tenké vrstvy. Získané hodnoty adhezní práce jsou pak vyneseny pro dvě série připravené při rozdílném výkonu v grafu na Obr. 123.

Zjištěné výsledky mohou do jisté míry naznačovat obdobný trend jako grafy smykové pevnosti a smykové pevnosti na rozhraní v závislosti na koncentraci kyslíku pro dvě připravené série. Tyto výsledky nastiňují, že i adhezní práce je pro 2 W vzorky vyšší než pro 30 W, což velice dobře odpovídá výsledkům získaným pomocí mikro a makromechanických testů již výsledných kompozitů. Přesto je potřeba být velice obezřetný, jelikož i tato veličina (adhezní práce) má směrodatnou odchylku zpravidla kolem 10 až 15 %, ojediněle však dokonce až blížící se k 30 %. Navzdory tomu byla pro tento poměrně malý soubor dat vynesena smyková pevnost a smyková pevnost na rozhraní v závislosti na adhezní práci. Výsledný graf je poté zobrazen na Obr. 124.

I z tohoto grafu je zřejmé, že hodnota Pearsonova korelačního koeficientu značí silnou pozitivní korelaci smykové pevnosti kompozitního trámečku a smykové pevnosti na rozhraní určené pomocí vytlačovacího testu na stanovené adhezní práci mezi tenkou vrstvou a křemíkovým substrátem.



Obr. 123: Graf závislosti adhezní práce na koncentraci kyslíku ve směsi s TVS pro dva různé výkony.



Obr. 124: Graf smykové pevnosti krátkých trámečků a smykové pevnosti na rozhraní v závislosti na adhezní práci.

Získané hodnoty adhezní práce opět nastínily a částečně potvrdily, že se jedná o vhodnější veličinu charakterizující adhezi tenké vrstvy k substrátu na rozdíl od kritického normálového zatížení, především pokud se jedná o vrstvy s významnými rozdíly mechanických či tribologických vlastností.

Tyto výsledky rovněž naznačují, že stanovená adhezní práce může být také vhodným měřítkem pro výběr vyhovujících depozičních podmínek za účelem přípravy mezivrstvy (povrchové úpravy skleněných vláken) při přípravě kompozitních trámeček.

5 ZÁVĚR

Dizertační práce se zabývá problematikou tenkých vrstev a jejich přípravy pomocí PECVD za použití tetravinylsilanu. Dále je v rešerši nastíněna problematika plazmatu a polymerace v plazmatu. Následují teoretická pozadí analytických metod sloužících pro charakterizaci tenkých vrstev. Konkrétně se pak jedná o mikroskopii atomárních sil, která poskytuje informace o povrchové topografii vrstev a vrypů. Pro získání informací o mechanických vlastnostech je práce zaměřena na nanoindentaci spolu s teoretickými metodami pro vyhodnocování indentačních měření. Prohnutí substrátů bylo stanoveno pomocí skenovací elektronové mikroskopie a optické profilometrie dle typu substrátu za účelem posouzení vnitřního pnutí. V neposlední řadě pak práce předkládá studii týkající se adheze vrstev k substrátu, vrypové zkoušky a modelů pro výpočet adhezni práce z této zkoušky. Obdobu vrypové zkoušky pak byla použita pro stanovení frikčního koeficientu. Na základě získaných znalostí byla připravena povrchově upravená skleněná vlákna s využitím tenké vrstvy jako mezivrstvy při přípravě polymerních kompozitů. Ty byly následně testovány pomocí vytlačovacího testu a smykového testu krátkých trámečků.

- V dizertační práci byly připraveny série tenkých vrstev a-CSi:H a a-CSiO:H pomocí PECVD z TVS a jeho směsí s argonem a kyslíkem.
- Pomocí AFM byla stanovena RMS drsnost těchto vrstev připravených v pulzním režimu výboje v rozsahu od 0,2 do 1,4 nm.
- V případě vrstev připravených v kontinuálním režimu pak byla RMS drsnost v rozsahu 3,3 až 21,7 nm, vrstvy vykazovaly výrazné zrnité útvary; autokorelační délka rostla s výkonem od 150 do 300 W, pro nejvyšší výkon klesla na 250 W (pro plochy $50 \times 50 \mu\text{m}^2$). Obdobný trend byl pozorován i pro menší skenované plochy.
- Pomocí nanoindentace byl určen modul pružnosti a tvrdost v rozsahu 4–18 GPa, respektive 0,4–2,9 GPa pro sérii vrstev připravených za použití zvyšujícího se self-biasu. Lineární nárůst obou vlastností pak souvisí s vyšším zesítním materiálu vrstvy.
- S rostoucím výkonem byl sledován pokles parametru elastického obnovení a-CSi:H od 0,86 do 0,62. Poměr H/E_r pak lineárně klesal s rostoucí hodnotou indexu plasticity.
- Bylo stanoveno vnitřní pnutí pro dané vrstvy pomocí Si ramének a skleněných kruhových substrátů. Pomocí obou substrátů byly stanoveny obdobné hodnoty, kdy s tloušťkou od 60 nm do 2,6 μm bylo vnitřní pnutí přibližně $-0,5 \pm 0,1$ GPa.
- Dále pak bylo zjištěno, že pro nižší výkony (2–75 W) bylo vnitřní pnutí pro 1,0 μm a-CSi:H vrstvy v rozsahu 0 až $-0,2$ GPa, pro výkon 150 W pak $-0,5$ GPa.
- Pomocí vrypové zkoušky byly vybrány vhodné podmínky čištění a předúpravy substrátů; byla ověřena reprodukovatelnost vrypové zkoušky i samotných depozic.
- Bylo zjištěno, že L_c lineárně narůstá s tloušťkou, což odpovídá teoretickým předpokladům. Stejně tak byla částečně potvrzena závislost L_c na použitém poloměru zakřivení testovacího hrotu.
- Hodnota L_c výkonové série pro vrstvy z TVS (pulzní režim) narůstala v rozsahu od 1,7 mN až do 4,6 mN, pro nejvyšší výkon pak zůstala neměnná (4,4 mN). Obdobný trend byl sledován pro vrstvy připravené v kontinuálním režimu výboje.
- Hodnota L_c vrstev připravených ze směsi TVS a Ar (92 %) oscillovala kolem 4,0 až 4,5 mN; se snižující se koncentrací Ar ve směsi se nižší výkony přibližovaly postupně

hodnotám L_c získaným pro vrstvy z čistého TVS. Hodnoty L_c u vyšších výkonů s rostoucí koncentrací Ar pak postupně klesaly pod hodnoty L_c vrstev z čistého TVS.

- Vrstvy TVS/O₂ (53 %) vykazovaly obdobné hodnoty L_c jako ty z čistého TVS, vysoké míry adheze dosahovaly pak vrstvy připravené při 79 % kyslíku, vyšší koncentrace kyslíku ve směsi u vyšších výkonů však zapříčinila výrazný pokles hodnot L_c .
- Frikční koeficient těchto testovaných vrstev byl v rozsahu od 0,07 do 0,17.
- Přibližně po dobu šesti let nebyly zaznamenány výrazné změny míry adheze či mechanických vlastností, avšak tato studie by potřebovala další výzkum.
- Bylo zjištěno, že stanovená adhezní práce čtyř výkonových sérií shodně klesá s rostoucím výkonem, a to v rozsahu přibližně od 0,5 do 0,1 J·m⁻².
- Výsledky naznačily, že adhezní práce je vhodnějším parametrem charakterizujícím adhezi než kritické normálové zatížení. To je významně ovlivněno tloušťkou vrstvy, mechanickými či tribologickými vlastnostmi. Bylo potvrzeno, že L_c je silně závislé na $E^{1/2}$. Neméně důležité je také sledovat charakter porušení vrstev či frikční koeficient.
- V případě tubulárního reaktoru bylo zjištěno, že je zde méně významný vliv výkonu, či procesního tlaku na výsledné mechanické vlastnosti a míru adheze vrstev.
- V případě dvou sérií vzorků a-CSiH/a-CSiO:H vrstev připravených při 2 a 30 W byla měněna koncentrace kyslíku ve směsi s TVS od 0 do 71 %.
- Hodnoty L_c byly pro 30 W vzorky (nárůst 1,7–2,2 mN s rostoucí koncentrací O₂ ve směsi) nepatrně vyšší než pro 2 W vzorky (pokles 1,5–1,3 mN).
- Tyto vrstvy byly následně nadeponovány na skleněná vlákna a ta byla použita při přípravě polymerních kompozitních trámečků a z nich pak tenkých disků.
- Byla stanovena smyková pevnost kompozitů pomocí testu krátkých trámečků, dále pak byla stanovena smyková pevnost na rozhraní vytlačovacím testem. Oba tyto testy naznačily obdobné trendy, což potvrdila jejich vzájemná silná korelace.
- Vzorky s mezivrstvami z čistého TVS dosahovaly obdobných hodnot; všechny 2 W mezivrstvy obsahující kyslík ve směsi pak dosahovaly výrazně lepších výsledků než 30 W, a to přibližně dvakrát. V případě smykové pevnosti krátkých trámečků pak tytéž 2 W vrstvy vykazovaly 13% nárůst oproti komerční povrchové úpravě.
- Tyto smykové pevnosti pak s určitou nejistotou také korelují s adhezní prací (eliminující vliv mechanických a tribologických vlastností) stanovenou mezi vrstvou a planárním substrátem, což odpovídá teoretickým předpokladům. Výsledky i v tomto případě naznačily, že adhezní práce je na rozdíl od kritického normálového zatížení vhodnějším parametrem charakterizujícím adhezi.

Analýza připravených vrstev pomocí zmíněných metod dopomohla k pochopení spojitosti mezi změnami depozičních podmínek a studovanými vlastnostmi připravených a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev. Tyto znalosti byly dále aplikovány při přípravě polymerních kompozitních materiálů. Pomocí makro a mikromechanických testů kompozitních trámečků pak byla nalezena souvislost mezi oběma stanovenými smykovými pevnostmi a stejně tak adhezní prací, která se zdá být vhodnějším parametrem charakterizujícím adhezi. Získané výsledky je pak dále možné korelovat se znalostmi optických či chemických vlastností těchto vrstev a použít právě při přípravě kompozitních materiálů bez ostrého rozhraní za použití multivrstev či gradientních vrstev s rozdílnými vlastnostmi, což bude předmětem dalších studií.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] L. Eckertová, *Fyzika tenkých vrstev*, 1. vyd., SNTL, Praha, 1973.
- [2] M. Ohring, *Materials science of thin films*, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, 2002. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9>.
- [3] C. Charitidis, M. Gioti, S. Logothetidis, S. Kassavetis, A. Laskarakis, I. Varsano, Comparison of the nanomechanical and nanoscratch performance of antiscratch layers on organic lenses, *Surf. Coatings Technol.* 180–181 (2004) 357–361. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2003.10.088>.
- [4] V. Maurel, V. Guipont, M. Theveneau, B. Marchand, F. Coudon, Thermal cycling damage monitoring of thermal barrier coating assisted with LASAT (LASer Shock Adhesion Test), *Surf. Coatings Technol.* 380 (2019) 125048. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125048>.
- [5] D.J. Lee, J.W. Lim, M. Shin, G. Kim, S.J. Yun, Improved adhesion of multi-layered front electrodes of transparent a-Si:H solar cells for varying front colors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 183 (2018) 92–100. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2018.04.011>.
- [6] J. Corona-Gomez, S. Shiri, M. Mohammadtaheri, Q. Yang, Adhesion enhancement of DLC on CoCrMo alloy by diamond and nitrogen incorporation for wear resistant applications, *Surf. Coatings Technol.* 332 (2017) 120–127. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.10.050>.
- [7] M.A.U. Rehman, M.A. Munawar, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of chitosan/gelatin/bioactive glass composite coatings on 316L stainless steel: A design of experiment study, *Surf. Coatings Technol.* 358 (2019) 976–986. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.12.013>.
- [8] R. Brock, R. Rewari, F.D. Novoa, P. Hebert, J. Ermer, D.C. Miller, R.H. Dauskardt, Quantitative adhesion characterization of antireflective coatings in multijunction photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 153 (2016) 78–83. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2016.04.027>.
- [9] D. Pierścińska, K. Pierściński, G. Sobczak, P. Gutowski, M. Płuska, M. Bugajski, Degradation of AlInAs/InGaAs/InP quantum cascade lasers due to electrode adhesion failure, *Microelectron. Reliab.* 99 (2019) 113–118. <https://doi.org/10.1016/J.MICROREL.2019.06.003>.
- [10] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*, 1st Ed., Technomic Publishing Company, Lancaster, 1996.
- [11] V. Cech, Plasma polymer films: from nanoscale synthesis to macroscale functionality, in: S. Zhang (Ed.), *Nanostructured Thin Film. Coatings Mech. Prop.*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2010: pp. 481–527.
- [12] N. Ichinose, M. Ishikawa, K. Morimoto, Effect of stress transfer between fiber and matrix on toughness of polymer composite, *Polym. Compos.* 32 (2011) 1617–1624. <https://doi.org/10.1002/pc.21200>.
- [13] J. Houdkova, M. Branecky, T. Plichta, P. Jiricek, J. Zemek, V. Cech, Chemical depth profile of layered a-CSiO:H nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 941–950. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218317938>.
- [14] E. Palesch, A. Knob, T. Plichta, V. Cech, Functional interlayers with controlled adhesion developed for polymer composites, *Thin Solid Films.* 656 (2018) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.035>.
- [15] V. Cech, A. Knob, H.-A. Hosein, A. Babik, P. Lepcio, F. Ondreas, L.T. Drzal, Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 58 (2014) 84–89. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2013.12.003>.

- [16] M. Zvonek, V. Sirjovova, M. Branecky, T. Plichta, J. Skacel, V. Cech, Plasma nanocoatings developed to control the shear strength of polymer composites, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1188. <https://doi.org/10.3390/polym11071188>.
- [17] H. Yasuda, *Plasma polymerization*, 1st Ed., Academic Press, Orlando, 1985.
- [18] F.F. Chen, *Úvod do fyziky plazmatu*, 3. vyd., Academia, Praha, 1984.
- [19] D. Heitmann, ed., *Quantum materials, lateral semiconductor nanostructures, hybrid systems and nanocrystals*, 1st Ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10553-1>.
- [20] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, eds., *Low temperature plasma physics: fundamental aspects and applications*, Wiley VCH, Berlin, 2001.
- [21] F.F. Chen, *Introduction to plasma physics and controlled fusion: Volume 1: Plasma physics*, 2nd Ed., Springer US, New York, 1984.
- [22] A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard, eds., *Plasma physics: confinement, transport and collective effects*, 1st Ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2005. <https://books.google.cz/books?id=ttIjyVoZAVsC>.
- [23] H. Yasuda, C.R. Wang, Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence, *J. Polym. Sci. Part A*. 23 (1985) 87–106. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170230110>.
- [24] H. Yasuda, T. Hirotsu, Critical evaluation of conditions of plasma polymerization, *J. Polym. Sci. Part A*. 16 (1978) 743–759. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160403>.
- [25] H. Yasuda, Glow discharge polymerization, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 16 (1981) 199–293. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.230160104>.
- [26] Y. Segui, Plasma deposition from organosilicon monomers, in: R. D'Agostino, P. Favia, F. Fracassi (Eds.), *Plasma Process. Polym.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1997: pp. 305–319.
- [27] S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, E. Grimoldi, Characterisation of SiO_xCyHz thin films deposited by low-temperature PECVD, *Vacuum*. 82 (2007) 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.07.001>.
- [28] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 1033–1036. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00092-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00092-4).
- [29] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.048>.
- [30] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma: Effect of oxygen fraction, *Vacuum*. 82 (2008) 742–747. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.009>.
- [31] A.M. Coclite, A. Milella, R. d'Agostino, F. Palumbo, On the relationship between the structure and the barrier performance of plasma deposited silicon dioxide-like films, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 4012–4017. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2010.05.024>.
- [32] A. Mackova, V. Perina, Z. Stryhal, J. Pavlik, M. Svec, A. Quédédé, P. Supiot, G. Borvon, A. Granier, P. Raynaud, The combined study of the organosilicon films by RBS, ERDA and AFM analytical methods obtained from PECVD and PACVD, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 1143–1146. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.072>.
- [33] S.-J. Cho, J.-H. Boo, Characteristics of multilayered plasma-polymer thin films using toluene and TEOS by PECVD, *Microelectron. Eng.* 89 (2012) 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.04.004>.
- [34] S. Szunerits, S.A. Rich, Y. Coffinier, M.-A. Languille, P. Supiot, R. Boukherroub, Preparation and characterization of thin organosilicon films deposited on SPR chip,

- Electrochim. Acta. 53 (2008) 3910–3915.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.08.069>.
- [35] C. Rau, W. Kulisch, Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers, *Thin Solid Films*. 249 (1994) 28–37. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90081-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90081-7).
- [36] C.J. Chung, T.H. Chung, Y.M. Shin, Y. Kim, Characteristics of nitrogen-incorporated silicon oxycarbide films and plasmas for plasma enhanced chemical vapor deposition with TMOS/N₂/NH₃, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 428–435. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2009.06.056>.
- [37] S.B. Bang, T.H. Chung, Y. Kim, Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics, *Thin Solid Films*. 444 (2003) 125–131. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01127-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01127-1).
- [38] W. Kulisch, Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition with metal organic source gases: principles and applications, *Surf. Coatings Technol.* 59 (1993) 193–201. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90082-Y](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90082-Y).
- [39] J. Heo, H.J. Kim, J. Han, J.-W. Shon, The structures of low dielectric constant SiOC thin films prepared by direct and remote plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5035–5039. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2006.10.095>.
- [40] H.J. Lee, K.S. Oh, C.K. Choi, The mechanical properties of the SiOC(H) composite thin films with a low dielectric constant, *Surf. Coatings Technol.* 171 (2003) 296–301. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00289-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00289-5).
- [41] J. Park, J. Oh, E. Gil, G.Y. Yeom, Characteristics of SiOX thin films deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition using a double-discharge system, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3011–3014. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2012.04.124>.
- [42] J.W. Yi, Y.H. Lee, B. Farouk, Effects of gas composition and r.f. power on properties of a-C:H/SiC:H composite films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 326 (1998) 154–159. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00565-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00565-3).
- [43] M. Noborisaka, H. Kodama, S. Nagashima, A. Shirakura, T. Horiuchi, T. Suzuki, Synthesis of transparent and hard SiOC(H) thin films on polycarbonate substrates by PECVD method, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 2581–2584. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.11.017>.
- [44] R.G.S. Batocki, R.P. Mota, R.Y. Honda, D.C.R. Santos, Amorphous silicon carbonitride films modified by plasma immersion ion implantation, *Vacuum*. 107 (2014) 174–177. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2014.01.001>.
- [45] J. Kageyama, K. Kintaka, J. Nishii, Transmission loss characteristics of silicon nitride waveguides fabricated by liquid source plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3816–3819. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2006.10.008>.
- [46] A. Knob, J. Lukes, L. Drzal, V. Cech, Further progress in functional interlayers with controlled mechanical properties designed for glass fiber/polyester composites, *Fibers*. 6 (2018) 58. <https://doi.org/10.3390/fib6030058>.
- [47] V. Cech, A. Marek, A. Knob, J. Valter, M. Branecky, P. Plihal, J. Vyskocil, Continuous surface modification of glass fibers in a roll-to-roll plasma-enhanced CVD reactor for glass fiber/polyester composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 121 (2019) 244–253. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2019.03.036>.
- [48] T. Plichta, M. Branecky, V. Cech, Characterization of a-CSi:H films prepared by PECVD in terms of adhesion, *Surf. Coatings Technol.* 385 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.125375>.
- [49] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rżanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kusznierevicz, M.

- Misiak, Thin films deposition from hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane under Dielectric-Barrier Discharge (DBD) conditions, *Plasmas Polym.* 5 (2000) 173–190. <https://doi.org/10.1023/A:1011314420080>.
- [50] B. Ulejczyk, L. Karpiński, M. Scholz, M.A. Ekwińska, Z. Rymuza, T. Opalińska, E.A. Żukowska, K. Schmidt-Szałowski, Deposition of silicon oxide film from tetraethoxysilane using a pulsed dielectric barrier discharge, *Czechoslov. J. Phys.* 56 (2006) B1383–B1390. <https://doi.org/10.1007/s10582-006-0378-x>.
- [51] V. Cech, J. Lukes, E. Palesch, T. Lasota, Elastic modulus and hardness of plasma-polymerized organosilicones evaluated by nanoindentation techniques, *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 864–881. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500036>.
- [52] R. Leach, ed., *Characterisation of areal surface texture*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36458-7>.
- [53] V. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*, The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, Nizhny Novgorod, 2014.
- [54] V. Cech, T. Lasota, E. Palesch, J. Lukes, The critical influence of surface topography on nanoindentation measurements of a-SiC:H films, *Surf. Coatings Technol.* 261 (2015) 114–121. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.11.049>.
- [55] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [56] H. Bubert, H. Jenett, eds., *Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation and applications*, 1st Ed., Wiley VCH, Weinheim, 2002.
- [57] B. Bhushan, ed., *Springer handbook of nanotechnology*, 3rd rev., Springer, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02525-9>.
- [58] J.M. Balthazar, A.M. Tuset, A.M. Bueno, B.R. de Pontes Junior, On an overview of nonlinear and chaotic behavior and their controls of an atomic force microscopy (AFM) vibrating problem, in: J. Awrejcewicz, P. Hagedorn (Eds.), *Nonlinearity, Bifurc. Chaos*, IntechOpen, Rijeka, 2012. <https://doi.org/10.5772/51834>.
- [59] R. Kubínek, M. Vůjtek, M. Mašláň, *Mikroskopie skenující sondou*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2003.
- [60] X. Chen, B.L. Kirsch, R. Senter, S.H. Tolbert, V. Gupta, Tensile testing of thin films supported on compliant substrates, *Mech. Mater.* 41 (2009) 839–848. <https://doi.org/10.1016/J.MECHMAT.2009.02.003>.
- [61] P.S. Alexopoulos, T.C. O’Sullivan, Mechanical properties of thin films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20 (1990) 391–420. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.20.080190.002135>.
- [62] A.C. Fischer-Cripps, *The IBIS handbook of nanoindentation*, Fischer-Cripps Laboratories, Forestville, NSW, 2009.
- [63] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [64] J.S. Field, M. V. Swain, A simple predictive model for spherical indentation, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 297–306. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.0297>.
- [65] Bruker, *Hysitron 3D OmniProbe*, (2020). <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/nanomechanical-test-instruments/nanomechanical-upgrade-options/3d-omniprobe-upgrade.html> (accessed February 2, 2020).
- [66] M. Munzar, T. Černohorský, Testování mechanických vlastností nanomateriálů, *CHEMagazín*. XIX (2009) 8–10. http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/chxix_4_cl1.pdf.
- [67] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 3rd ed., Springer New York, New York, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9>.
- [68] J. Menčík, Uncertainties and errors in nanoindentation, in: J. Nemecek (Ed.),

- Nanoindentation *Mater. Sci.*, IntechOpen, Rijeka, 2012: pp. 53–86. <https://doi.org/10.5772/50002>.
- [69] Agilent Technologies, Agilent continuous stiffness measurement (CSM) option., 2011.
- [70] Y. Zhang, H. Wang, X. Li, H. Tang, A.A. Polycarpou, A finite element correction method for sub-20 nm nanoindentation considering tip bluntness, *Int. J. Solids Struct.* 129 (2017) 49–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2017.09.015>.
- [71] J. Šepitka, J. Lukeš, V. Jech, F. Černý, J. Řezníček, Nanoindentation of very thin hard coatings, *Chem. List.* 105 (2011) 846–847.
- [72] J. Chen, S.J. Bull, Assessment of the toughness of thin coatings using nanoindentation under displacement control, *Thin Solid Films.* 494 (2006) 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.176>.
- [73] H. Hertz, On the contact of elastic solids, *J. Reine Angew. Math.* 92 (1881) 156–171. Translated and reprinted in English in Hertz's *Miscellaneous Papers*, Macmillan & Co., London, 1896, Ch. 5. <http://ci.nii.ac.jp/naid/10015562849/en/>.
- [74] M. Yetna N'Jock, F. Roudet, M. Idriss, O. Bartier, D. Chicot, Work-of-indentation coupled to contact stiffness for calculating elastic modulus by instrumented indentation, *Mech. Mater.* 94 (2016) 170–179. <https://doi.org/10.1016/J.MECHMAT.2015.12.003>.
- [75] Y. V Milman, Plasticity characteristic obtained by indentation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 74013. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/7/074013>.
- [76] S. Ligot, E. Bousser, D. Cossement, J. Klemberg-Sapieha, P. Viville, P. Dubois, R. Snyders, Correlation between mechanical properties and cross-linking degree of ethyl lactate plasma polymer films, *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 508–518. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400162>.
- [77] E.W. Awin, B. Matovic, J. Maletaškić, V.S. Urbanovich, R. Kumar, Mechanical properties of ultra-high pressure sintered sphene (CaTiSiO₅), *Process. Appl. Ceram.* 10 (2016) 295–298.
- [78] R. Sujith, R. Kumar, Experimental investigation on the indentation hardness of precursor derived Si–B–C–N ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2399–2405. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2013.04.025>.
- [79] L.-N. Zhu, B.-S. Xu, H.-D. Wang, C.-B. Wang, Measurement of residual stresses using nanoindentation method, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 40 (2015) 77–89. <https://doi.org/10.1080/10408436.2014.940442>.
- [80] H. Wang, L. Zhu, B. Xu, *Residual stresses and nanoindentation testing of films and coatings*, 1st Ed., Springer Singapore, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7841-5>.
- [81] N. Janakiraman, F. Aldinger, Indentation analysis of elastic and plastic deformation of precursor-derived Si–C–N ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 775–785. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.09.006>.
- [82] R. Yang, T. Zhang, P. Jiang, Y. Bai, Experimental verification and theoretical analysis of the relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 231906. <https://doi.org/10.1063/1.2944138>.
- [83] Y.T. Cheng, C.M. Cheng, Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.05.001>.
- [84] W. Ni, Y.-T. Cheng, Modeling conical indentation in homogeneous materials and in hard films on soft substrates, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 521–528. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0071>.
- [85] E. Chason, A kinetic analysis of residual stress evolution in polycrystalline thin films, *Thin Solid Films.* 526 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2012.11.001>.

- [86] A.A. Navid, E. Chason, A.M. Hodge, Evaluation of stress during and after sputter deposition of Cu and Ta films, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 2355–2361. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.020>.
- [87] R. Thielsch, A. Gatto, N. Kaiser, Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region., *Appl. Opt.* 41 (2002) 3211–3217. <https://doi.org/10.1364/ao.41.003211>.
- [88] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G.B. Thompson, E. Barthel, G.L. Doll, C.E. Murray, C.H. Stoessel, L. Martinu, Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 36 (2018) 20801. <https://doi.org/10.1116/1.5011790>.
- [89] G.G. Stoney, C.A. Parsons, The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 82 (1909) 172–175. <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>.
- [90] S. Shiri, P. Ashtijoo, A. Odeshi, Q. Yang, Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler, *Surf. Coatings Technol.* 308 (2016) 98–100. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.07.098>.
- [91] J. Bøttinger, J. Chevallier, P. Kringhøj, K. O. Schweitz, Stresses in thin films, in: K. Mittal (Ed.), *Adhes. Asp. Thin Film. Vol. 1, 1st Ed.*, VSP BV, Netherlands, 2001: pp. 1–16.
- [92] D.M. Mattox, Atomistic film growth and resulting film properties: residual film stress, *Vac. Technol. Coat.* (2001) 22–23.
- [93] A. Mézin, A. Hemel, Measuring coating internal stresses by the curvature method applied to a beveled sample, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 1128–1136. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.07.021>.
- [94] J. Matejicek, S. Sampath, In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings part 1: Apparatus and analysis, *Acta Mater.* (2003). [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00478-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00478-0).
- [95] C. Fitz, W. Fukarek, A. Kolitsch, W. Möller, An instrument for in-situ stress measurement in thin films during growth, *Surf. Coatings Technol.* 128–129 (2000) 474–478. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00622-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00622-8).
- [96] A. Mézin, Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 5259–5267. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.06.018>.
- [97] M. Ohlidal, K. Palenikova, Možnosti optického profilometru MicroProf FRT při 3D hodnocení kvality povrchu, *Jemná Mech. a Opt.* (2004) 251–255.
- [98] R. Lacombe, *Adhesion measurement methods*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781420028829>.
- [99] Martinu Ludvik, Plasma deposition and testing of hard coatings on plastics, in: R. D'Agostino, P. Favia, F. Fracassi (Eds.), *Plasma Process. Polym.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1997: pp. 247–272.
- [100] K.L. Mittal, ed., *Adhesion measurement of films and coatings*, Volume 1, VSP - An imprint of BRILL, 1995.
- [101] K.L. Mittal, Adhesion measurement of thin films, *Electrocompon. Sci. Technol.* 3 (1976) 21–42. <https://doi.org/10.1155/APEC.3.21>.
- [102] K.L. Mittal, ed., *Adhesion aspects of thin films*, Volume 1, 1st Ed., VSP BV, Netherlands, 2001.
- [103] P. Benjamin, C. Weaver, N.F. Mott, Measurement of adhesion of thin films, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 254 (1960) 163–176. <https://doi.org/10.1098/rspa.1960.0012>.

- [104] S.J. Bull, E.G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribol. Interface Eng. Ser.* 51 (2006) 136–165. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(06\)80043-X](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(06)80043-X).
- [105] J. Oroshnik, W.K. Croll, Threshold adhesion failure: An approach to aluminum thin-film adhesion measurement using the stylus method, in: K.L. Mittal (Ed.), *Adhes. Meas. Thin Film. Thick Film. Bulk Coatings ASTM Spec. Tech. Publ.* 640, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978: pp. 158–183.
- [106] G.D. Vaughn, B.G. Frushour, W.C. Dale, Scratch indentation, a simple adhesion test method for thin films on polymeric supports, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8 (1994) 635–650. <https://doi.org/10.1163/156856194X00393>.
- [107] V.K. Sarin, Micro-scratch test for adhesion evaluation of thin films, *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (1993) 1265–1278. <https://doi.org/10.1163/156856193X00097>.
- [108] P.A. Steinmann, Y. Tardy, H.E. Hintermann, Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load, *Thin Solid Films.* 154 (1987) 333–349. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90377-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90377-4).
- [109] A.J. Perry, Scratch adhesion testing of hard coatings, *Thin Solid Films.* 107 (1983) 167–180. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90019-6).
- [110] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis, *Thin Solid Films.* 157 (1988) 233–254. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90006-5).
- [111] S. Roy, E. Darque-Ceretti, E. Felder, F. Raynal, I. Bispo, Experimental analysis and finite element modelling of nano-scratch test applied on 40–120 nm SiCN thin films deposited on Cu/Si substrate, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 3859–3865. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.02.004>.
- [112] P.A. Steinmann, H.E. Hintermann, Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 3 (1985) 2394–2400. <https://doi.org/10.1116/1.572845>.
- [113] N.X. Randall, G. Favaro, C.H. Frankel, The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method, *Surf. Coatings Technol.* 137 (2001) 146–151. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)01097-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01097-5).
- [114] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films.* 154 (1987) 403–416. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90382-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90382-8).
- [115] J. Ahn, K.L. Mittal, R.H. MacQueen, Hardness and adhesion of filmed structures as determined by the scratch technique, in: K.L. Mittal (Ed.), *Adhes. Meas. Thin Film. Thick Film. Bulk Coatings ASTM Spec. Tech. Publ.* 640, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, 1978: pp. 134–157.
- [116] H. Ichimura, Y. Ishii, Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing, *Surf. Coatings Technol.* 165 (2003) 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00718-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00718-1).
- [117] S.N. Ndlovu, K. Durst, M. Göken, Deformation of WC-Co hardmetals during scratch testing, in: A. Fischer, K. Bobzin (Eds.), *Frikt. Wear Wear Prot.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011: pp. 171–177. <https://doi.org/10.1002/9783527628513.ch20>.
- [118] S.W. Youn, C.G. Kang, Effect of nanoscratch conditions on both deformation behavior and wet-etching characteristics of silicon (100) surface, *Wear.* 261 (2006) 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.11.007>.
- [119] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1991) 25–32. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90188-3).
- [120] S.J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(97\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(97)00012-1).
- [121] ASTM C1624-05(2010), Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing, ASTM

- International, West Conshohocken, PA, 2010, www.astm.org.
- [122] M.T. Laugier, An energy approach to the adhesion of coatings using the scratch test, *Thin Solid Films*. 117 (1984) 243–249. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90354-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90354-7).
- [123] M.T. Laugier, Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 2269–2272. <https://doi.org/10.1007/BF01114266>.
- [124] M.T. Laugier, The development of the scratch test technique for the determination of the adhesion of coatings, *Thin Solid Films*. 76 (1981) 289–294. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90700-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90700-8).
- [125] G.M. Hamilton, L.E. Goodman, The stress field created by a circular sliding contact, *J. Appl. Mech.* 33 (1966) 371–376. <https://doi.org/10.1115/1.3625051>.
- [126] S.J. Bull, D.S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A.R. Pace, J. Valli, The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: The importance of frictional drag, *Surf. Coatings Technol.* 36 (1988) 503–517. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90178-8](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90178-8).
- [127] S.J. Bull, D.S. Rickerby, New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films, *Surf. Coatings Technol.* 42 (1990) 149–164. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(90\)90121-R](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90121-R).
- [128] F. Attar, T. Johannesson, Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique, *Surf. Coatings Technol.* 78 (1996) 87–102. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02396-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)02396-4).
- [129] L. Hoferek, Příprava vrstevnatých struktur technologií PE CVD, Brno, 2008, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [130] A. Knob, Povrchové úpravy skleněných vláken pro polymerní kompozity, Brno, 2016, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [131] NT-MDT Spectrum Instruments, NTEGRA, (2020). <https://www.ntmdt-si.com/products/modular-afm/ntegra-ii> (accessed February 2, 2020).
- [132] NT-MDT Spectrum Instrument, NSG03: High resolution NONCONTACT “GOLDEN” silicon AFM probes NSG03 series, (2020). <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/nsg03> (accessed February 2, 2020).
- [133] NT-MDT, Nova SPM software, (2006).
- [134] Hysitron Inc., TriboScope user manual, (2006).
- [135] ČSN EN ISO 14577-4. Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů: Část 4: Zkušební metoda pro kovové a nekovové povlaky. Český normalizační institut: Praha, 2007.
- [136] C.-H. Cho, Characterization of Young’s modulus of silicon versus temperature using a “beam deflection” method with a four-point bending fixture, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 538–545. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2008.03.024>.
- [137] M. Haldimann, A. Luible, M. Overend, I.A. for Bridge, S. Engineering, Structural use of glass, International Association for Bridge and Structural Engineering, 2008. <https://books.google.cz/books?id=zIjQw1ghHxAC>.
- [138] K. Lee, K.P. Marimuthu, C.-L. Kim, H. Lee, Scratch-tip-size effect and change of friction coefficient in nano / micro scratch tests using XFEM, *Tribol. Int.* 120 (2018) 398–410. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2018.01.003>.
- [139] R.A. DiFelice, J.G. Dillard, D. Yang, Chemical and nanomechanical properties of plasma-polymerized acetylene on titanium and silicon, *Int. J. Adhes. Adhes.* 25 (2005) 342–351. <https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2004.11.004>.
- [140] K. Bazaka, M. V Jacob, Nanotribological and nanomechanical properties of plasma-

- polymerized polyterpenol thin films, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 2952–2961. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.349>.
- [141] F. Sedlák, Povrchové úpravy skleněných vláken s využitím plazmové nanotechnologie, Brno, 2017, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [142] M. Zvonek, Polymerní kompozity s řízenou mezifází, Brno, 2018, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [143] V. Širjovová, Optimalizace plazmatických povrchových úprav skleněných vláken, Brno, 2019, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [144] D.F. Adams, Test methods for mechanical properties, in: A. Kelly, C. Zweben (Eds.), *Compr. Compos. Mater.*, 1st Ed., Pergamon, 2000: pp. 113–148. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00037-1>.
- [145] R.J. Stokes, D.F. Evans, *Fundamentals of interfacial engineering*, New York: Wiley-VCH, 1997.
- [146] V. Cech, Glass fibers: plasma modification for improved interfacial adhesion, in: J.L. Shohet (Ed.), *Encycl. Plasma Technol. - Two Vol. Set*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2016: pp. 502–516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781351204958>.
- [147] M.C. Medina, J.M. Molina-Aldareguía, C. González, M.F. Melendrez, P. Flores, J. LLorca, Comparison of push-in and push-out tests for measuring interfacial shear strength in nano-reinforced composite materials, *J. Compos. Mater.* 50 (2016) 1651–1659. <https://doi.org/10.1177/0021998315595115>.
- [148] L. Zhang, C. Ren, C. Zhou, H. Xu, X. Jin, Single fiber push-out characterization of interfacial mechanical properties in unidirectional CVI-C/SiC composites by the nano-indentation technique, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1427–1433. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.10.018>.
- [149] ASTM D2344 / D2344M-13, Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- [150] A. Battisti, D. Esqué-de los Ojos, R. Ghisleni, A.J. Brunner, Single fiber push-out characterization of interfacial properties of hierarchical CNT-carbon fiber composites prepared by electrophoretic deposition, *Compos. Sci. Technol.* 95 (2014) 121–127. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2014.02.017>.
- [151] G. Kalinka, A. Leistner, A. Hampe, Characterisation of the fibre/matrix interface in reinforced polymers by the push-in technique, *Compos. Sci. Technol.* 57 (1997) 845–851. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00159-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00159-5).
- [152] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Phys.* 10 (2012). <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [153] P. Klapetek, D. Nečas, C. Anderson, *Gwyddion user guide*, (2019). <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/>.
- [154] I. Ohlídal, D. Franta, P. Klapetek, Měření nanodrsnosti pomocí optických metoda mikroskopie atomové síly, *Kval. a Geom. Specifikace Produktů*. (2005) 1–9. http://gps.fme.vutbr.cz/STAH_INFO/45_Ohldal_MUNI.pdf.
- [155] E. Pálesch, Povrchové a mechanické vlastnosti tenkých vrstev, Brno, 2014, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemick. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [156] K. Křípalová, Povrchová morfologie a-CSi:H vrstev připravených z tetravinylsilanu v nízkoteplotním plazmatu, brno, 2019, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

- [157] T. Plichta, Povrchová topografie a mechanické vlastnosti tenkých vrstev na bázi tetra vinylsilanu, Brno, 2016, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [158] N. Blažková, Povrchová topografie a- CSi:H vrstev připravených v kontinuálním režimu PECVD, Brno, 2018, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [159] J.H. Koo, Basics of polymer matrices and composites, in: *Fundam. Prop. Appl. Polym. Nanocomposites*, Cambridge University Press, Cambridge, 2016: pp. 109–129. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139342766.004>.
- [160] D. Hull, T.W. Clyne, *An introduction to composite materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge; New York, 1996. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139170130>.
- [161] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2005.
- [162] J. Shao, *Mathematical statistics*, 2nd ed., Springer-Verlag New York Inc., 2003. <https://doi.org/10.1007/b97553>.
- [163] W. Kasper, H. Böhm, B. Hirschauer, The influence of electrode areas on radio frequency glow discharge, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4168–4172. <https://doi.org/10.1063/1.350820>.
- [164] F. Pawlak, C. Dufour, A. Laurent, E. Paumier, J. Perrière, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, Carbon sputtering of polymer-like amorphous carbon by swift heavy ions, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 151 (1999) 140–145. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00089-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00089-0).
- [165] B.D. Beake, T.W. Liskiewicz, Nanomechanical characterization of carbon films, in: A. Tiwari, S. Natarajan (Eds.), *Appl. Nanoindentation Adv. Mater.*, John Wiley & Sons, 2017: p. 704.
- [166] A. Datye, H.-T. Lin, Energy analysis of spherical and Berkovich indentation contact damage in commercial polycrystalline silicon carbide, *Ceram. Int.* 43 (2017) 800–809. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.10.011>.
- [167] A. Tiwari, S. Natarajan, *Applied nanoindentation in advanced materials*, Wiley, 2017. <https://books.google.cz/books?id=ChyJCgAAQBAJ>.
- [168] B.D. Beake, S.R. Goodes, J.F. Smith, E. Al., Using nanomechanics to optimise coatings for cutting tools, in: Zhang Sam (Ed.), *Nanostructured Thin Film. Coatings Mech. Prop.*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2010: pp. 205–244.
- [169] M. Branecky, N. Aboualigaedari, V. Cech, Plasma nanotechnology for controlling chemical and physical properties of organosilicon nanocoatings, *Mater. Today Commun.* 24 (2020) 101234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101234>.
- [170] J. Studynka, V. Cech, Aging of silicon-based dielectric coatings deposited by plasma polymerization, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 2168–2171. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.11.025>.
- [171] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin, S. Hogmark, S. Jacobson, U. Wiklund, R.M. Souza, P. Stähle, Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour, *Wear.* 267 (2009) 2142–2156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.004>.
- [172] Y. Pauleau, Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates, in: *Tribol. Diamond-like Carbon Film.*, Springer US, Boston, MA, MA, pp. 102–136. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_4.
- [173] S. Takeuchi, A. Tanji, H. Miyazawa, M. Murakawa, Synthesis of thick DLC film for micromachine components, *Thin Solid Films.* 447–448 (2004) 208–211.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01058-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01058-7).
- [174] T. Plichta, Adheze vrstev plazmových polymerů připravených z monomeru tetra vinylsilanu, Brno, 2014, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [175] G. Covarel, B. Bensaid, X. Boddaert, S. Giljean, P. Benaben, P. Louis, Characterization of organic ultra-thin film adhesion on flexible substrate using scratch test technique, *Surf. Coatings Technol.* 211 (2012) 138–142. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.09.057>.
- [176] D. Barnes, S. Johnson, R. Snell, S. Best, Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 6 (2012) 128–138. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2011.10.010>.
- [177] D. Rats, V. Hajek, L. Martinu, Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates, *Thin Solid Films.* 340 (1999) 33–39. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01338-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01338-8).
- [178] Q. Zheng-bing, Z. Wu, D. Zhang, B. Wei, J. Wang, Z. Wang, Effect of sputtering power on the chemical composition, microstructure and mechanical properties of CrN x hard coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Vacuum.* 145 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.08.036>.
- [179] W.H. Kao, Y.L. Su, J.H. Horng, C.C. Yu, Effects of pulse power and argon flux flow rate on mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering technology, *Thin Solid Films.* (2019) 137712. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2019.137712>.
- [180] D. Bussey, V. Perina, F.R. Jones, V. Cech, Effect of chemical modification on the mechanical properties of plasma-polymerized organosilicones, *Prog. Org. Coatings.* 119 (2018) 85–90. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2018.02.020>.
- [181] L. Hoferek, J. Mistrik, R. Trivedi, K.S. Chen, V. Perina, V. Cech, Multilayer and functionally gradient films of plasma polymers intended as compatible interlayers for hybrid materials, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 49–53. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.05.059>.
- [182] B. Cechalova, M. Branecky, P. Klapetek, V. Cech, Optical properties of oxidized plasma-polymerized organosilicones and their correlation with mechanical and chemical parameters, *Materials (Basel).* 12 (2019) 539. <https://doi.org/10.3390/ma12030539>.
- [183] J. Sadílek, Plazmochemická depozice vrstev z plynné fáze s využitím směsí TVS/Ar a TVS/O₂, Brno, 2013, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [184] M. Bránecký, Progresivní slitiny amorfního uhlíku připravené v nízkoteplotním plazmatu, Brno, 2020, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [185] E. Talebian, M. Talebian, A general review on the derivation of Clausius–Mossotti relation, *Optik (Stuttg).* 124 (2013) 2324–2326. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.06.090>.
- [186] J.L. He, M.H. Hon, L.C. Chang, Properties of amorphous silicon carbide film deposited by PECVD on glass, *Mater. Chem. Phys.* 45 (1996) 43–49. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(96\)80046-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(96)80046-0).
- [187] S. Kuiry, Advanced scratch testing for evaluation of coatings, Campbell, 2012. https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/TMT/Webinars/Advanced-Scratch-Testing-for-Evaluation-of-Coatings-Slides.pdf.

- [188] F. Deku, S. Mohammed, A. Joshi-Imre, J. Maeng, V. Danda, T.J. Gardner, S.F. Cogan, Effect of oxidation on intrinsic residual stress in amorphous silicon carbide films, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 107 (2019) 1654–1661. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34258>.
- [189] V. Cech, S. Lichovnikova, R. Trivedi, V. Perina, J. Zemek, P. Mikulik, O. Caha, Plasma polymer films of tetravinylsilane modified by UV irradiation, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) S177–S181. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2010.07.046>.
- [190] L. Thomas, L. Maillé, J.M. Badie, M. Ducarroir, Microwave plasma chemical vapour deposition of tetramethylsilane: correlations between optical emission spectroscopy and film characteristics, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001) 314–320. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01081-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01081-7).
- [191] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*, Springer US, 2007. <https://books.google.cz/books?id=0wM-8aawgoEC>.
- [192] E. Palesch, V. Cech, Characterization of interlayer adhesion on single glass fibers and planar glass using the nanoscratch test technique, *Thin Solid Films.* 636 (2017) 353–358. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2017.06.036>.
- [193] S.-Y. Chang, H.-C. Tsai, J.-Y. Chang, S.-J. Lin, Y.-S. Chang, Analyses of interface adhesion between porous SiOCH low-k film and SiCN layers by nanoindentation and nanoscratch tests, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 5334–5338. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.043>.
- [194] H.-C. Tsai, Y.-S. Chang, S.-Y. Chang, Effect of plasma treatments on interface adhesion between SiOCH ultra-low-k film and SiCN etch stop layer, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 1658–1663. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.04.017>.
- [195] D.B. Miracle, S.L. Donaldson, *ASM Handbook, Volume 21: Composites*, ASM International, USA, 2001.
- [196] D.W. Dwight, Glass fiber reinforcements, in: A. Kelly, C. Zweben (Eds.), *Compr. Compos. Mater.*, 1st ed., Pergamon, 2000: pp. 231–261. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00046-2>.
- [197] V. Cech, A. Knob, T. Lasota, J. Lukes, L.T. Drzal, Surface modification of glass fibers by oxidized plasma coatings to improve interfacial shear strength in GF/polyester composites, *Polym. Compos.* 40 (2019) E186–E193. <https://doi.org/10.1002/pc.24573>.
- [198] V. Cech, S. Lichovnikova, J. Sova, J. Studynka, Surface free energy of silicon-based plasma polymer films, in: K.L. Mittal (Ed.), *Silanes and Other Coupling Agents*, Vol. 5, 1st ed., VSP, CRC Press, Leiden, The Netherlands, 2009: pp. 333–348.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AC	Střídavý proud
AFM	Mikroskopie atomárních sil
CCP	Kapacitně vázané plazma
CSM	Kontinuální měření tuhosti
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DC	Stejnsměrný proud
DLC	Diamantu podobný uhlík
DMA	Dynamická mechanická analýza
ECR	Elektronová cyklotronová rezonance
EFM	Mikroskopie elektrických sil
ERDA	Detekce vyražených atomů
FB	Zpětná vazba
FIB	Fokusovaný iontový svazek
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ICP	Indukčně vázané plazma
IFSS	Smyková pevnost na rozhraní
LED	Elektroluminiscenční dioda
MEMS	Mikro-elektro-mechanické systémy
MW	Mikrovlnné frekvence
HTP	Vysokoteplotní plazma
LTP	Nízkoteplotní plazma
MFM	Mikroskopie magnetických sil
NI	Nanoindentace
NS	Vrypová zkouška
OFHC	Bez obsahu kyslíku, vysokovodivostní
OM	Optická mikroskopie
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
PECVD	Plazmochemická depozice z plynné fáze
PET	Polyethylentereftalát
PMMA	Polymethylmethakrylát
RBS	Rutherfordův zpětný rozptyl
RF	Rádiová frekvence
RMS	Střední kvadratický průměr
SBST	Tříbodový test krátkých trámečků
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SNOM	Mikroskopie blízkého pole
SPM	Skenovací sondová mikroskopie
STM	Skenovací tunelovací mikroskopie
TAF	Prahové selhání adheze
TVS	Tetravinylsilan
UV	Ultrafialový
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

8 PŘÍLOHY

Příloha č. 1: Seznam vzorků

Číslo vzorku	Dodaný výkon při předpravě	Průtok směsi			Dodaný výkon	Pulzy	Efektivní výkon	Tloušťka
		P [W]	TVS [sccm]	Ar [sccm]				
Stanovení ACF, HHCF a RMS drsnosti								
A3885	5	3,8			10			1 110
A3819	5	3,8			50			999
Vliv self-biasu – NI								
B3008	5	3,8			10		(1 V)	1 380
B3009	5	3,8			10		(35 V)	1 143
B3010	5	3,8			10		(83 V)	1 140
B3011	5	3,8			10		(126 V)	1 043
B3012	5	3,8			10		(170 V)	978
Vliv výkonu – NI, ERP								
B3060	5	3,8			300	1:1	150	977
B3061	5	3,8			300	1:3	75	1 020
B3053	5	3,8			200	1:4	40	1 050
B3062	5	3,8			200	1:7	25	972
B3063	5	3,8			50	1:4	10	911
B3064	5	3,8			10	1:4	2	953
Vliv efektivního výkonu na mechanické vlastnosti, popř. RMS, stárnutí NI.								
A3343	5	3,8			300	1:1	150	1 323
A3344	5	3,8			300	1:3	75	1 508
A3345	5	3,8			200	1:7	25	1 267
A3346	5	3,8			50	1:4	10	1 308
A3347	5	3,8			10	1:4	2	1 279
A3338	5	0,3	3,5		300	1:1	150	571
A3336	5	0,3	3,5		300	1:3	75	961
A3337	5	0,3	3,5		200	1:7	25	876
A3339	5	0,3	3,5		50	1:4	10	955
A3340	5	0,3	3,5		10	1:4	2	1 024
A3329	5	0,3		3,5	300	1:1	150	1 145
A3331	5	0,3		3,5	300	1:3	75	924
A3332	5	0,3		3,5	50	1:4	10	907
A3333	5	0,3		3,5	200	1:7	25	620
A3334	5	0,3		3,5	10	1:4	2	976
Vliv tloušťky – vnitřní pnutí								
A3857	5	3,8			300	1:1	150	1 057
A3858	5	3,8			300	1:1	150	256
A3860	5	3,8			300	1:1	150	104
A3861	5	3,8			300	1:1	150	58
A3874	5	3,8			300	1:1	150	554
B3060	5	3,8			300	1:1	150	977
B3074	5	3,8			300	1:1	150	584

B3075	5	3,8			300	1:1	150	271
B3076	5	3,8			300	1:1	150	122
B3077	5	3,8			300	1:1	150	88
B3078	5	3,8			300	1:1	150	2 552
Vliv výkonu – vnitřní pnutí								
A3857	5	3,8			300	1:1	150	1 057
A3877	5	3,8			300	1:3	75	1 006
B3066	5	3,8			200	1:7	25	1 026
B3067	5	3,8			50	1:4	10	1 081
A3880	5	3,8			10	1:4	2	1 023
B3060	5	3,8			300	1:1	150	977
B3061	5	3,8			300	1:3	75	1 019
B3062	5	3,8			200	1:7	25	972
B3063	5	3,8			50	1:4	10	911
B3064	5	3,8			10	1:4	2	953
Vyhodnocení vrypové zkoušky – NS								
A3602	5	3,8			10	1:4	2	92
Vliv rychlosti zatěžování – NS								
A3763	5	3,8			10	1:4	2	103
A3771	5	3,8			300	1:1	150	110
Reprodukovatelnost na vzorku – NS								
Reprodukovatelnost v rámci jedné depozice – NS								
A3771 <i>a-f</i>	5	3,8			300	1:1	150	94–110
Reprodukovatelnost depozic – NS								
A3422	5	3,8			10	1:4	2	99
A3446	5	3,8			10	1:4	2	99
A3484	5	3,8			10	1:4	2	90
A3602	5	3,8			10	1:4	2	92
A3603	5	3,8			10	1:4	2	102
A3681	5	3,8			10	1:4	2	109
A3763	5	3,8			10	1:4	2	103
A3414	5	3,8			300	1:1	150	91
A3445	5	3,8			300	1:1	150	90
A3677	5	3,8			300	1:1	150	128
A3759	5	3,8			300	1:1	150	118
A3771	5	3,8			300	1:1	150	110
A3780	5	3,8			300	1:1	150	105
A3895	5	3,8			300	1:1	150	102
Vliv chemického čištění – NS								
A3988 <i>c-e</i>	5	3,8			10	1:4	2	114
Vliv použité předúpravy pomocí plazmatu – NS								
A3484	5	3,8			10	1:4	2	90
A3483	13	3,8			10	1:4	2	92
A3482	30	3,8			10	1:4	2	90
A3481	80	3,8			10	1:4	2	84
A3480	200	3,8			10	1:4	2	87
A3493	5	3,8			300	1:1	150	106
A3492	13	3,8			300	1:1	150	99

A3491	30	3,8			300	1:1	150	92
A3490	80	3,8			300	1:1	150	97
A3489	200	3,8			300	1:1	150	88
A3536	5 (O ₂)	3,8			10	1:4	2	101
A3537	13 (O ₂)	3,8			10	1:4	2	99
A3538	30 (O ₂)	3,8			10	1:4	2	100
A3539	80 (O ₂)	3,8			10	1:4	2	95
A3540	200 (O ₂)	3,8			10	1:4	2	85
A3542	5 (O ₂)	3,8			300	1:1	150	95
A3543	13 (O ₂)	3,8			300	1:1	150	108
A3544	30 (O ₂)	3,8			300	1:1	150	106
A3545	80 (O ₂)	3,8			300	1:1	150	110
A3547	200 (O ₂)	3,8			300	1:1	150	98
Vliv tloušťky vrstvy – NS, NI								
A3792	5	3,8			10	1:4	2	48
A3793	5	3,8			10	1:4	2	3 226
A3795	5	3,8			10	1:4	2	33
A3602	5	3,8			10	1:4	2	92
A3796	5	3,8			10	1:4	2	171
A3797	5	3,8			10	1:4	2	301
A3798	5	3,8			10	1:4	2	409
A3799	5	3,8			10	1:4	2	518
A3800	5	3,8			10	1:4	2	665
A3347	5	3,8			10	1:4	2	1 279
A3893	5	3,8			300	1:1	150	66
A3894	5	3,8			300	1:1	150	33
A3895	5	3,8			300	1:1	150	102
A3896	5	3,8			300	1:1	150	155
A3897	5	3,8			300	1:1	150	280
A3898	5	3,8			300	1:1	150	977
B3050	5	3,8			300	1:1	150	2 952
Vliv výkonu, kontinuální režim TVS – RMS, NS, frikce, adhezní práce								
A3783	5	3,8			20			110
A3784	5	3,8			10			105
A3785	5	3,8			25			106
A3786	5	3,8			50			97
A3787	5	3,8			70			95
Vliv výkonu, pulzní režim TVS – RMS, NS, frikce, adhezní práce								
A3763	5	3,8			10	1:4	2	103
A3762	5	3,8			50	1:4	10	99
A3765	5	3,8			200	1:7	25	100
A3760	5	3,8			300	1:3	75	99
A3771	5	3,8			300	1:1	150	110
Vliv výkonu, pulzní režim TVS/Ar 53 % – NS, frikce								
A3758	5	1,8	2,0		10	1:4	2	90
A3756	5	1,8	2,0		50	1:4	10	93
A3755	5	1,8	2,0		200	1:7	25	102

A3753	5	1,8	2,0		300	1:3	75	107
A3751	5	1,8	2,0		300	1:1	150	99
Vliv výkonu, pulzní režim TVS/Ar 79 % – NS, frikce								
A3749	5	0,8	3,0		10	1:4	2	100
A3748	5	0,8	3,0		50	1:4	10	100
A3746	5	0,8	3,0		200	1:7	25	101
A3745	5	0,8	3,0		300	1:3	75	95
A3747	5	0,8	3,0		300	1:1	150	92
Vliv výkonu, pulzní režim TVS/Ar 92 % – RMS, NS, frikce, adhezní práce								
A3389	5	0,3	3,5		10	1:4	2	103
A3401	5	0,3	3,5		50	1:4	10	95
A3403	5	0,3	3,5		200	1:7	25	105
A3397	5	0,3	3,5		300	1:3	75	102
A3390	5	0,3	3,5		300	1:1	150	102
Vliv výkonu, pulzní režim TVS/O ₂ 53 % – NS, frikce								
A3942	5	1,8		2,0	10	1:4	2	103
A3941	5	1,8		2,0	50	1:4	10	109
A3940	5	1,8		2,0	200	1:7	25	105
A3939	5	1,8		2,0	300	1:3	75	101
A3937	5	1,8		2,0	300	1:1	150	92
Vliv výkonu, pulzní režim TVS/ O ₂ 79 % – NS, frikce								
A3930	5	0,8		3,0	10	1:4	2	101
A3931	5	0,8		3,0	50	1:4	10	109
A3933	5	0,8		3,0	200	1:7	25	105
A3934	5	0,8		3,0	300	1:3	75	112
A3935	5	0,8		3,0	300	1:1	150	109
Vliv výkonu, pulzní režim TVS/ O ₂ 92 % – RMS, NS, frikce, adhezní práce								
A3925	5	0,3		3,5	10	1:4	2	102
A3924	5	0,3		3,5	50	1:4	10	102
A3923	5	0,3		3,5	200	1:7	25	101
A3922	5	0,3		3,5	300	1:3	75	94
A3921	5	0,3		3,5	300	1:1	150	97
Vliv efektivního výkonu a posouzení vlivu typu indentoru na adhezi vrstev								
A3422	5	3,8			10	1:4	2	99
A3420	5	3,8			50	1:4	10	105
A3418	5	3,8			200	1:7	25	99
A3416	5	3,8			300	1:3	75	113
A3414	5	3,8			300	1:1	150	91
A3389	5	0,3	3,5		10	1:4	2	103
A3401	5	0,3	3,5		50	1:4	10	95
A3403	5	0,3	3,5		200	1:7	25	105
A3397	5	0,3	3,5		300	1:3	75	102
A3390	5	0,3	3,5		300	1:1	150	102
A3925	5	0,3		3,5	10	1:4	2	102
A3924	5	0,3		3,5	50	1:4	10	102
A3923	5	0,3		3,5	200	1:7	25	101
A3922	5	0,3		3,5	300	1:3	75	94
A3921	5	0,3		3,5	300	1:1	150	97

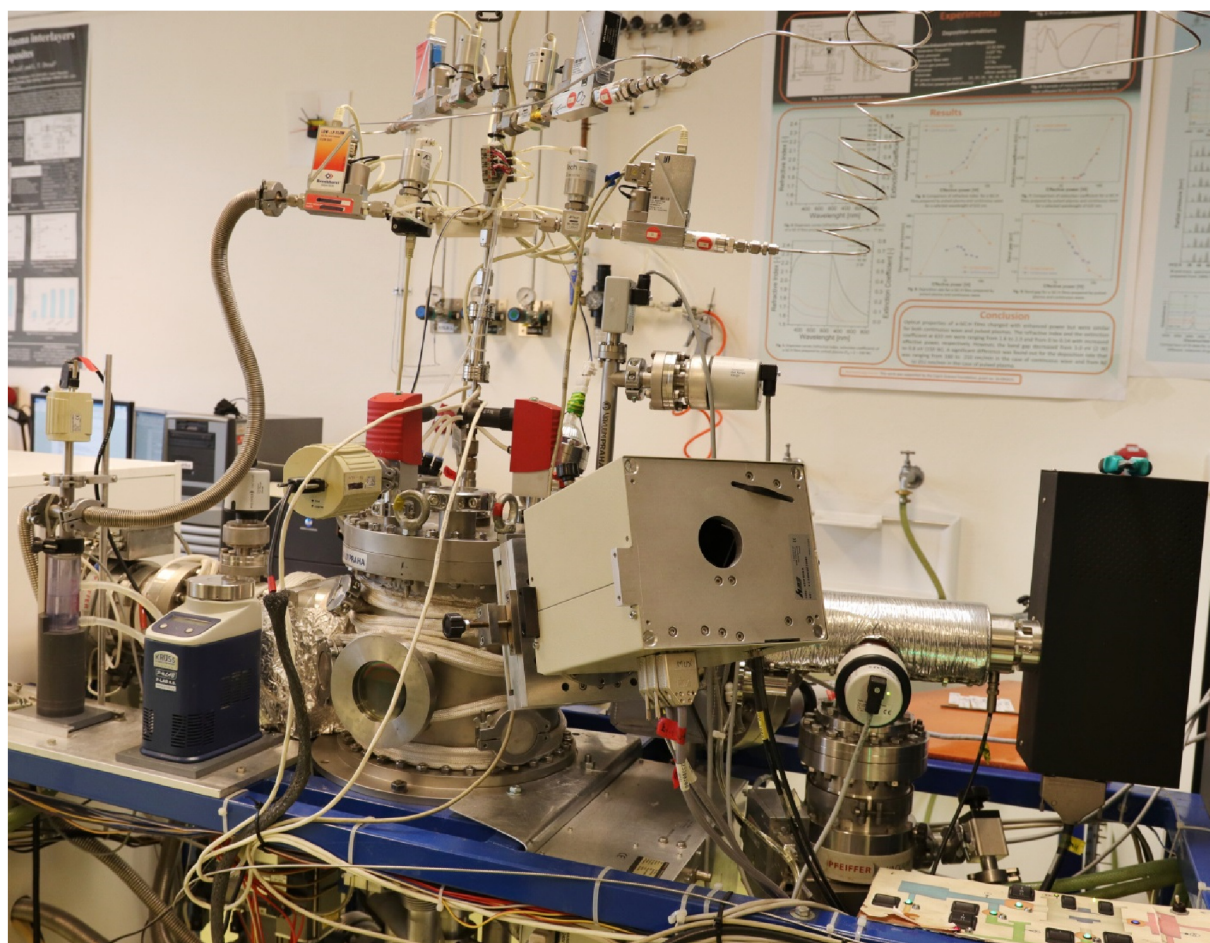
Vliv stárnutí vrstev na jejich adhezi – NS								
A3446	5	3,8			10	1:4	2	99
A3445	5	3,8			300	1:1	150	90
A3452	5	0,3		3,5	10	1:4	2	98
A3453	5	0,3		3,5	300	1:1	150	105
A3457	5	0,3	3,5		10	1:4	2	101
A3459	5	0,3	3,5		300	1:1	150	109
Hydrolytická stabilita – NS								
A3603	5	3,8			10	1:4	2	102
RMS drsnost								
A4082		4,0		4,0	10			851
A4140		4,0		4,0	10			1 069
Vliv výkonu – NI								
A4026	-	1,4			10		(3,8 Pa)	1 134
A4038	-	1,4			30		(3,8 Pa)	1 040
A4050	-	1,4			100		(3,8 Pa)	1 410
Vliv tlaku – NI								
A4026	-	1,4			10		(3,8 Pa)	1 134
A4062	30 (O ₂)	1,4			10		(7,6 Pa)	1 530
A4074	30 (O ₂)	1,4			10		(15,2 Pa)	1 590
Reprodukovatelnost po celé délce trubice – NS								
A4236	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	95
A4237	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	102
A4238	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	97
A4239	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	126
A4240	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	101
A4241	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	102
Vliv předúpravy pomocí plazmatu – NS								
A4401	10 (O ₂)	4,0			2		(10 min)	104
A4400	30 (O ₂)	4,0			2		(10 min)	98
A4399	100 (O ₂)	4,0			2		(30 min)	111
Vliv výkonu – NS								
A4244	30 (O ₂)	4,0			2			107
A4245	30 (O ₂)	4,0			5			147
A4246	30 (O ₂)	4,0			10			104
A4247	30 (O ₂)	4,0			30			180
A4248	30 (O ₂)	4,0			100			163
Vliv efektivního výkonu a koncentrace kyslíku – NS, frikce, NI, SBST a push-out								
A4244	30 (O ₂)	4,0			2			107
A4256	30 (O ₂)	4,0		2,0	10	1:4	2	93
A4255	30 (O ₂)	4,0		2,9	10	1:4	2	104
A4254	30 (O ₂)	4,0		4,3	10	1:4	2	98
A4253	30 (O ₂)	4,0		6,2	10	1:4	2	95
A4236	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	95
A4317	30 (O ₂)	6,0			30			106
A4318	30 (O ₂)	4,0		2,0	30			99
A4319	30 (O ₂)	3,5		2,5	30			103
A4320	30 (O ₂)	2,9		3,1	30			112

A4321	30 (O ₂)	2,3		3,7	30			109
A4322	30 (O ₂)	1,7		4,3	30			106
A4429	30 (O ₂)	4,0			10	1:4	2	686
A4428	30 (O ₂)	4,0		2,0	10	1:4	2	999
A4427	30 (O ₂)	4,0		2,9	10	1:4	2	719
A4426	30 (O ₂)	4,0		4,3	10	1:4	2	1078
A4425	30 (O ₂)	4,0		6,2	10	1:4	2	1001
A4424	30 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	1271
A4263	100 (O ₂)	4,0			2			GF
A4271	100 (O ₂)	4,0		2,0	10	1:4	2	GF
A4268	100 (O ₂)	4,0		2,9	10	1:4	2	GF
A4269	100 (O ₂)	4,0		4,3	10	1:4	2	GF
A4270	100 (O ₂)	4,0		6,2	10	1:4	2	GF
A4230	100 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	GF
A4436	100 (O ₂)	4,0		10,0	10	1:4	2	GF
A4326	100 (O ₂)	6,0			30			GF
A4327	100 (O ₂)	4,0		2,0	30			GF
A4328	100 (O ₂)	3,5		2,5	30			GF
A4329	100 (O ₂)	2,9		3,1	30			GF
A4330	100 (O ₂)	2,3		3,7	30			GF
A4331	100 (O ₂)	1,7		4,3	30			GF

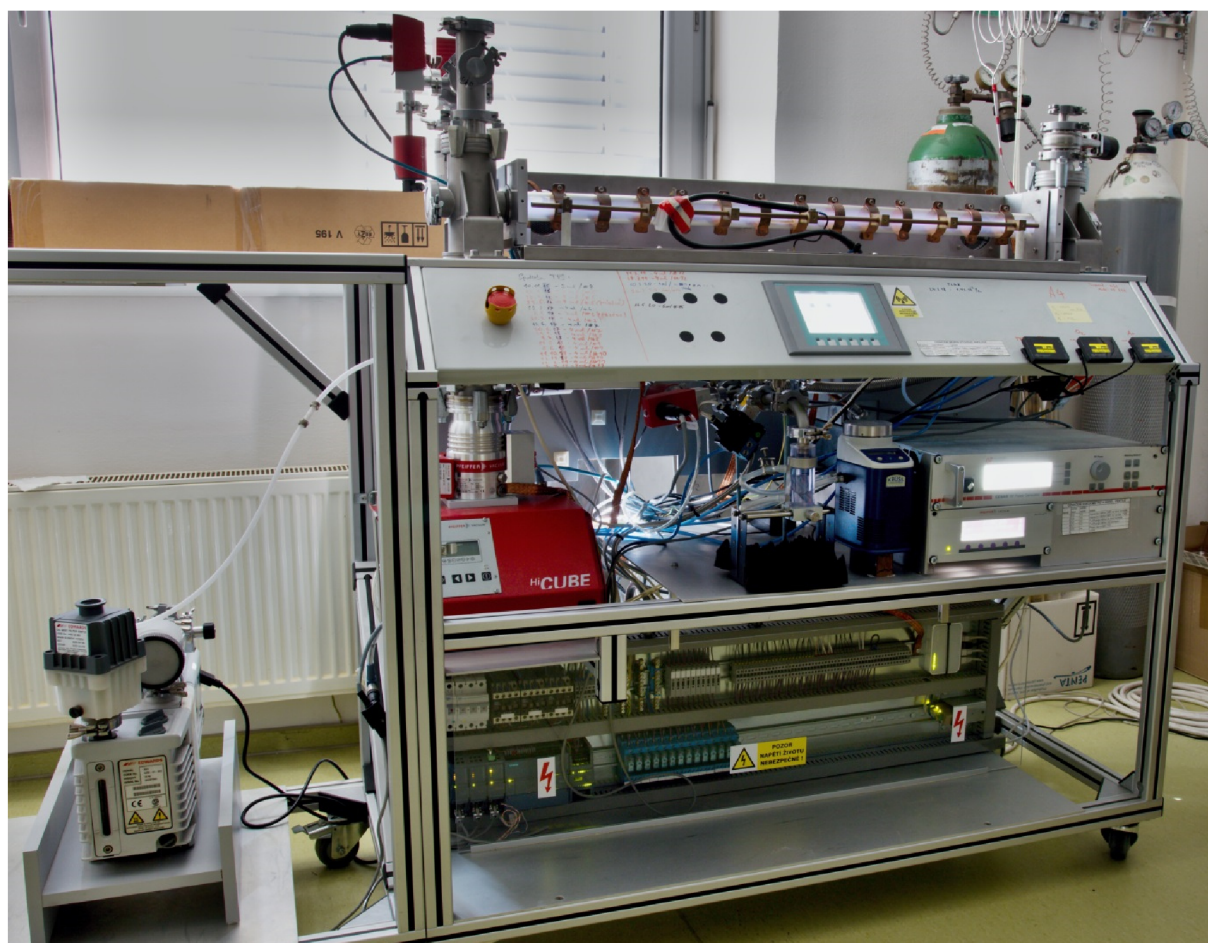
Příloha č. 2: Charaktery porušení pozorované při vrypové zkoušce [121].

<p>Trhliny v důsledku vydutí – „Buckling cracks“</p>		<p>Laterální trhliny – „Lateral cracks“</p>	
<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>		<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>	<p>0 50 μm</p>
<p>Tříštění v důsledku vydutí – „Buckling spallation“</p>		<p>Tahové trhliny ve tvar „V“ – „Forward Chevron tensile cracks“</p>	
<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>	<p>0 50 μm</p>	<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>	
<p>Tříštění ve tvaru klínu – „Wedging spallation“</p>		<p>Tahové trhliny ve tvaru oblouku – „Arc tensile cracks“</p>	
<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>		<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>	
<p>Tříštění v důsledku elastického obnovení – „Recovery spallation“</p>		<p>Hertziánské tahové trhliny – „Herzt tensile cracks“</p>	
<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>		<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>	
<p>Velké (rozsáhlé) tříštění – „Gross spallation“</p>		<p>Konformní trhliny – „Conformal cracks“</p>	
<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>		<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>	
<p>Odštěpování/odlupování – „Chipping“</p>			
<p>Směr vrypu</p> <p>Počáteční místo poškození</p>			

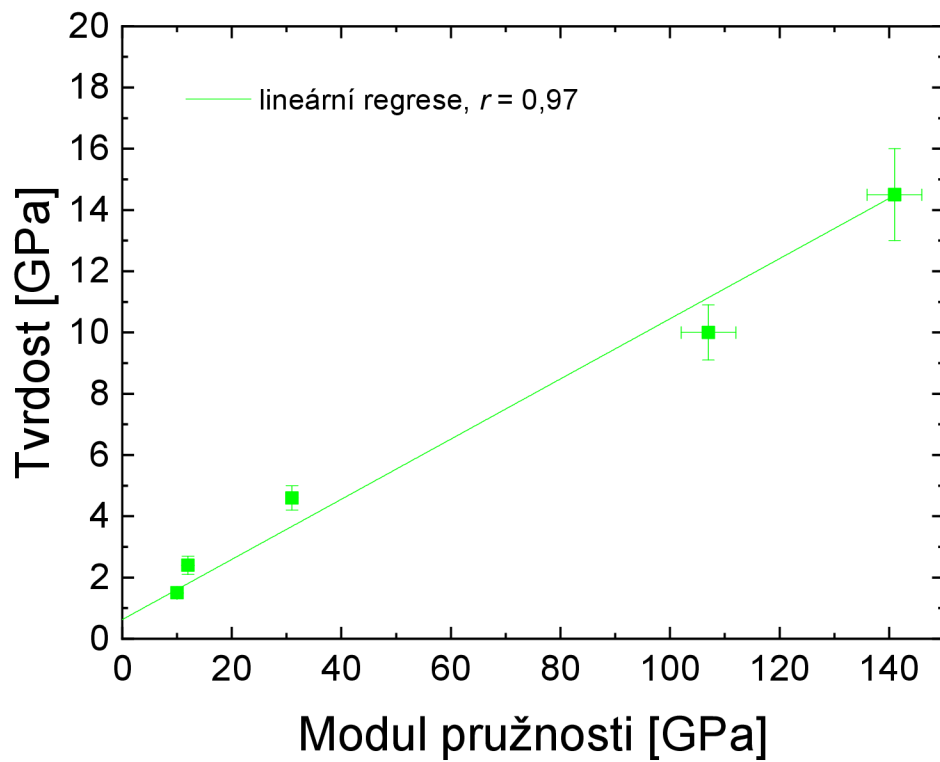
Příloha č. 3: Snímek depoziční aparatury A3.



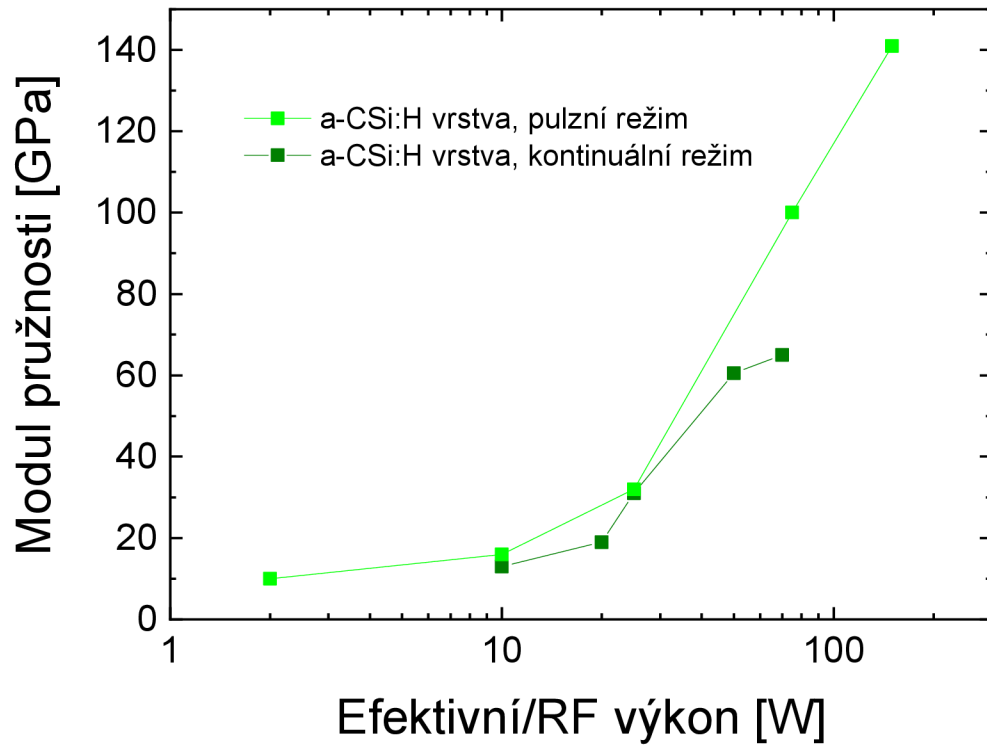
Příloha č. 4: Snímek depoziční aparatury A4.



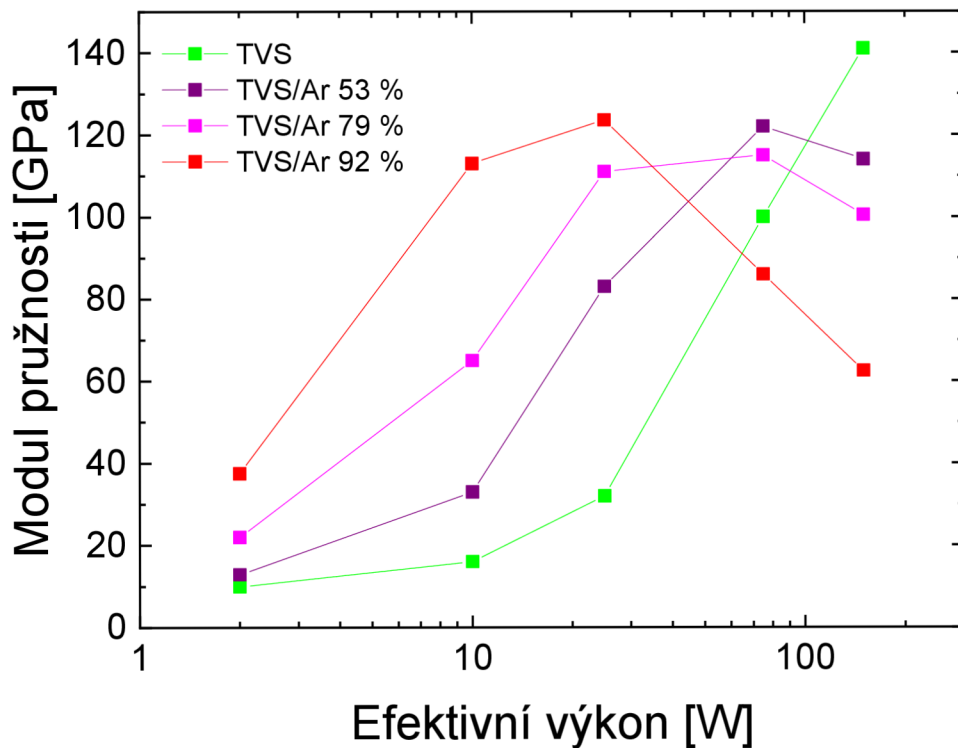
Příloha č. 5: Graf závislosti tvrdosti na modulu pružnosti pro a-CSi:H vrstvy z čistého TVS připravené v pulzním režimu plazmového výboje.



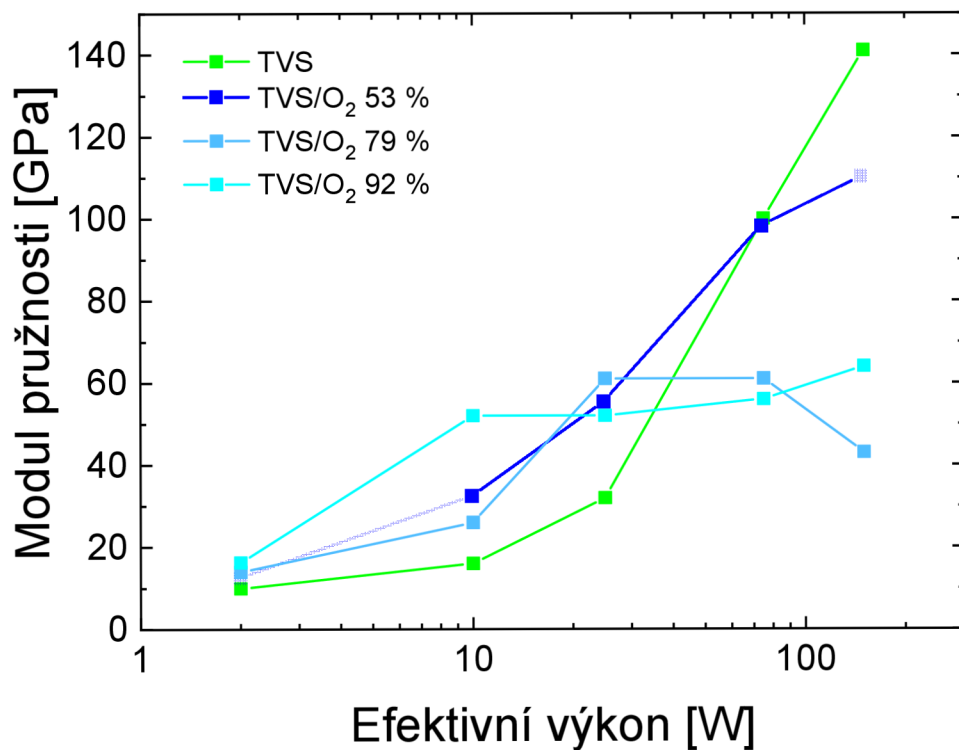
Příloha č. 6: Graf závislosti modulu pružnosti na efektivním/RF výkonu pro a-CSi:H vrstvy z čistého TVS připravené v pulzním a kontinuálním režimu výboje [155].



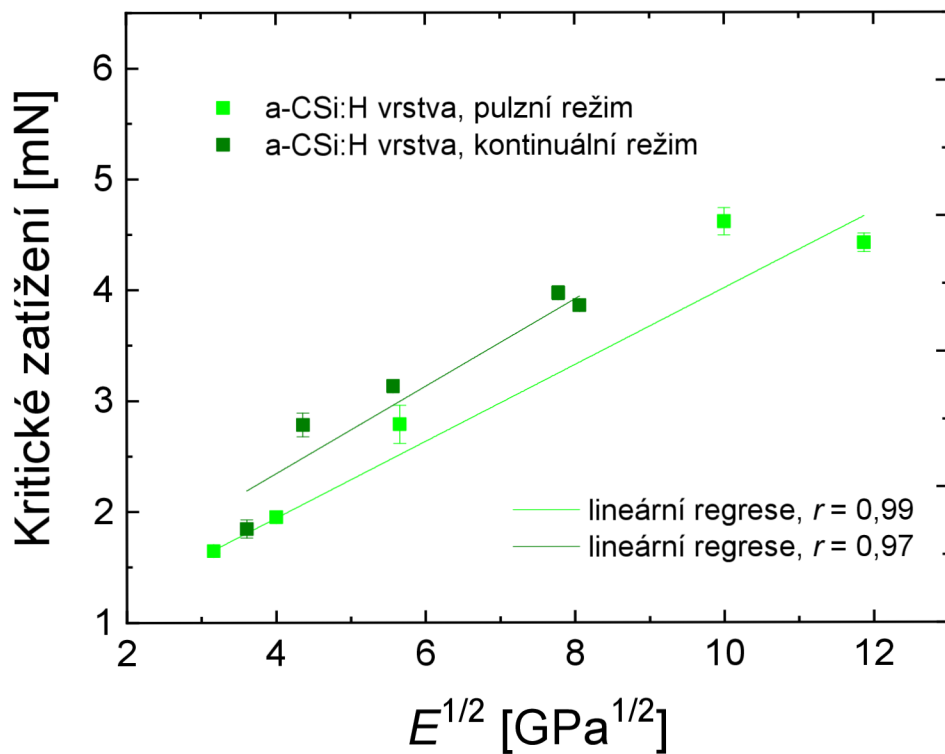
Příloha č. 7: Graf závislosti modulu pružnosti na efektivním výkonu pro a-CSi:H vrstvy ze směsí TVS/Ar připravené v pulzním režimu výboje (pro srovnání i hodnoty vrstev z čistého TVS) [155].



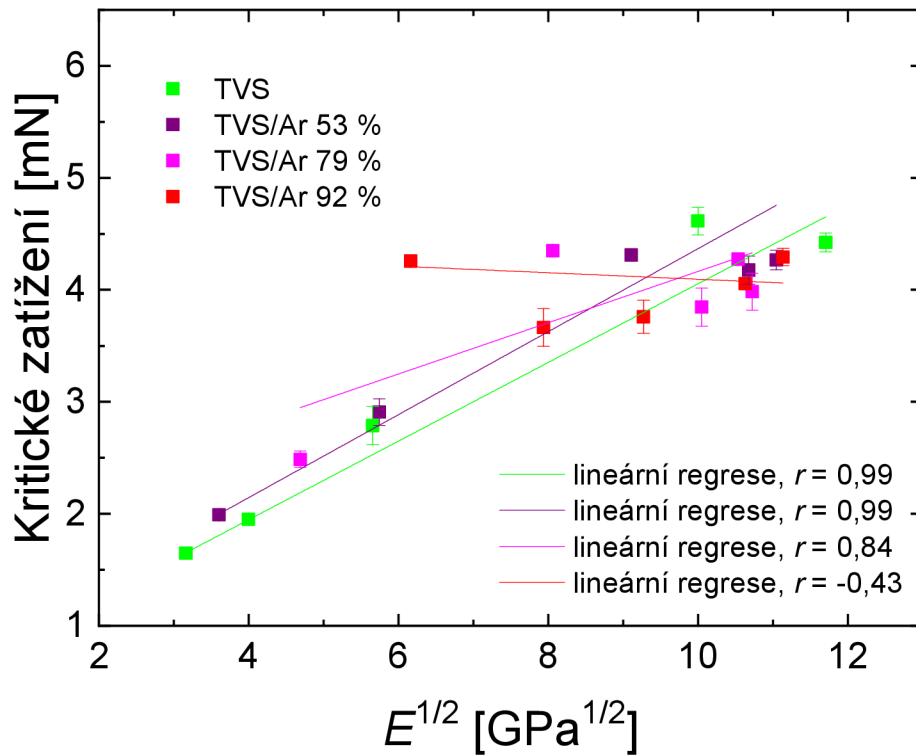
Příloha č. 8: Graf závislosti modulu pružnosti na efektivním výkonu pro a-CSiO:H vrstvy ze směsí TVS/O₂ připravené v pulzním režimu výboje (pro srovnání i hodnoty vrstev z čistého TVS) [155].



Příloha č. 9: Graf závislosti kritického normálového zatížení na odmocnině z modulu pružnosti pro a-CSi:H vrstvy z čistého TVS připravené v pulzním a kontinuálním režimu výboje.



Příloha č. 10: Graf závislosti kritického normálového zatížení na odmocnině z modulu pružnosti pro a-CSi:H vrstvy ze směsi TVS/Ar připravené v pulzním režimu výboje (pro srovnání i hodnoty vrstev z čistého TVS).



Příloha č. 11: Graf závislosti kritického normálového zatížení na odmocnině z modulu pružnosti pro a-CSiO:H vrstvy ze směsí TVS/O₂ připravené v pulzním režimu výboje (pro srovnání i hodnoty vrstev z čistého TVS).

