



Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra experimentální fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Použití tenkých vrstev v medicíně

Autor:	Matěj Bárta
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2022

Jméno a příjmení autora:	Matěj Bárta
Název práce:	Použití tenkých vrstev v medicíně
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Počet stran:	57
Jazyk:	Český
Klíčová slova:	Hybridní vrstvy, mechanické vlastnosti, scratch test, nanoindentace, tenké vrstvy, tribologické vlastnosti, ORMOSIL, ORMOCER sol-gel.

Abstrakt:

Bakalářská práce se věnuje testování mechanických a tribologických vlastností tenkých antibakteriálních vrstev pomocí specifických metod testování scratch testu a nanoindentace, které jsou specializovány na testování v mikro/nano rozměrech. Nanoindentační zkouškou byly vyhodnoceny parametry jako je tvrdost a modul pružnosti při testování lokálních mechanických vlastností povrchu vrstvy. Dále pak byly metodou 3-přejezdové vrypové zkoušky ověřovány tribologické vlastnosti, v kombinaci se snímky z konfokálního mikroskopu k získání lepšího přehledu o povrchových selháních a kritických zatížení nanosených vrstev. Pro srovnávací účely byly přidány i výsledky ze starého měření k dalšímu zjištění, zda při časovém odstupu došlo k nějaké změně ve výsledných vlastnostech. Výsledky měření se poté porovnávaly v sekci diskuze a v závěru byly vyhodnoceny vzorky s nejlepšími vlastnostmi, které by mohly mít potenciální využití například v medicínském odvětví.

Author 's first name and surname:	Matěj Bárta
Title:	Using of thin coatings in medicine
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department of Experimental Physics
Supervisor:	Mgr. Jan Tomáščík, Ph.D.
Year of presentation:	2022
Number of pages:	57
Language:	Czech
Keywords:	Hybrid coatings, mechanical properties, scratch test, nanoindentation, thin coatings, tribological properties, ORMOSIL, ORMOCER sol-gel.

Abstract:

The bachelor thesis focuses on testing the mechanical and tribological properties of thin antibacterial coatings by using scratch test and nanoindentation, specialized methods for testing in micro/nano-range. The parameters such as hardness and modulus of elasticity were evaluated by nanoindentation test during the analysis of the local mechanical properties of the coating surface. Furthermore, the tribological properties were verified by the 3-pass scratch test method, in combination with confocal microscope images to obtain a better overview of the surface damage and critical loading of the applied coatings. For comparative purposes, the results from the old measurement were also added to further determine if there were any changes in the resulting properties at a time gap. The results of the measurements were then compared in the discussion section and in the conclusion the samples with the best qualities were evaluated that could have potential applications in the medical sector, for example.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Mgr. Janu Tomáščíkovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, cenné rady, odborný dohled, trpělivost a vstřícnost při konzultacích. Mé poděkování patří též Technické univerzitě v Liberci za poskytnuté vzorky pro testování.

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

V Olomouci dne

.....

podpis

Obsah

1. Úvod	7
2. Charakterizace tenkých vrstev a jejich aplikace	8
3. Mechanické vlastnosti	9
3.1. Metody pro měření mechanických vlastností	10
4. Tribologické vlastnosti.....	11
4.1. Metody pro měření tribologických vlastností	12
5. Nanoindentace.....	13
5.1. Metoda Oliverr & Pharr.....	14
6. Scratch test	17
6.1. Selhání vrstvy při scratch testu.....	18
7. Antibakteriální vrstvy.....	20
7.1. Antibakteriální vrstvy s aktivní ochranou.....	20
7.2. Příprava metodou sol-gel.....	21
7.3. ORMOSIL.....	22
8. Experimentální část	25
8.1. Použité přístrojové vybavení	25
8.2. Příprava vzorků a jejich složení.....	26
8.3. Použité vzorky pro měření	28
9. Výsledky z nanoindentační metody.....	29
10. Výsledky vrypové zkoušky	33
10.1. Výsledky pro nově provedené měření	34
10.2. Výsledky pro provedené staré měření	42
11. Diskuze	53
12. Závěr	54
13. Seznam použitých symbolů a zkratk.....	55
14. Seznam použitých zdrojů.....	56

1. Úvod

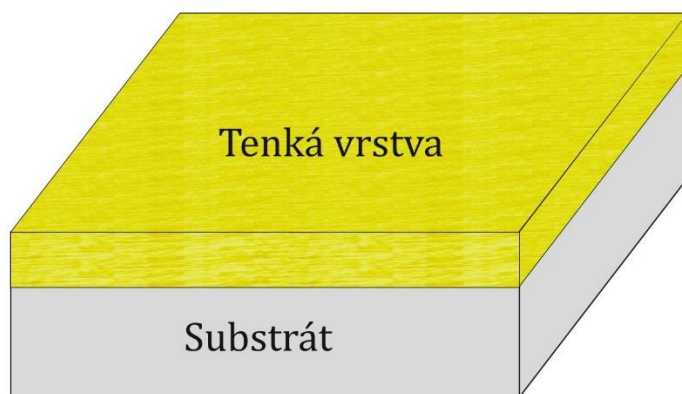
Kritickou problematikou dnešní doby jsou infekční onemocnění, která mohou způsobovat vážné zdravotní komplikace. Světová zdravotnická organizace, ale i vědecké laboratoře po celém světě hledají nové způsoby, jak proti nim účinně bojovat. Různé typy bakteriálních kmenů si po několika letech začaly vyvíjet rezistenci vůči zavedeným léčivům. Antimikrobiální a antibakteriální rezistence představují velkou hrozbu pro svět i přes jinak velké úspěchy moderní medicíny. Omezují účinnost léčby širokého spektra infekčních onemocnění, čímž následně snižují šanci na úspěšnou léčbu pacienta. Významným aspektem v boji s infekčními onemocněními je prevence. Důležitou prevencí proti šíření bakteriálních onemocnění je dodržování hygienických a lékařských předpisů pro zamezení šíření patogenů, například průběžné dezinfikování rukou nebo doužívání předepsaných léčiv (antibiotik). Jedním z příkladů patogenů, které si vyvinuly rezistenci vůči dnešním léčivům je *Escherichia coli*, která způsobuje infekční onemocnění ledvin a močových cest, nebo *Staphylococcus aureus*, vyvolávající infekci měkkých tkání, kůže nebo otevřených ran. Obě bakterie *Staphylococcus* i *Escherichia coli*, jež jsou běžnou součástí mikroflóry kůže i střev, si vyvinuly specifický způsob rezistence pomocí svých speciálních enzymů, které vyrušily účinky známých antibiotik jako je penicilin. [1, 2]

Kvůli rostoucí rezistenci bakterií vůči antibiotikům je velmi důležité hledat nové technologické možnosti, jak zamezit šíření infekčních patogenů. Aktuálně to mohou být právě antibakteriální vrstvy. Díky moderním vědním oborům jako je biomedicínské inženýrství či materiálová chemie, došlo k výraznému pokroku ve vývoji materiálů, které propůjčují antibakteriálním vrstvám mnohem lepší funkční i mechanické vlastnosti v boji proti patogenům. Vrstvy musí být z hlediska mechanických vlastností kompatibilní s daným prostředím s výbornou přilnavostí (adhezí k substrátu). Právě mechanické a tribologické vlastnosti tenkých vrstev jsou důležité funkcí vrstev v praxi, jelikož určují, jak se vrstva bude chovat při působení vnějších sil. Testováním daných vlastností lépe rozpoznáme chování těchto vrstev a získáme tak pro jejich vylepšení a aplikaci. [1-3]

2. Charakterizace tenkých vrstev a jejich aplikace

Tenké vrstvy lze charakterizovat jako materiály o tloušťce od desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů, které se používají k povrchovým úpravám substrátu a zlepšení jeho funkčních vlastností. Jako substrát lze využít jakýkoliv pevný povrch, kovový, či skleněný, na který je nanesena tenká vrstva. Tenké vrstvy jsou nanášeny různými technikami, například depozičními metodami (PVD, CVD, laserová ablace). Při použití nanášecích metod dochází k různým chemickým reakcím, které vedou k vytvoření specifické mikrostruktury u tenkých vrstev. Chemické reakce jsou ovlivněny různými faktory jako je teplota substrátu, tlak, rychlost nanášení, a další. [4-7]

Tenké vrstvy nalezly celou škálu aplikací v průmyslovém odvětví. Mají široké uplatnění v mikroelektronice, optice jako antireflexní vrstvy, nebo energetice. Mohou sloužit také jako ochranné vrstvy proti opotřebení nebo korozi. V této práci budou diskutovány antibakteriální vrstvy, které se díky svým vlastnostem čím dál častěji využívají v boji proti nebezpečným patogenům. U všech těchto druhů vrstev jsou mimo jejich biologické aktivity důležité také vlastnosti, zajišťující jejich funkčnost. Příkladem jsou fyzikální, chemické, optické, elektrické, mechanické, nebo tribologické vlastnosti. Předmětem této práce bude především výzkum mechanických a tribologických vlastností. Tyto vlastnosti charakterizují chování vrstvy jak vůči substrátu, na kterém je nanesená, tak i vůči vnějšímu okolí. [4, 7, 8]



Obr. 1: Systém tenká vrstva-substrát

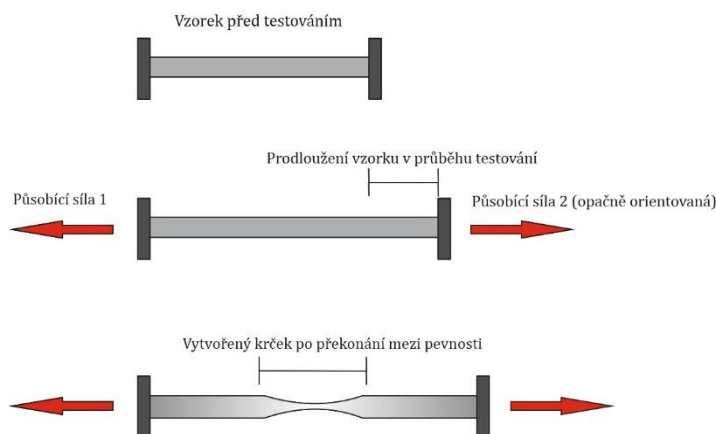
3. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti tenkých vrstev jsou odlišné u objemnějších materiálů, a to jednak díky mikrostruktuře, a taktéž kvůli zvyšujícímu se poměru mezi povrchem a objemem. U tenkých vrstev dochází ke zvyšování poměru počtu atomů na povrchu vrstvy vůči atomům v jejím objemu, kvůli tomu se vliv povrchu na mechanické vlastnosti zvyšuje a do popředí se dostávají povrchové stavy oproti vnitřním stavům. Jedním z důležitých faktorů, které ovlivňují mechanické vlastnosti je volba substrátu, který má zásadní vliv na konečné vlastnosti. Lze si rozdělit dvě situace, jak pohlížet na studium mechanických vlastností, a to na situaci kdy se zkoumají vlastnosti samotné vrstvy, anebo se studují vlastnosti vrstvy a substrátu jako jeden zkoumaný systém. Jako základní parametry mechanických vlastností se berou *tvrdost* a *adhezně-kohezní* vlastnosti, které nejlépe charakterizují zkoumaný systém *vrstva-substrát* [6, 9, 10].

Adhezně-kohezní vlastnosti jsou jedním z nejdůležitějších parametrů pro systém *vrstva-substrát*, kde *adheze* je definovaná jako přilnavost vrstvy a *koheze* je soudržnost vrstvy samotné. Pro správné fungování systému *vrstva-substrát* musí docházet mezi vrstvou a substrátem k dobrému adhezivnímu spojení, kde působí vazebné síly (Van der Waalsovy, chemické nebo elektrostatické) a adhezivní síly, které se definují jako přitažlivé síly vznikající při kontaktu dvou materiálů. Adhezi vrstvy ovlivňuje řada faktorů, které způsobují oddělení vrstvy od substrátu. Jeden z faktorů, který může způsobit odtržení vrstvy od substrátu či tvorbu poruch je tvořící se napětí mezi nimi. Výsledné napětí vznikající v systému je ovlivněno řadou vnějších faktorů jako je teplota, tepelná roztažnost materiálu nebo chybné nanesení vrstvy. Pro zkoumání adhezně-kohezních vlastností, lze například použít metodu nanoindentace nebo scratch test. Dalším parametrem je *tvrdost* a je definována jako odolnost materiálu vůči elastické anebo elasticko-plastické deformaci a závisí na řadě vlastností. Dalším parametrem je Youngův modul pružnosti E , který je definovaný poměrem mezi napětím a deformací [6, 9-12].

3.1. Metody pro měření mechanických vlastností

Existuje mnoho technik a metod pro měření mechanických vlastností, které byly vytvořeny pro objemnější materiály. Pro potřeby měření tenkých vrstev se tyto metody modifikovaly, aby splňovaly kompatibilitu s parametry testovanému vzorku. Jedním z příkladů je *tahová zkouška*, která se realizuje dvěma variantami měření, a to měření jednoosou nebo dvouosou tahovou zkouškou. Při tahové zkoušce je zkoumaný vzorek vystaven zvyšující se síle (napětí), při které dochází k prodloužení vzorku. Zkouška se vyhodnocuje pomocí tahové křivky *síla-deformace*. K vlastnostem, které můžeme vyhodnotit pomocí tahové zkoušky patří Youngův modul pružnosti, mez kluzu nebo mez pevnosti (v tahu). Metoda byla modifikována pro tenké vrstvy, kdy se testovaná vrstva oddělí od substrátu pomocí speciálních rozpouštědel, a vytvaruje se pro následné měření. Výsledná metoda se provádí na mikro-tahových přístrojích, kde se využívá i mikroskopických metod pro následné vyhodnocení. Další metodou, kde se měří mechanické vlastnosti je *zkouška tvrdosti*, která byla také modifikovaná z původních metod měření tvrdosti objemnějších materiálů, až k metodě testování tenkých vrstev nazývá se nanoindentace. Princip metody spočívá ve vnikání hrotu do materiálu (viz. kapitola 5). [10]



Obr. 2: Testovaný materiál v průběhu tahové zkoušky

4. Tribologické vlastnosti

Tribologie je věda zabývající se studiem systému dvou na sebe působících těles. Za systém jako takový lze brát hrot, nečistoty nebo jakýkoliv materiál, který je v interakci se zkoumanou vrstvou na substrátu. Základními pojmy, které souvisí se studiem tribologie nanosených vrstev, jsou tření a opotřebení vrstvy. Studium tribologického chování lze rozdělit podle využití tribologických kontaktních procesů, které je možné dále dělit na makromechanické, mikromechanické a tribochemické mechanismy. Nejvíce jsou zastoupeny makromechanické mechanismy, které jsou důležité kvůli zkoumaným parametrům, jako je tvrdost vrstvy a substrátu, tloušťka vrstvy, drsnost a nečistoty, vznikající při styku. [13, 14]

Jedním z významných pojmů při studiu tribologie vrstev je tření, definované jako odporová síla působící při styku dvou pohybujících se těles. Může mít žádoucí účinek jako síla působící u automobilových brzd, nebo může hrát i zápornou roli při zpomalování či zastavování pohybu vzájemně interagujících strojních součástí. To vede k nežádoucím účinkům jako zvýšení teploty a opotřebení styčných ploch. Dle přítomnosti přidané složky mezi třecími plochami lze tření rozdělit na:

- tření suché,
- tření s tuhým mazivem,
- tření s plastickým či kapalným mazivem,
- tření s mezivrstvou plynu. [14]

Dalším pojmem souvisejícím s tribologickými vlastnostmi je opotřebení. K opotřebení dochází díky úbytku materiálu z tělesa, jež je zapříčiněn pohybem těles při vzájemném styku, které na sebe silově působí díky nerovnostem na povrchu těles. K tomu může navíc přispívat další médium mezi oběma tělesy, které ještě zvýší výsledné opotřebení. Příkladem takového média může být písek, nečistoty nebo kusy uvolněné z povrchu těles. [14]

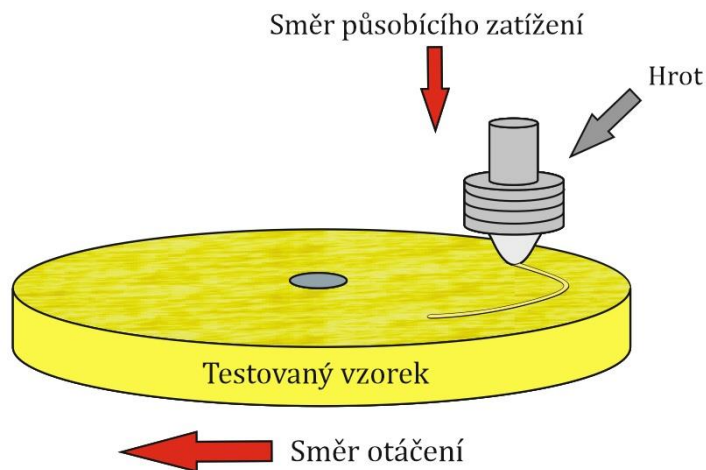
Rozlišujeme šest základních druhů opotřebení, které se rozdělují díky svým specifickým mechanismům:

- adhezivní opotřebení (dochází k částečnému přenosu odtrženého materiálu mezi 2 přiloženými tělesy),
- abrazivní opotřebení (dochází k narušování povrchu měkčího tělesa pomocí tvrdšího),
- erozivní opotřebení (narušování povrchu pomocí dopadajících částic plynu či kapaliny),
- kavitační opotřebení (namáhání povrchu tělesa pomocí nízkotlakých kavitačních bublin),

- únavové opotřebenění (způsobené pomocí opakovaného namáhání),
- vibrační opotřebenění (opotřebenění vyvolané pomocí vibrací). [14]

4.1. Metody pro měření tribologických vlastností

Metody měření tribologických vlastností se rozdělují podle toho, jakým způsobem pohybujeme s měřeným vzorkem vůči interakčnímu hrotu nebo povrchu. Jako interakční hrot se využívá např. diamantový hrot nebo kuličky z keramiky či tvrdokovu, přičemž jejich volba závisí na tvrdosti a odolnosti vzorku. Při průběhu testů dochází mezi vzorkem a hrotem k opotřebenění vlivem růstu tření. Výsledkem měření je součinitel smykového tření spolu s informací o adhezivně-kohezním chování systému pro výsledné zhodnocení vlastností zkoumaného vzorku. Jednou z nejpoužívanějších metod pro měření tribologických vlastností nanesených tenkých vrstev je metoda Pin-on-disk. Příslušná metoda se využívá i na zkoumání odolnosti povrchu proti kontaktním mechanismům. Princip je založen na tažení hrotu se specifickou geometrií, kterým pomocí námi nastavené zatěžovací síly budeme působit na zkoumaný vzorek v určité vzdálenosti od středu. Po přiložení hrotu zahájíme otáčení se vzorkem, následně se na povrchu začne vytvářet dráha o určité hloubce, kterou začneme zkoumat. Pro měření tribologických vlastností se využívají i další metody, například scratch test s využitím frikční sondy. [14, 15]

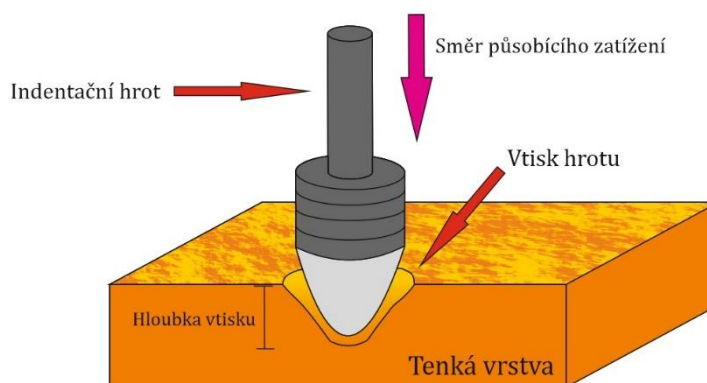


Obr. 3: Schéma metody pin-on-disk

5. Nanoindentace

S vývojem moderní mikroelektroniky došlo k pokroku v přístrojové měřící technice, která měří sílu při vtisku a je schopna testovat mechanické vlastnosti materiálů bez nutného zobrazení testovaného materiálu, a to v mikro až nano měřítku. Takové schopnosti jsou zásadní pro praktická měření tenkých vrstev či nanostruktur. Kvůli častému využití systému tenkých vrstev, u kterých se velikosti pohybují až do řádů nanometrů, se tak vytvořila specifická vtisková zkouška, a to nanoindentace. Právě nanoindentace neboli instrumentovaná vtisková zkouška se stala nejčastěji využívanou indentační metodou pro charakterizaci mechanických vlastností u tenko-vrstevnatých struktur. Starší indentační metody byly zaměřené pouze na měření tvrdosti H , ale s vývojem metody došlo k pokroku v měření mechanických vlastností a rozšíření o další naměřené fyzikální veličiny, například o modul pružnosti E . [16]

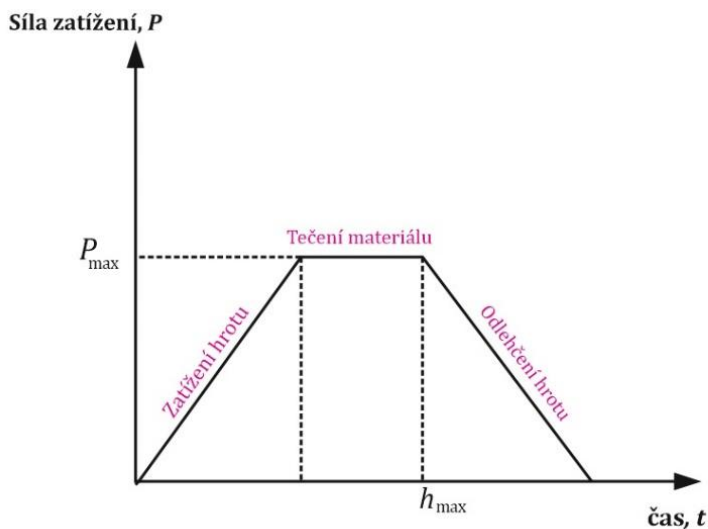
Podle typu a morfologie vzorku je důležité si správně zvolit typ hrotu pro měření indentační metodou. Každý indentační hrot má specifickou geometrii, která má využití pro testování různých materiálů a povrchů, příkladem je Berkovichův, Vickersův, Knoopův či Rockwellův. Indentační hrot vyvolává plastickou deformaci v testovaném vzorku, po které zůstává reziduální vtisk ve tvaru použitého hrotu. Plochu vtisku lze přesně změřit pomocí mikroskopických technik, jako je elektronová mikroskopie, která je však časově i finančně nákladná, proto se pro vyhodnocení plochy začalo využívat výpočetní technik spolu se znalostí přesné geometrie hrotu. Pro vyhodnocení indentačních zkoušek pomocí analýzy vtisku hrotu byly vytvořené metody, jako je například starší metoda vytvořená Doernerem a Nixem, nebo metoda založená Oliverem a Pharrm, kde průběh indentačního cyklu lze vidět na obr. 6, a která je blíže popsána v následující části. [17]



Obr. 4: Testovaný materiál v průběhu tahové zkoušky

5.1. Metoda Oliverr & Pharr

Tato metoda byla vyvinuta za účelem získání hodnot tvrdosti a modulu pružnosti testovaného materiálu analýzou indentační křivky, která je v rámci jednoho cyklu měření rozdělena na fáze: zatěžování, držení na maximální zátěži a opětovné odlehčení indentačního hrotu. Původní využití metody bylo definováno pro geometricky souměrné indentační hroty, jako je Berkovičův indentační hrot, ale lze použít i jiné indentační hroty, jako je Vickersův hrot nebo Rockwell. [18]



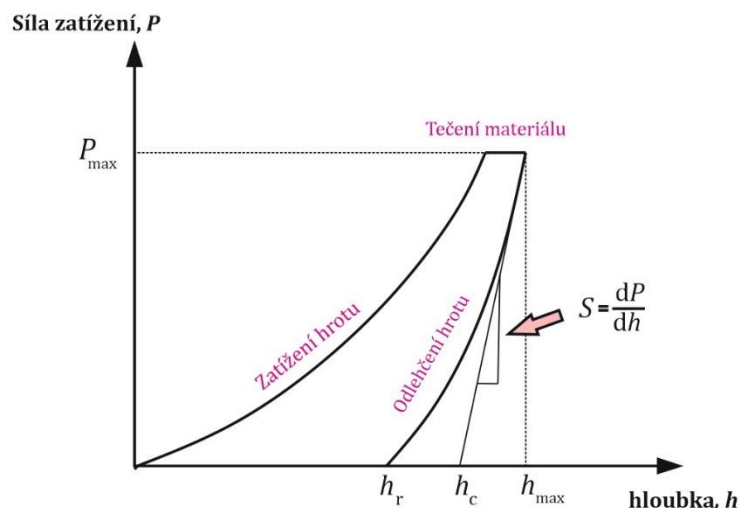
Obr. 5: Časový diagram indentační zkoušky

Z analýzy indentační křivky na obr. 6 jsou vidět důležité parametry, jako je parametr P_{\max} , který označujeme jako maximální zatížení, které působí na indentační hrot a h_{\max} , který označuje maximální hloubku vtisku hrotu. Dalším parametrem je kontaktní tuhost S materiálu při odlehčování hrotu, nebo h_r jako konečná hloubka vtisku po úplném vynětí hrotu z materiálu. Odlehčovací část křivky, která je dle předpokladu plně elastická, lze vyjádřit pomocí mocninné funkce

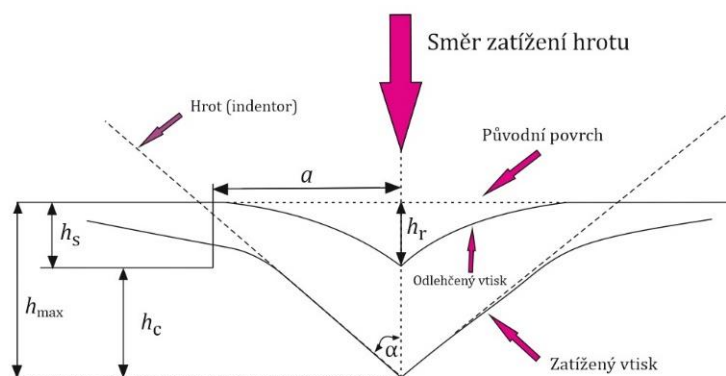
$$P = \beta(h - h_r)^m, \quad (1)$$

kde β a m jsou konstanty a h je okamžitá hloubka vtisku. Analýza všech těchto dat a parametrů se využije pro zjištění tvrdosti H a modulu pružnosti E (redukovaný). Z křivky lze vyčíst, že dochází k plastickým i elastickým deformacím materiálů. Ideálním materiálem pro měření indentace jsou takové materiály, u kterých nebude elastická deformace převažovat nad tou plastickou. Na obr. 6 lze vidět průběh jednoho cyklu měření, a to ve formě časového diagramu, který lze rozdělit na tři fáze, kdy v první fázi dochází k zatěžování hrotu až do maximální hodnoty zatížení. V závěrečné fázi je odlehčován hrot, kdy dochází

k snižování zatěžování až na nulovou hodnotu. Mezi ně se vkládá mezifáze při maximální zátěži, určená pro tečení materiálu neboli tzv. creep. Tento úsek indentační křivky umožní jednak vyhodnotit creep, jako další hodnotnou materiálovou charakteristiku, ale je také nezbytný pro odstranění časově závislých kvaziplastických jevů z následné odlehčovací fáze. V opačném případě by se vliv creepu na odlehčovací část projevil „efektem luku neboli bowing“ a odlehčovací část by byla jen obtížně nebo zcela nevyhodnotitelná metodou Oliver & Pharr. [17-19]



Obr. 6: Indentační křivka zatížení-odlehčení hrotu



Obr. 7: Schéma vtisku při zatěžování a odlehčování indentačního hrotu

Pro přesné měření H a E vycházíme z obr. 7, kde je znázorněné schéma vtisku po celém průběhu cyklu měření při využití Berkovičova indentačního hrotu, který lze modelovat jako kuželový hrot, s polovičním úhlem sklonu hrotu α . Dochází i ke dvěma situacím během indentačního cyklu. K hromadění nebo úbytku materiálu, kdy je kontaktní hloubka vtisku h_c vyšší nebo nižší než maximální výška h_{max} neboli jev pile-

up. Opačný jev se nazývá *sink-in*, kdy dochází k stahování kontaktní plochy směrem do materiálu a výška kontaktní plochy vtisku h_c nepřevyšuje maximální hloubka vtisku h_{\max} . Pro správné vyhodnocení metody se počítá s jevem *sink-in*, kdy dochází k zanedbatelnému rozšíření vtisku, takže na zbytek do celkové výšky platí vztah

$$h_s = \epsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2)$$

kde ϵ je konstanta závislá na geometrii indentačního hrotu. Dále máme vztah pro kontaktní hloubku h_c , která je definovaná vztahem

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (3)$$

kde z kontaktní hloubky můžeme určit tvarovou funkci $A(h_c)$, z které určíme výslednou tvrdost ve vztahu

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

Modul pružnosti lze vypočítat z tvaru odlehčovací části indentační křivky a naměřené tuhosti prostřednictvím vztahu

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A(h_c)}, \quad (5)$$

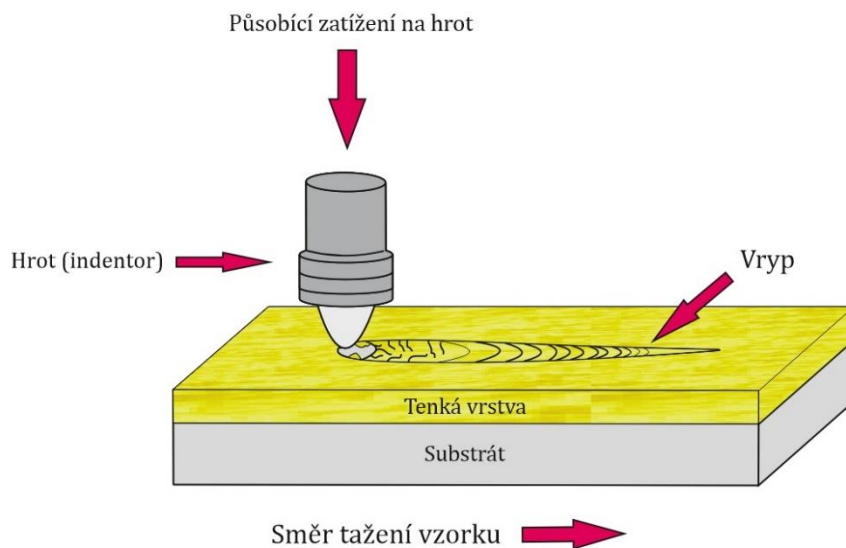
kde E_r je redukovaný modul a je definovaný vztahem

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (6)$$

kde E a ν jsou Youngův modul pružnosti a Poissonův poměr zkoumaného vzorku. Členy E_i a ν_i jsou Youngův modul pružnosti a Poissonův poměr pro použitý indentační hrot, kdy výsledná rovnice je ovlivněna použitým hrotem z tvrdého materiálu (nejčastěji diamantový hrot) na měkčích vzorcích, kde se může zanedbat zlomek příslušející použitému hrotu. V rovnici pro redukovaný modul pružnosti poté zůstane pouze zlomek příslušející zkoumanému vzorku, ale může dojít i k odlišné situaci, kdy se použije na testování jiný typ indentačního hrotu z méně tvrdého materiálu na výrazně tvrdší zkoumaný vzorek, a tím pádem se výsledná rovnice (6) zanechá v původním tvaru. [17, 18]

6. Scratch test

Scratch test neboli vrypová zkouška je měřící metoda využívaná pro měření adhezně-kohezních vlastností, ale i dalších materiálových vlastností na systému *vrstva-substrát*. Metoda je založená na principu tažení hrotu (indentoru) po povrchu testovaného vzorku (vrstvy). Pro vyhodnocení lze využít následné analýzy vzniklého otisku (vrypu) po ukončení měření, nebo lze vyhodnotit záznam okamžité polohy hrotu neboli změnu hloubky vrypu. Pro lepší zhodnocení výsledků v kombinaci s předchozími dvěma analýzami, se využívá záznamu z akustické emise. Nejčastěji využívaným hrotem je Rockwellův indentor s kuželovou geometrií. Na hrot působí zatěžovací síla, která se zvyšuje postupně (lineárně) nebo skokově. Hrot odezvou na působící zatížení vyvolává na vrstvě plastické, ale i elastické deformace, které pak způsobují výsledné poškození vrstvy. Hodnota zatížení, u které dochází k prvotnímu kritickému bodu selhání vrstvy, se nazývá kritické zatížení L_c , při kterém dochází k selhání adhezních sil vrstvy, a může dojít až k delaminaci vrstvy ze substrátu. Velikost kritického zatížení, ale i celkové ovlivnění vrypové zkoušky je závislé na různých parametrech, které lze dále rozdělit na vnitřní a vnější. Vnitřní parametry, které mohou ovlivnit měření a výslednou hodnotu kritického zatížení, jsou rychlost tažení hrotu po povrchu vrstvy, poloměr hrotu nebo testovací podmínky (vlhkost, teplota). Další skupinou jsou vnější parametry, do kterých spadají vlastnosti substrátu a vrstvy (tvrdost, houževnatost, modul pružnosti, ...), ale také například drsnost povrchu vrstvy. [17, 20-22]

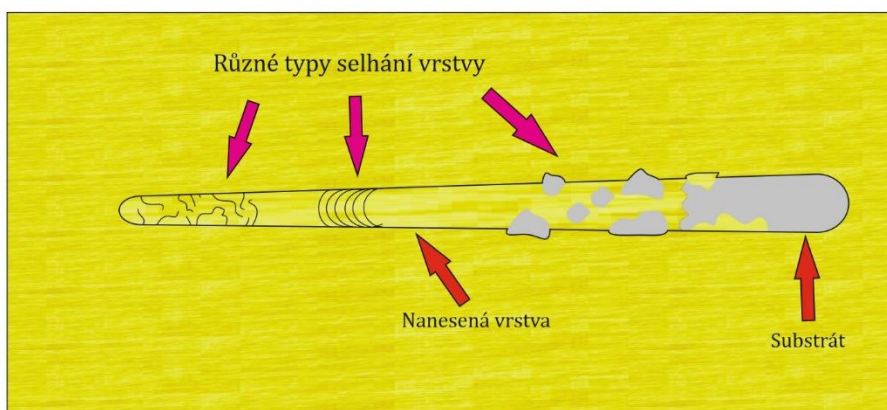


Obr. 8: Schéma vrypové zkoušky

Pro vyhodnocení scratch testu se využívá záznamu změny hloubky vrypu se zvyšujícím se zatížením za určitý časový interval, kde lze pozorovat změny na povrchu měřené vrstvy, jako je utržení vzorku či prohlubně vznikem prasklin, ale i nerovnosti na povrchu vrstvy. Různé druhy vrstev mají různou výslednou topografii vytvořeného vrypu, protože každá vrstva má různé vlastnosti, jako jsou drsnost, tvrdost či houževnatost vrstvy. Z toho vychází, že výsledné vrypy mohou mít různé typy porušení vrstvy. [17]

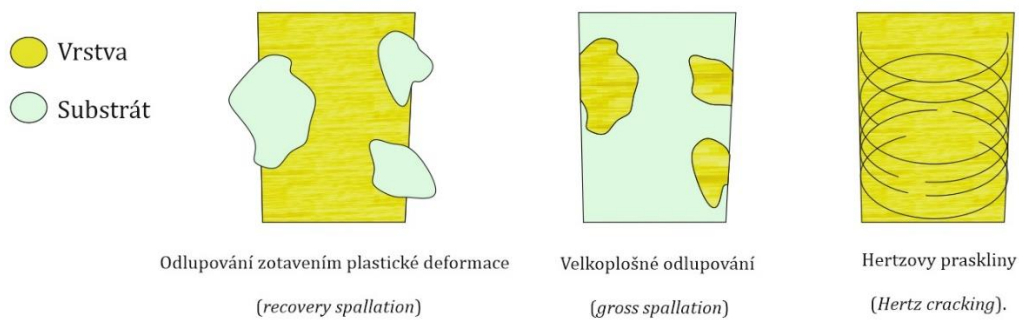
6.1. Selhání vrstvy při scratch testu

Při průběhu vrypové zkoušky, kdy hrot je v kontaktu s povrchem vrstvy, dochází za určitých hodnot zatížení na povrchu vrstvy k vytvoření různých typů selhání. Defekty a poruchy vzniklé na povrchu vrstvy jsou závislé na různých parametrech a vlastnostech, jako jsou adhezně-kohezní vlastnosti, tvrdost vrstvy a substrátu, jakosti či drsnosti povrchu vrstvy atd.. Proto se využívají na výslednou analýzu testovaných vzorků mikroskopické metody, které pomůžou následně zkoumat konečný vryp a vzniklé typy selhání vrstvy. S ohledem na mechanické vlastnosti měřeného systému vrstva-substrát si lze rozlišit dvě skupiny selhání, a to *křehké* nebo *postupně tvárné selhání*. V praxi se lze setkat například s *křehkými* selháními u tvrdých vrstev na libovolném substrátu, které díky výraznému selhání může vykazovat odhalení substrátu za hranici vrypu. Křehké typy lze dát do souvislosti vyšší tvrdostí a se slabší adhezí vrstvy k substrátu, vlivem čehož dochází ke štěpení materiálu, až k odlupování celé vrstvy. Příkladem *křehkých* selhání je hrubé nebo též velkoplošné odlupování (*gross spallation*), které je způsobeno špatnou adhezí a vzniká na pomezí vrstva-substrát, dále odlupování zotavením plastické deformace (*recovery spallation*) nebo Hertzovy praskliny (*Hertz cracking*). [17, 23]



Obr. 9: Schéma vytvořeného vrypu

Houževnaté typy selhání mohou být v určitých aspektech podobné křehkým selháním, ale nedochází při nich k selháním na větší ploše. Poškození vrstvy je omezeno pouze na oblast vrypu. Celkově dochází k menším porušením než u *křehkých* typů selhání. Vlivem kompresního napětí před pohybujícím se hrotem může docházet k omezenému odlupování vrstvy, ale i k vrásnění či popraskání vrstvy. Všechny tyto selhání mohou být zapříčiněny hromaděním materiálu před hrotem a okolo vrypu nebo tvarem povrchu vrstvy. [17, 23]

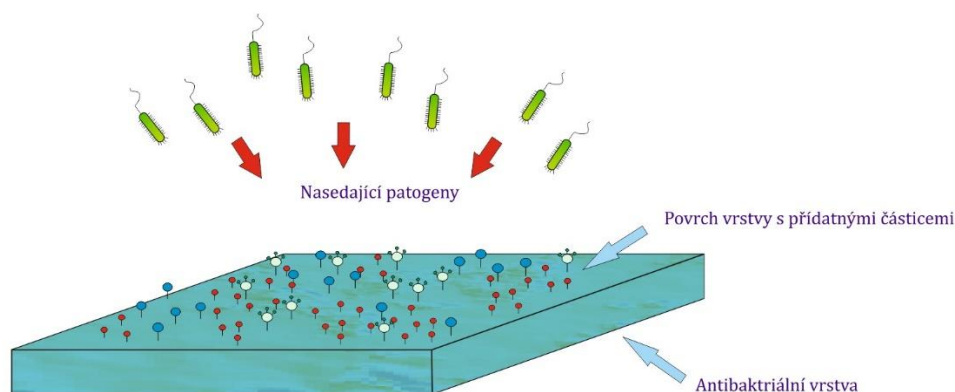


Obr. 10: Typy selhání vrstvy

Scratch test je vhodná měřicí metoda pro měření adhezně-kohezních vlastností materiálu. Při měření pomocí této metody bude docházet i k jiným typům selhání než ty, které mají jenom adhezní charakter. Příkladem takového typu je selhání soudržnosti vrstvy, které má kohezní charakter kvůli poškozením ve struktuře samotné vrstvy. [17, 24, 25]

7. Antibakteriální vrstvy

Dnešní technologický pokrok na poli biomedicínského a materiálového výzkumu přinesl řadu nových přístupů a řešení, pomáhající v boji proti mnoha typům nebezpečných patogenů. Takovým řešením jsou antibakteriální vrstvy, používané v boji proti zvyšující se rezistenci patogenů a neúčinnosti zavedených antibiotik. Vývoj antibakteriálních vrstev probíhá už řadu let a vznikají nové druhy funkčních vrstev s různými vlastnostmi. Antibakteriální vrstvy se dají rozdělit na dvě kategorie podle způsobu, jak bojují s patogeny. První jsou vrstvy s *pasivním* přístupem, kdy se vrstva snaží zabránit fyzické přilnavosti patogenu na povrchu vrstvy. Tento způsob ochrany před patogeny lze využít pro nanášení na medicínské nástroje a pomůcky. Dalším typem antibakteriálních vrstev jsou vrstvy s *aktivní* ochranou před patogeny (Obr. 12). Pro zlepšení účinnosti těchto vrstev se hledá způsob využití kombinace obou způsobů ochrany před patogeny, jak *aktivní*, tak i *pasivní*. [2, 8]

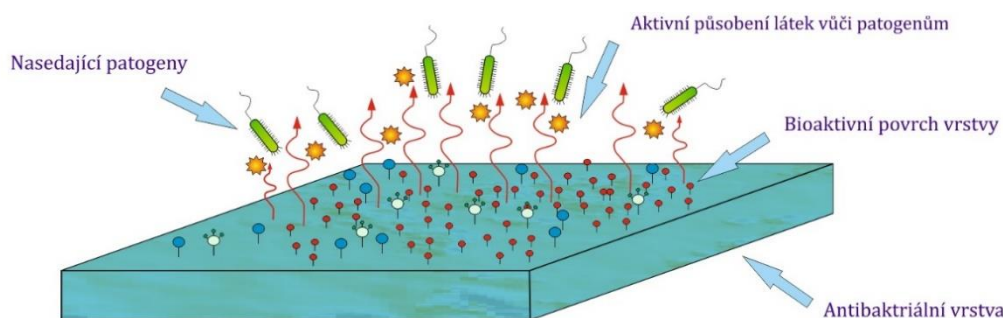


Obr. 11: Antibakteriální vrstva

7.1. Antibakteriální vrstvy s aktivní ochranou.

Vrstvy s aktivní ochranou fungují na principu aktivního boje s patogeny, kdy využívají bioaktivní látky, které způsobí usmrcení bakterií, usedajících na povrchu vrstvy. Následkem toho dochází k vytvoření kolonií mrtvých bakterií, které však také mohou způsobovat závažné problémy, jako například snížení účinnosti bioaktivních látek na povrchu vrstvy. Existuje mnoho dalších vylepšených způsobů aktivní ochrany vrstev, které byly modifikovány tak, aby zabránily vzniku nežádoucích účinků. Příkladem mohou být vrstvy na bázi usmrcení a následného uvolnění mrtvých bakterií z povrchu, nebo vrstvy s ochranou proti bakteriální adhezi. Princip aktivní ochrany vrstev spočívá v nanesení antibakteriálních látek na povrch vrstvy, kdy látky jsou částečně navázány na povrchu. V důsledku slabšího navázání se začnou uvolňovat z povrchu, a působí na usdlé patogeny. Tento způsob ochrany se vyvinul s postupujícím

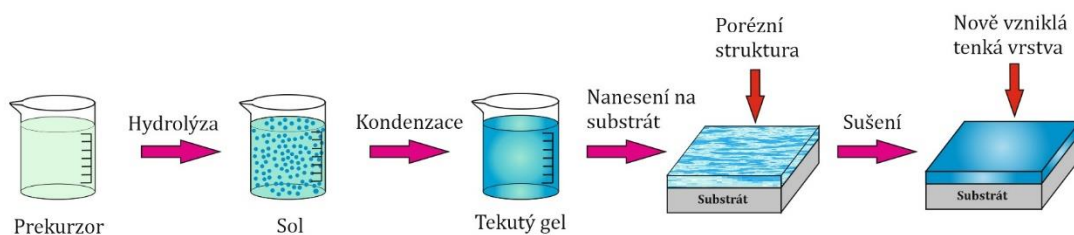
technologickým pokrokem, kdy se nanáší antibakteriální látky, které vytváří více vrstvenou strukturu na povrchu za pomoci speciálních nosičů, jako je kyselina hyaluronová nebo polyuretan. [2, 8, 26]



Obr. 12: Antibakteriální vrstva s aktivní ochranou

7.2. Příprava metodou sol-gel

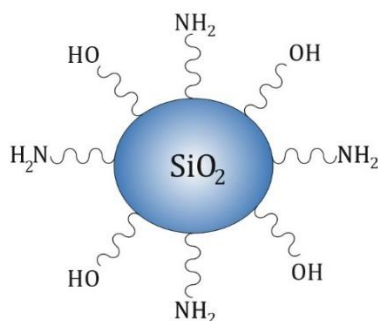
Antibakteriální vrstvy lze připravovat pomocí různých technik a metod. Jedna z možných specifických metod, která slouží pro výrobu hybridních materiálů, jakými antibakteriální vrstvy jsou, je metoda *sol-gel*, kde *sol* je tekutý koloidní roztok s homogenními dispergovanými částicemi a *gel* je pevná elastická látka v různých formách a s různou strukturou. Hybridní materiály, které jsou produktem této metody, mají oproti klasickým organickým a anorganickým materiálům výhodu, že dávají lepší vlastnosti výsledným produktům. Princip této metody spočívá ve vytvoření homogenního roztoku na bázi solu, a následnými chemickými reakcemi (hydrolyza, kondenzace) a vytvrzováním nebo sušením lze získat konečný produkt ve formě gelu či tenké vrstvy. Pro homogenní roztoky se využívají prekurzory kovů, (křemík, hliník, titan ...) ze kterých lze vytvářet anorganické nebo organické hybridní materiály, taktéž lze využít speciálně modifikované organické látky pro výrobu organicky modifikovaných křemičitých silikátů (ORMOSIL) nebo modifikovaných keramik (ORMOCER). Jedna z dalších výhod metody je, že lze navázat do struktury specifické nanočástice (zlato, stříbro, měď, ...), které se navazují na konkrétní vazbu a propůjčují výslednému produktu nové vlastnosti. Těmto materiálům říkáme *nanokompozity*. [3, 27]



Obr. 13: Schéma metody sol-gel

7.3. ORMOSIL/ORMOCER

ORMOSIL (nebo také ORMOCER) je organicko-anorganický modifikovaný silikát, který se podobá běžnému sklu s velkým množstvím aplikací v různých odvětví průmyslu. Příkladem je elektronika, medicínská oblast nebo optika. Pro výrobu se využívá speciálních výchozích sloučenin neboli prekurzorů, které jsou na bázi křemičitých alkoksidů jako například TMSPM nebo TEOS. Pro vytvoření modifikovaného silikátu musí projít prekurzory hydrolyzou, kondenzací, disperzí přes různé formy od silanolů, siloxanů, až po konečný produkt ve formě porézní struktury, která se podobá gelu, kdy porézní strukturu lze zredukovat pomocí sušení. Jedním z využití ORMOSILu je kombinace s částicemi kovů vázanými do organické struktury, což lze využít pro následné aplikace. Příkladem využití ORMOSILu jsou antibakteriální vrstvy nanesené na povrchu nátěru místností, s využitím částic aktivního stříbra Ag^+ , právě kvůli jejich antimikrobiálním vlastnostem, stabilitě či odolnosti vůči vlivům teploty. Ale můžeme najít i jiné využití v průmyslu, kde ORMOSIL našel uplatnění v optických aplikacích, kde slouží vytvrzování optických čoček u brýlí za pomoci polysiloxanů, které zlepšují výsledné tribologické vlastnosti. [28-30]



Obr. 14: Molekula ORMOSIL

ORMOSIL vrstvy byly v minulosti testovány z hlediska mechanických a tribologických vlastností. Vědecké týmy se snažily dojít ke shodným výsledkům, které by jim pomohly v kvalitativním hodnocení vlastností zkoumaných vrstev. Pro měření se využívalo rozdílných testovacích metod a postupů v přípravě vrstev.

Salazar-Hernández et al. [31], testovali ORMOSIL vrstvy s antikorozními účinky, které vykazují dobré mechanické vlastnosti díky příměsi PDMS. Pro měření byly připraveny tři vzorky s příměsí PDMS (TEOS/PDMS-methyl, TEOS/PDMS-fenyl, TEOS/PDMS-amino) a jeden hliníkový vzorek bez nanesené vrstvy, který byl určen pouze pro srovnávací účely. Vzorky byly před testováním specificky syntetizovány a připravovány, kdy katalyzátor (TEOS) byl smíchán s PDMS při teplotě 60 °C po dobu 30 min. Došlo k vytvoření homogenní směsi (solu), a po dobu 2-3 týdnů byly vzorky sušeny. Výsledná vrstva byla nanášena na upravený (leštěný) povrch hliníového substrátu (Al-6061). Charakterizace vrstvy ORMOSILu byla provedena pomocí spektroskopických metod. Pro testování mechanických vlastností byla využita metoda *pull of* neboli metoda odtržení, kdy se testují adhezní vlastnosti vrstvy a zkouška tvrdosti podle Brinella, kdy se měří tvrdost zkoumaného vzorku. Z výsledků měření a analýzy vzorků s antikorozní vrstvou a bez ní (pouze hliníkový vzorek), bylo pozorováno 19-21 % zvýšení tvrdosti u nanesených vrstev s antikorozní vrstvou, oproti hliníkovému vzorku. Výsledná tahová síla se zvýšila u antikorozních vrstev, což se projevilo v lepším adhezním chování vrstvy.

Mackenzie, Huang et al. [32], testovali mechanické vlastnosti ORMOSIL vrstev s organickým prekurzorem ve formě PDMS a anorganickým prekurzorem TEOS. Byly připraveny dvě směsi, jedna s TEOS a PDMS a příměsí 40 % isopropanolu, druhá směs s vodou a HCl, s rovnovážně zastoupeným isopropanolem. Tvrdost vzorku se měřila podle Vickerse, kde vzorky ORMOSILu vykazovaly větší tvrdost než plastové vzorky. Z celkových výsledků měření vyplývá, že mechanické vlastnosti závisí na příměsí PDMS, kde vzorky s vyšším obsahem PDMS měly menší hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti. Ale s obsahem PDMS vyšším než 35 %, dochází k převládání elastického chování, a taktéž dochází ke zvýšení tepelné odolnosti ORMOSILů, což by mohlo mít slibné aplikace v průmyslu.

U vrstev využívající se k optickým aplikacím je důležité zlepšit odolnost vrstvy vůči vnějším vlivům, které by způsobily poškození vedoucí ke ztrátě optických vlastností. Proto došlo k vývoji vrstev na bázi ORMOSIL (tetraethoxylany, koloidní částice z oxidu křemičitého), které mají zlepšit výslednou odolnost materiálu. Etienne, Denape et al. [30], testovali vzorky ORMOSILu, které byly nanášeny na plastový substrát s dobrými optickými vlastnostmi, který byl připravován nízkoteplotní polymerací. Měření tření a opotřebení vrstvy bylo provedeno pomocí metody pin-on-disk na vrstvách s různým obsahem oxidu křemičitého a substrátu, kde stopa po tažení hrotu na povrchu byla 800 μm, a bylo provedeno 5 otočných tažení. Po dokončení měření vznikl ve stopě po tažení hrubý povrch, který je zapříčiněn úbytkem částic a hromaděním úlomků z vrstvy. S tímto úbytkem došlo k zvýšení hodnoty součinitele tření. Koncentrace

vytvořeného opotřebení a trhlin se snižuje s rostoucím obsahem oxidu křemičitého ve vrstvě, ale u vysoké koncentrace oxidu křemičitého dochází k utržení vrstvy ze substrátu.

Výzkum Palmisano, Le Bourhis et al. [33], , testoval mechanické vlastnosti ORMOSIL vrstev s různým stupněm alkylace, pomocí nanoindentace s využitím Berkovičova indentačního hrotu. Testované vzorky byly nanesené na mikroskopické sklíčko, které fungovalo jako substrát. Velikost zatížení se pohybovalo v rozmezí od 30 do 2500 μN s rychlostí 7 až 100 $\mu\text{N/s}$. Z výsledků měření vyplývá, že hloubka vtisku roste s vyšším stupněm alkylace, ale bez časové závislosti. Modul pružnosti se mění se zvyšující se hloubkou, což dokazuje vliv substrátu na výsledné měření.

Výsledky měření ze zmíněných výzkumů ukazují dobré mechanické vlastnosti u nanesených organicko-anorganických hybridních vrstev ORMOSIL, což predikuje vhodné parametry pro následné průmyslové aplikace (antikoroziční vrstvy nebo optické aplikace). Lze pozorovat, že došlo k celkovému zvýšení tvrdosti u nanesených vzorků s příměsí prekurzorů, oproti jiným testovaným materiálům bez příměsí. U některých vrstev s vyšším množstvím přidané směsi došlo k selhání adheze mezi vrstvou a substrátem. Z celkového zhodnocení výsledků plyne, že výsledné mechanické vlastnosti hybridních vrstev jsou ovlivněny jednak celkovou přípravou vrstvy, ale také druhem a množstvím použité příměsi prekurzorů.

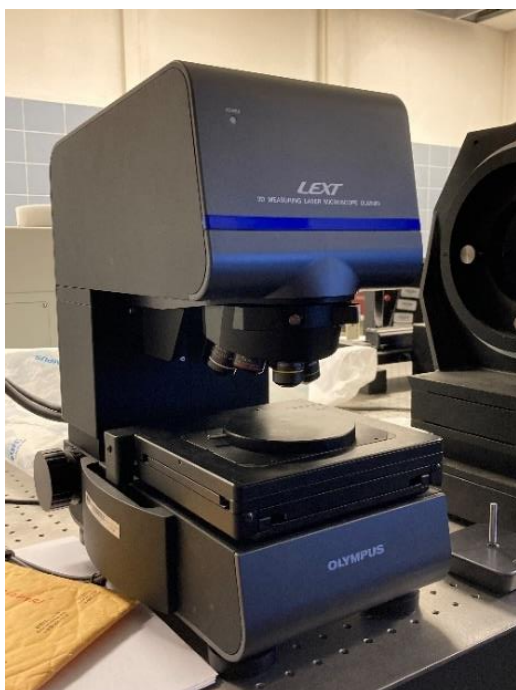
8. Experimentální část

Experimentální část je věnována testování mechanických vlastností pomocí nanoindentační metody a odolnosti proti vrypovému namáhání ze záznamu reziduálních vrypů u 3-přejezdové vrypové zkoušky. Obě měření probíhala na přístroji Nanotest Platform 3 a vzniklé reziduální vrypy byly podrobeny následné analýze pomocí laserového skenovacího konfokálního mikroskopu LEXT OLS5000. Vyhodnocené reziduální vrypy a provedené vtisky při novém měření se porovnávaly s měřením, které bylo provedeno před osmi lety, aby se mohl zkoumat dopad časového odstupu na výsledné vlastnosti testovaných vzorků.

8.1. Použité přístrojové vybavení

Pro měření našich vzorků jsme použili měřící přístroj **Nanotest Platform 3** od společnosti MicroMaterials Ltd., který slouží pro měření mechanických vlastností pomocí indentačního hrotu a je kompatibilní, jak pro měřící metodu nanoindentace, tak i scratch test. Princip přístroje spočívá v tažení nebo vtisknutí hrotu do testovaného vzorku, kde působící napětí na hrot je vyvoláno pomocí keramického kyvadla, na kterém je upevněný hrot. Pohyb kyvadla je ovlivněn pomocí magnetického pole vyvolaného permanentním magnetem a cívkou, na které je navedeno napětí, oba prvky působí proti sobě a tím vyvolávají změnu výchylky kyvadla. [17]

Pro vyhodnocení reziduálních vrypů jsme si zvolili mikroskopickou metodu, konkrétně konfokální mikroskop. Laserový skenovací konfokální mikroskop **LEXT OLS5000** je moderní mikroskopický přístroj od firmy Olympus, sloužící pro zobrazení povrchů a studium jejich morfologie a tvaru. Mikroskop je vybaven optickým systémem s fialovým laserem o vlnové délce 405 nm a laterálním rozlišením 0,12 μm . Zvětšení mikroskopu se pohybuje od 54x do 17,280x. Díky vyvinutému optickému systému dovoluje konfokální mikroskop vytvoření 3D obrazu zkoumaného vzorku pomocí kombinace barevného zobrazení a laserového konfokálního modu. Princip mikroskopu spočívá ve skenování povrchu materiálu v osách X-Y pomocí laserového paprsku, jenž je fokusován do jednoho bodu. Odražený paprsek se zachytí na detektoru, který přeneše informaci o povrchu ve formě obrazu na monitor. Obraz naskenované vrstvy z mikroskopu nám poslouží k vyhodnocení vrypové zkoušky, kde lze pozorovat pomocí barevného spektra i intenzity světla výškový reliéf a poruchy na zkoumané vrstvě. [34]



Obr. 15: Laserový skenovací konfokální mikroskop LEXT OLS5000

8.2. Příprava vzorků a jejich složení

Pro testování hybridních vrstev byly vytvořeny speciální organicko-anorganické vrstvy metodou sol-gel se specifickým složením a strukturou. Pro přípravu výsledných vrstev se využívá prekurzorů (TEOS, TMSPM), které pomocí řízené hydrolyzy a polykondenzace slouží k tvorbě solu. Sol je důležitým prvkem k vytvoření mezivrstvy, bez antimikrobiálních (antibakteriálních) vlastností, ale slouží pro lepší přilnavost vrstvy na substrát, a zároveň chrání svrchní vrstvu před ztrátou antimikrobiálních (antibakteriálních) vlastností. Pro naše měření se vytvořily mezivrstvy s označením:

AC44 (27 % tvoří anorganická složka = silikát, 73 % organická složka = polymethylmethakrylát), **AC68** (100 % obsah silikátu a titaničité složky), **PrSi1** (100 % obsah oxidu křemičitého).

Jednotlivé vrstvy byly nanášeny na kovový substrát z nerezové oceli, u nichž byla před nanášením provedena povrchová úprava broušením brusným papírem a leštěním. Kovové substráty se před nanášením vrstev sol-gel metodou opakovaně čistily benzínem, cyklohexanem, a na závěr izopropylalkoholem, ve kterém se vzorky uchovaly až před nanášením na substrát.

Sol, použitý pro tvorbu mezivrstvy, lze použít i pro tvorbu vrstvy s antimikrobiálními vlastnostmi. Rozdíl mezi vrstvou a mezivrstvou je v obsahu přidaných částic (Ag, Cu či Zn), které zlepšují aktivní ochranu vrstvy vůči mikrobiální aktivitě. Označení použitých solů:

AD9 (obsahuje 36 % anorganické složky=silikátové a titaničité složky, 63 % organické složky = polymethylmethakrylát a 1 % kovových iontů (Ag, Cu a Zn)), **AD30** (obsahuje 35 % anorganické složky = silikát, 64 % organické složky = polymethylmethakrylát, a 1 % kovových kationtů (Ag, Cu a Zn)).

Nanesení vrstev na substrát bylo provedeno pomocí *dip coating* metody, kdy byl substrát ponořen do solu, následně vytažen pod definovanou rychlostí, kvůli smáčivému efektu na povrchu, a ponechán na vzduchu v laboratorních podmínkách. Po proběhlém nanášení následovalo vysušení vrstev ke zpevnění povrchu a dokončení procesu copolymerace organických složek vrstvy.

Tloušťka nově vzniklých vrstev je v rozmezí od 20 až do 104 nm, kdy výsledná tloušťka mohla být ovlivněna ředěním nebo koncentrací použitého solu. Tloušťka vrstvy má obecně zásadní vliv na výsledky měření indentační metodou i scratch testem, kdy hrot by měl být vtisknut pouze do 10 % hloubky dané vrstvy o tloušťce vyšší než 100 nm, aby nedošlo k potížím při vyhodnocování vzniklých vtisků.

Všechny vzorky byly připravovány v laboratořích Technické Univerzity v Liberci pod dohledem pana docenta Petra Exnara.

8.3. Použité vzorky pro měření

Pro naše stará a nová měření byly použity dvě série vzorků (2. a 3. série) po čtyřech vzorcích, kvůli svým parametrům a specifickému složení (1. série byla vypuštěna z měření kvůli nedostatku použitelných dat k vyhodnocení).

Tabulka 1: Přehled vzorků na testování ve 2. sérii

Označení testovaných vzorků	Použitá mezivrstva a substrát	Tloušťka vrstvy a mezivrstvy [nm]
AC44cAD9	AC44 - kov	104 + 103
AC44dAD9	AC44 (1:3 IPA) - kov	26 + 103
AC68AD9	AC68 - kov	35 + 103
PrSi1AD9	PrSi - kov	20 + 103

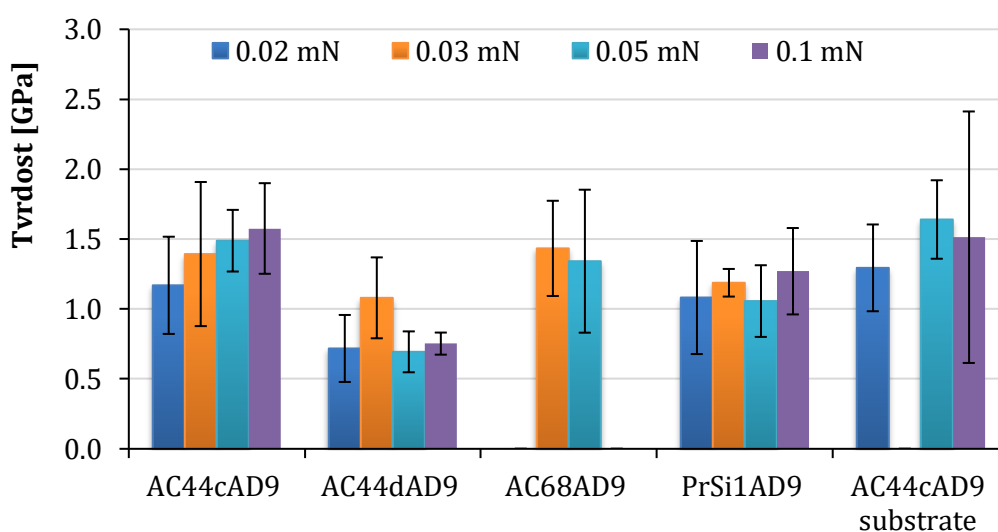
Tabulka 2: Přehled vzorků na testování ve 3. sérii

Označení testovaných vzorků	Použitá vrstva a substrát	Tloušťka vrstvy [nm]
AD30-2	AD30 (1:1 IPA) - kov	41
AD30-4	AD30 (1:1 IPA) - kov	58
AD30-6	AD30 (1:1 IPA) - kov	81
AD30-15	AD30 (1:1 IPA) - kov	103

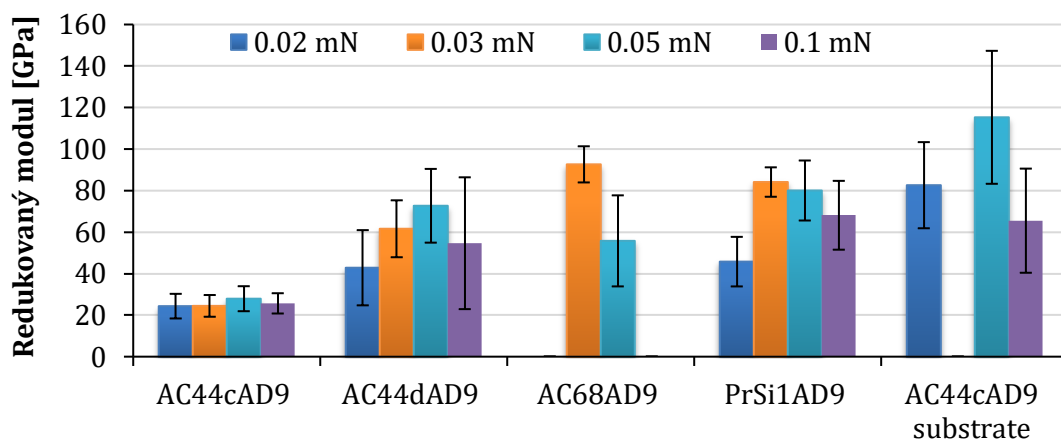
9. Výsledky z nanoindentační metody

Měření tvrdosti a modulu pružnosti bylo provedeno pomocí nanoindentace na všech uvedených vzorcích v tabulce 2 a 3, kdy bylo nastaveno 6 hodnot zatížení působících na hrot s Berkovičovou geometrií. Pro získání správných výsledků měření tvrdosti a modulu pružnosti byla na naměřená data aplikována tvarová funkce hrotu neboli DAF, využívaná pro zjištění tvaru a geometrie použitého hrotu Berkovich-6 [17]. DAF je pro nás důležitý hlavně z hlediska využití pouze konečné části hrotu, kdy dochází ke vtisku jen do malé hloubky vrstvy, pohybující se okolo 10 % z celkové tloušťky vrstvy. Proto je důležité znát hodnotu DAF, aby došlo ke kalibraci výsledných hodnot tvrdosti a modulu pružnosti, jenž by mohly znehodnotit konečné výsledky měření.

Vyhodnocení nového testování probíhalo na 5 vzorcích, zahrnující 4 základní vzorky z tabulky 1 a 2, kdy u jednoho vzorku z každé série byl navíc testovaný obnažený substrát. Pro testování se nastavily 4 hodnoty zatížení (0,02; 0,03; 0,05 a 0,1 mN).

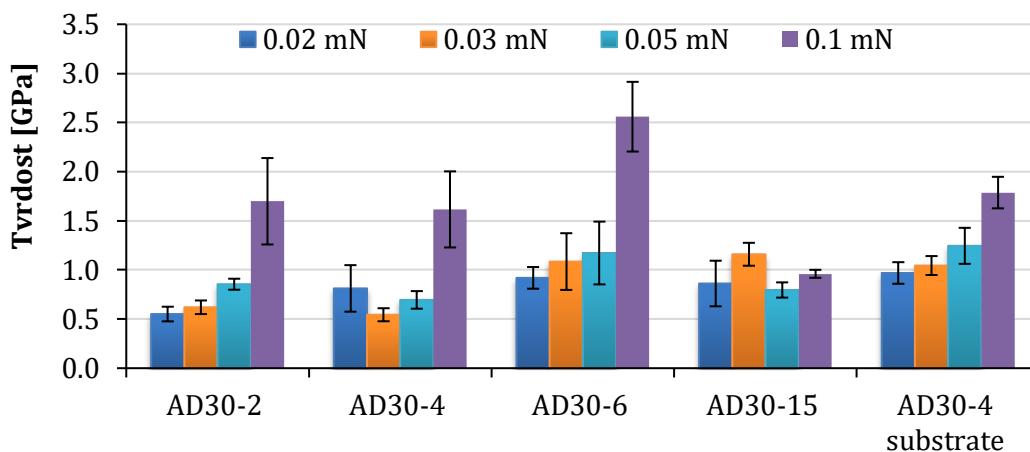


Obr. 16: Hodnoty tvrdosti pro zvolené hodnoty zatížení u 2. série (nové měření)

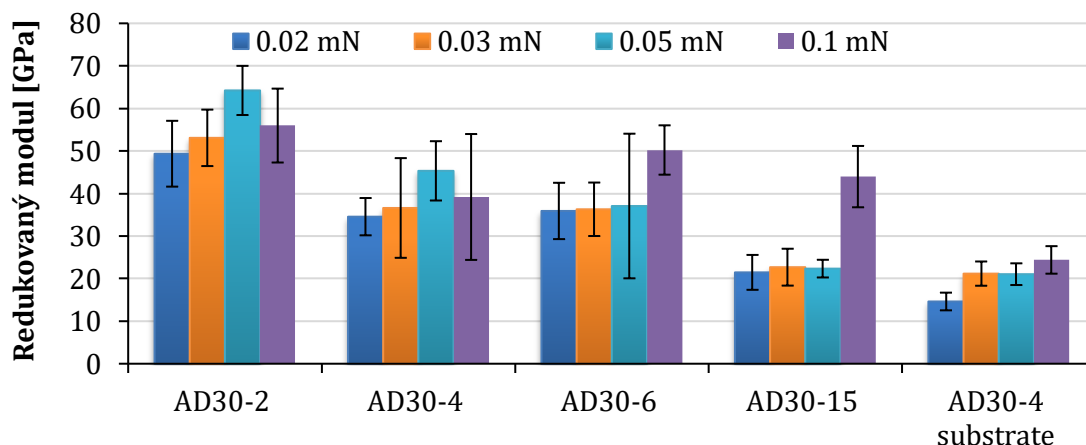


Obr. 17: Hodnoty redukovaného modulu pro zvolené hodnoty zatížení u 2. série (nové měření)

Z obrázku 16, kde jsou uvedené hodnoty pro naměřenou tvrdost, lze pozorovat systematický nárůst tvrdosti u vzorku AC44cAD9, kdy vzorek vykazuje vyšší odolnost vůči vnikajícímu indentačnímu hrotu a tuhost materiálu při zvyšujícím se zatížení, což lze vidět i z hodnot modulu pružnosti na obrázku 17. Hodnoty tvrdosti u vzorku AC44cAD9 ukazují na pevnější vnitřní strukturu než jiné použité vzorky, která může být zapříčiněna jiným postupem při přípravě vrstev. Porovnáním hodnot tvrdosti u vzorku AC44cAD9 se shodným vzorkem AC44dAD9, lze vidět rozdíl ve výsledných hodnotách tvrdosti. Jedním z faktorů, který může ovlivňovat výsledky měření u obou vzorků je rozdílná tloušťka vrstvy, kdy tloušťka vrstvy může mít zásadní roli ve výsledné odolnosti. U vzorků AC44dAD9, AC68AD9 a PrSi1AD9 dochází k nesystematickým fluktuacím hodnot tvrdosti a modulu pružnosti, což se ve výsledku projeví sníženou odolností a funkčností vrstvy. Testované vrstvy mohly vlivem přípravy vykazovat změkčenou strukturu, která se projevila ve výsledcích hodnot tvrdosti a modulu pružnosti, nebo absenci hodnot u vzorků AC68AD9 a PrSi1AD9.



Obr. 18: Hodnoty tvrdosti pro zvolené hodnoty zatížení u 3. série (nové měření)



Obr. 19: Hodnoty redukovaného modulu pro zvolené hodnoty zatížení u 3. série (nové měření)

Z obrázku 18 a 19 lze vypozařovat, že vzorky 3. série vykazují lepší mechanické vlastnosti, než vzorky ve 2. sérii. To se projevuje na výsledných hodnotách tvrdosti a modulu pružnosti, kdy dochází u většiny vzorku k systematickému nárůstu naměřených hodnot. Naměřené hodnoty by se poté měly projevit ve výsledné odolnosti vrstvy, což následně potvrzují výsledky měření pomocí vrypové zkoušky. Hodnota tvrdosti při nejvyšším zatížení ukazuje možné vtisknutí hrotu do substrátu, to potvrzují také výsledky u vzorku AD30-4, shodující se s výsledky obnaženého substrátu pro totožný vzorek. U ostatních vzorků však ke stejnému trendu již nedochází, a to může vést k situaci, kdy substrát pro určený vzorek mohl být jinak upraven před jeho nanesením. Během měření mohlo dojít k odchylce naměřených hodnot při určitém zatížení, která mohla být způsobena tenkou strukturou vrstvy, za působení pouze malé části indentačního hrotu, který nesplňoval podmínku vtisku do 10 % hloubky vrstvy.

Tabulka 3: Naměřené hodnoty vzorků z 2. a 3. série (staré měření)

Vzorky	Zatížení	Max. hloubka	Kontaktní hloubka	Tvrdość H	Redukovaný modul pružnosti E_r	Plastická práce	Elastická práce
	[mN]	St. odch. [nm]	St. odch. [nm]	St. odch. [GPa]	St. odch. [GPa]	St. odch. [fJ]	St. odch. [fJ]
AC44cAD9	0,02	17	13	0,9	23	143	108
		3	2	0,2	5	25	15
	0,03	17	13	1,2	37	230	134
		3	3	0,4	9	60	24
	0,05	28	23	1,0	28	532	310
		3	3	0,2	6	122	39
AC68AD9	0,02	8	6	2,0	64	72	57
		1	1	0,3	12	16	8
	0,03	8	6	3,3	85	116	70
		1	1	0,9	19	35	12
	0,05	14	11	2,4	90	358	132
		2	2	0,5	22	95	19
AC44cAD9-substrate	0,02	8	5	2,7	61	83	50
		1	1	0,8	22	22	7
AC68AD9-substrate	0,02	10	8	1,7	60	103	51
		2	3	0,5	18	38	6
AD30-2	0,02	11	9	1,7	66	144	75
		1	1	0,1	10	16	7
	0,10	28	25	2,5	109	1193	387
		1	1	0,2	13	67	33
AD30-4	0,02	8	6	2,4	71	85	68
		1	1	0,2	8	17	6
	0,10	33	29	2,0	93	1669	428
		1	1	0,1	6	141	20
AD30-6	0,02	7	5	2,6	65	68	68
		1	1	0,2	6	11	5
	0,10	36	30	1,9	50	1319	667
		3	3	0,3	7	88	59
AD30-15	0,02	10	6	2,1	39	96	96
		1	1	0,2	5	10	10
	0,10	36	28	2,1	40	1315	779
		2	2	0,2	3	82	41

Naměřené hodnoty pro staré měření, které bylo provedeno před osmi lety, jsou uvedeny v tabulce 3 i se statistickou odchylkou, kdy změřené hodnoty pro 2. sérii byly vyhodnoceny pro dva vzorky se třemi hodnotami zatížení a dva vzorkové substráty s jednou hodnotou zatížení. U 3. série se změřily všechny vzorky, ale pouze na dvě hodnoty zatížení.

Z porovnání hodnot tvrdosti a modulu pružnosti by se dalo konstatovat, že s časovým odstupem, kdy při zestárnutí vrstev došlo ke ztrátě tvrdosti vrstvy. Původní měření však neprobíhalo za stejných podmínek jako nové, protože se při původním měření využilo indentačního hrotu jiného typu.

Volba indentačního hrotu u vrstev s rozměry, které se pohybují v desítkách nanometrů, má zásadní vliv na následnou kalibraci. V průběhu měření se do tenké vrstvy vtiskne pouze *tip* neboli špička indentačního hrotu, proto je důležité si výsledky kalibrovat pomocí DAFu, aby došlo ke zpřesnění výsledných hodnot. Ve starém měření se využilo odlišného typu indentačního hrotu než u provedeného nového měření, proto se kalibrace prováděla s jinými hodnotami, což mohlo ovlivnit výsledné hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti.

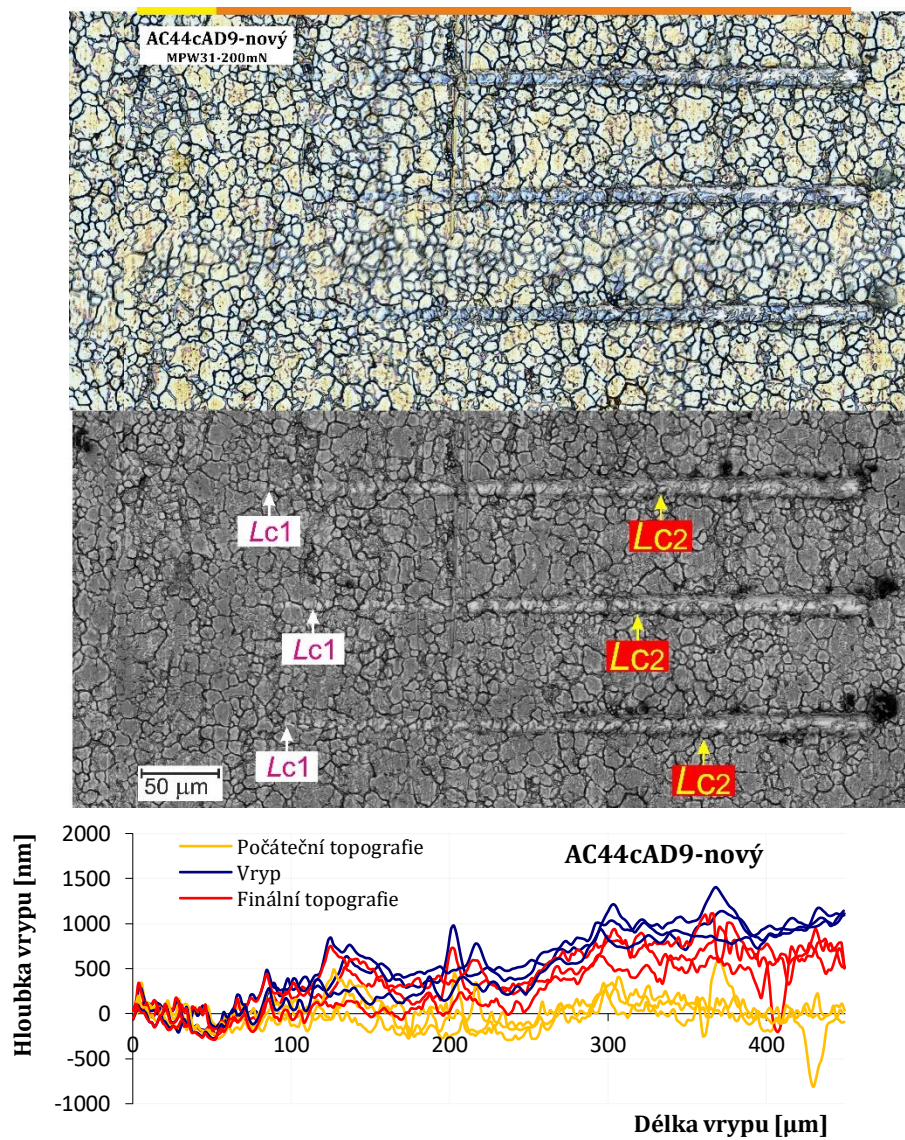
Chybějící hodnoty u některých měření jsou zapříčiněny nevyhodnotitelnými daty nebo ztrátou měřených dat.

10. Výsledky vrypové zkoušky

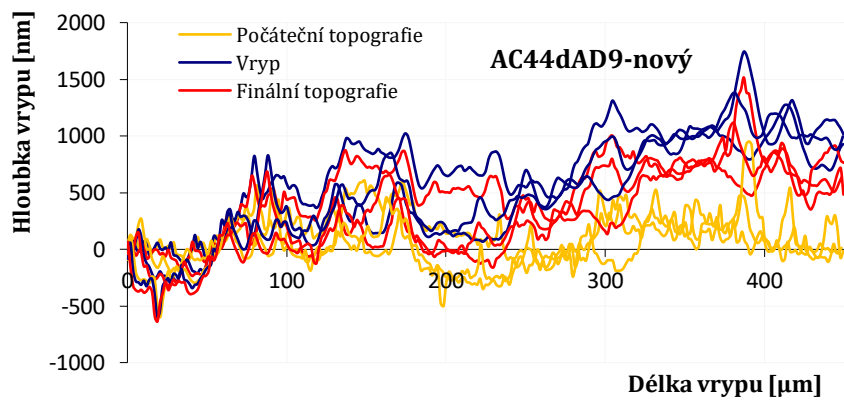
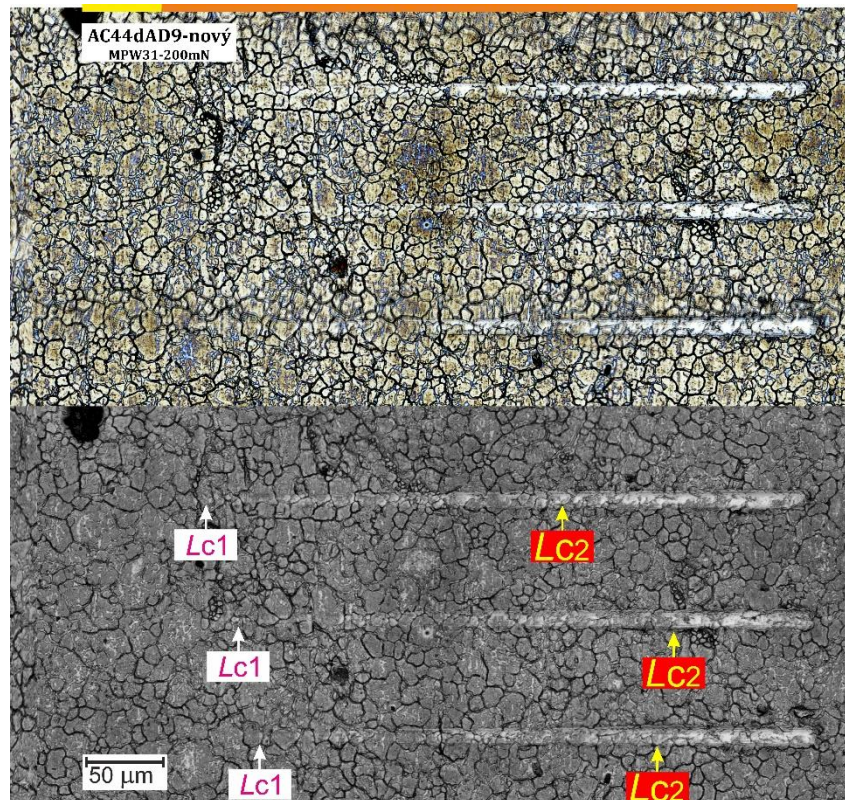
Vyhodnocení vrypové zkoušky bylo provedeno pomocí dvou měřících metod. První měřící metoda byla provedena na přístroji Nanotest Platform 3, ze kterého jsme získali data ve formě záznamu hloubek, které jsme vyexportovali do Excelu pro následné zpracování. Výsledkem jsou záznamy hloubky reziduálních vrypů. Pro druhou měřící metodu se využil konfokální mikroskop LEXT, ze kterého jsme získali snímky povrchu s reziduálními vrypy, které se následně srovnávaly se záznamem hloubek reziduálních vrypů pro nalezení kritických zátěží.

Vrypová zkouška se prováděla do maximálního zatížení 200 mN a pro měření byla použita metoda 3-přejezdové vrypové zkoušky (MPW31). Princip 3-přejezdové vrypové zkoušky spočívá ve třech typech přejezdových fází. První fáze je počáteční topografie, kdy hrot pouze přejede po povrchu vrstvy, aby prozkoumal jeho morfologii a drsnost. U druhého přejezdu už dochází k vytváření vrypu, kdy prvních 50 μm je zatížení na minimální hodnotě, pouze jako u počáteční topografie přejíždí po povrchu, ale za hranicí 50 μm se začíná zvedat hodnota zatížení a vzniká vryp až do 200 mN. Poslední fáze je finální topografie, při níž se opět zkoumá povrch vzorku, kdy hrot zabírá do topografie při přejezdu i vzniklý vryp.

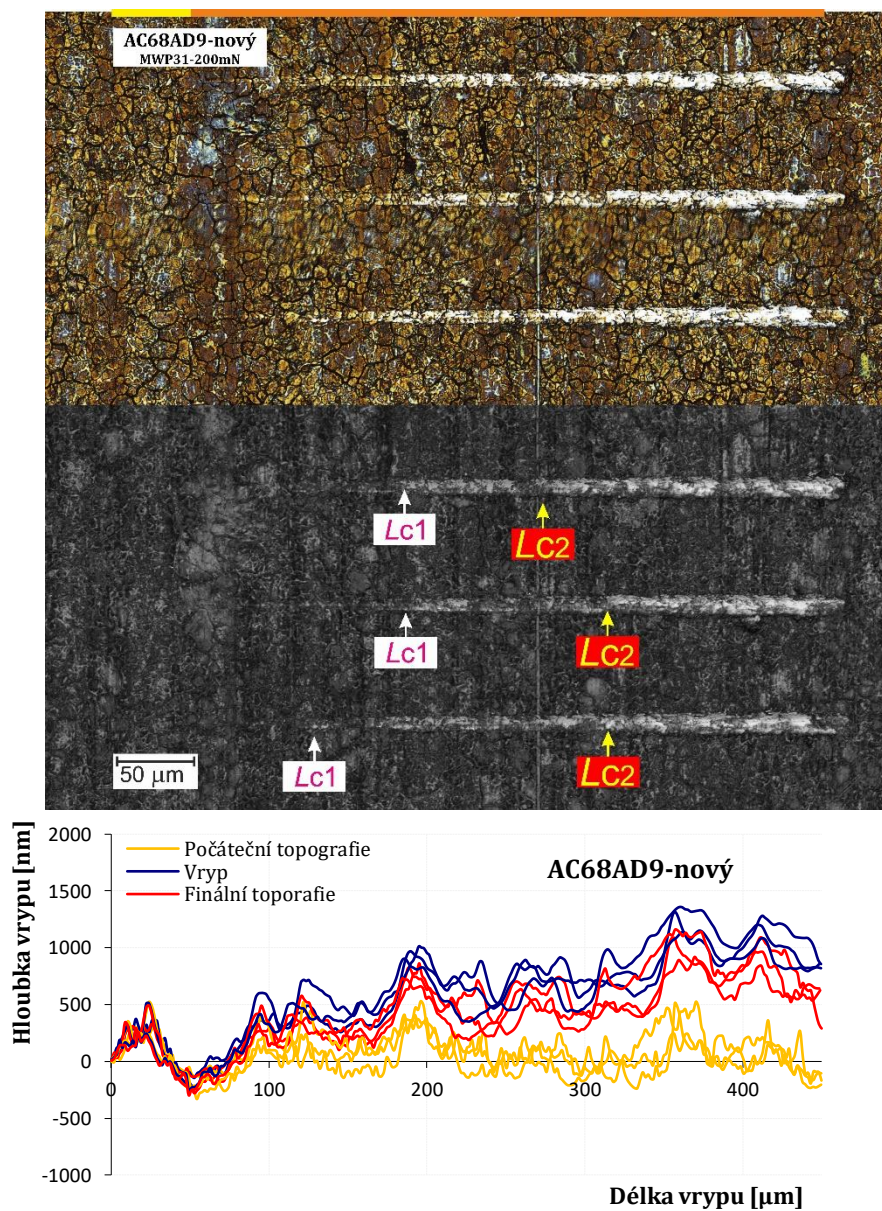
10.1. Výsledky pro nově provedené měření



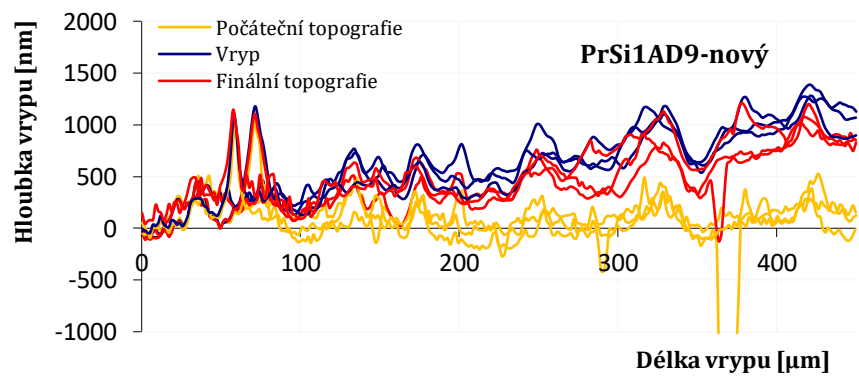
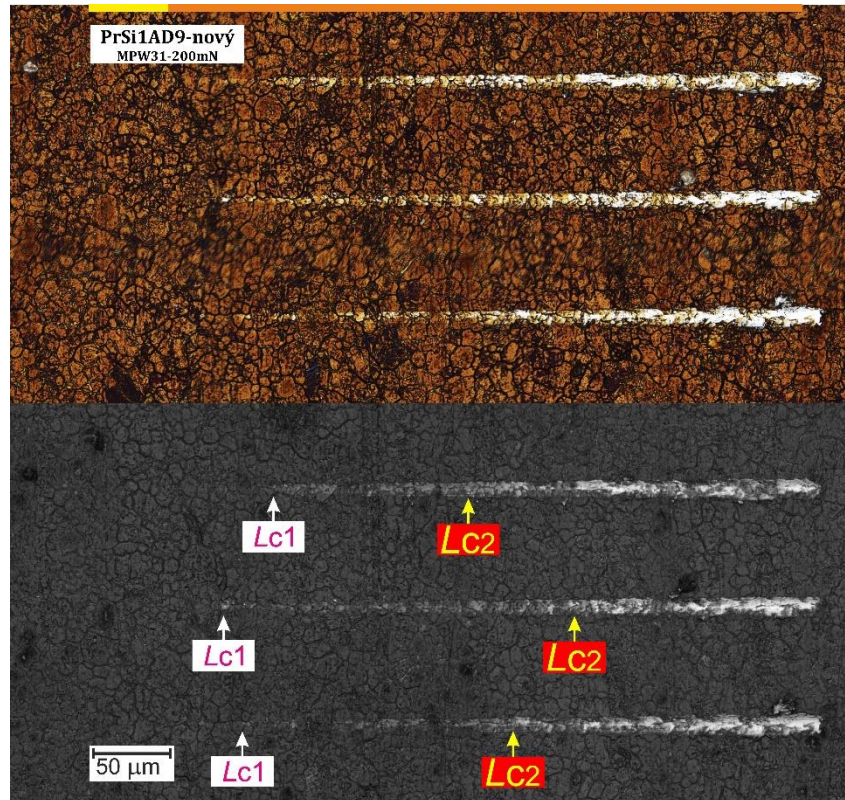
Obr. 20: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AC44cAD9-nový při 200 mN.



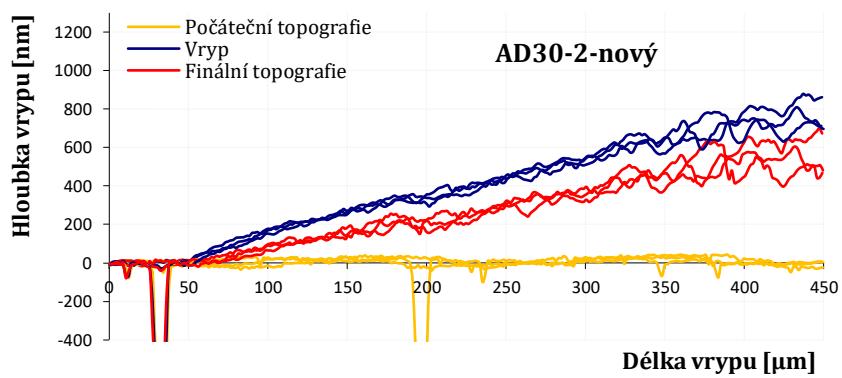
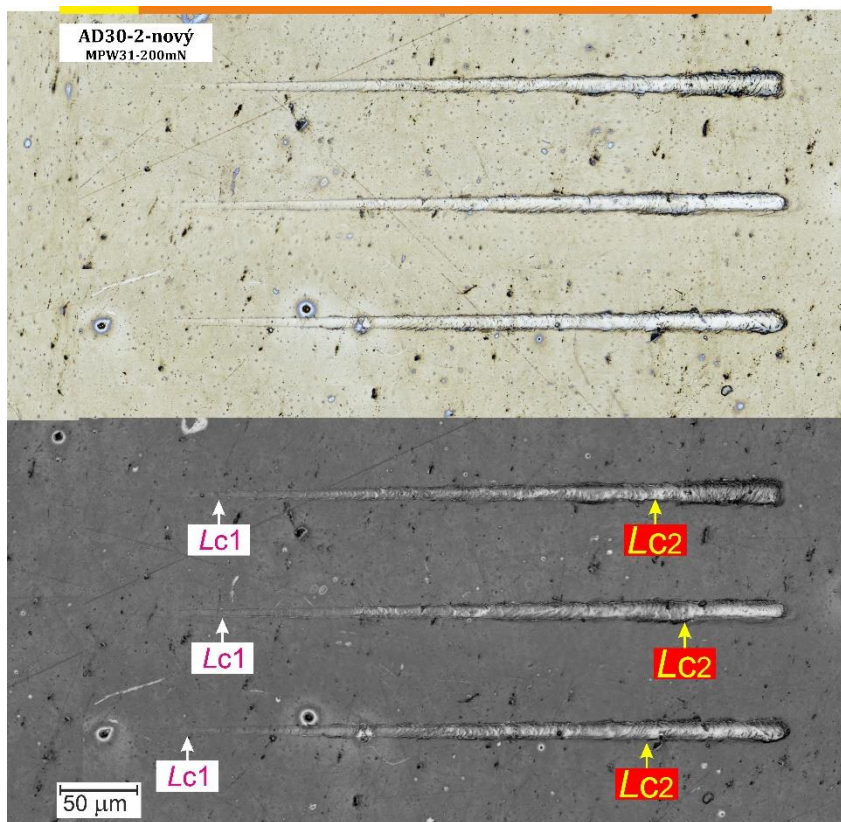
Obr. 21: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AC44dAD9-nový při 200 mN.



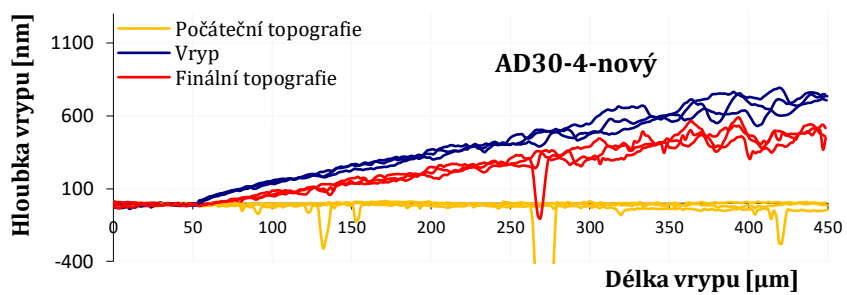
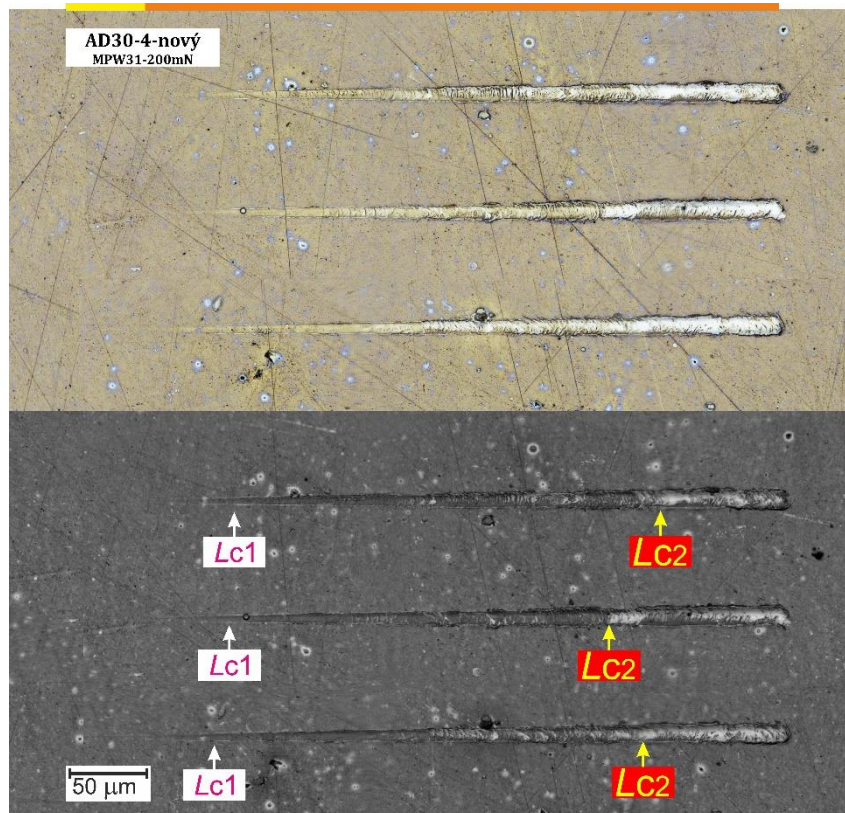
Obr. 22: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AC68AD9-nový při 200 mN.



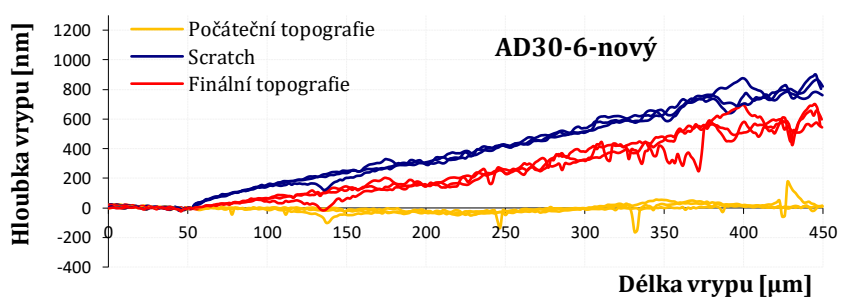
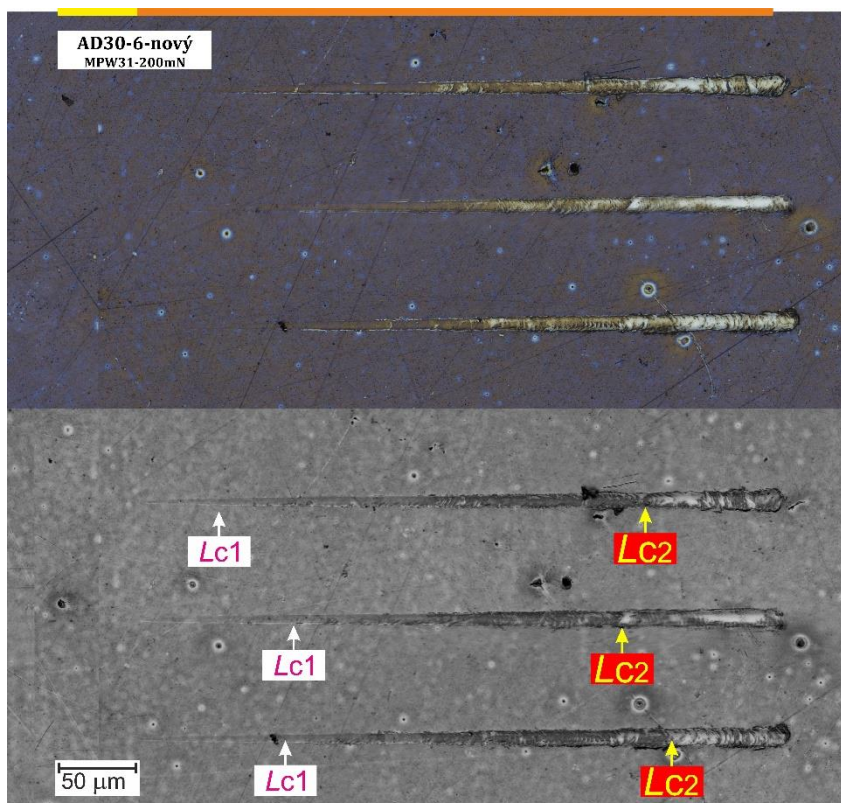
Obr. 23: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku PrSi1AD9-nový při 200 mN.



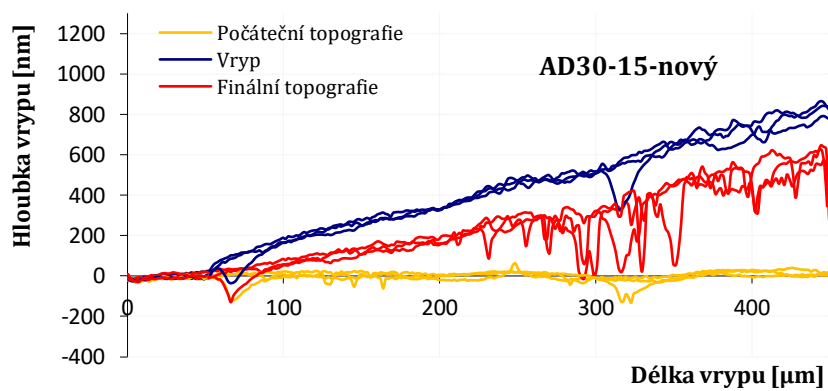
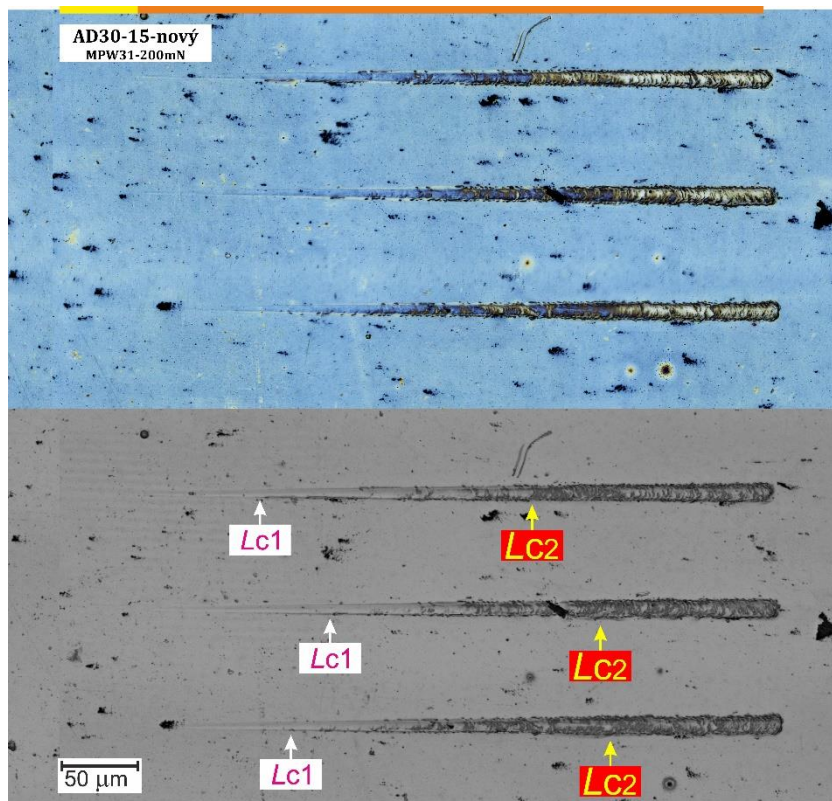
Obr. 24: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-2-nový při 200 mN.



Obr. 25: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-4-nový při 200 mN.

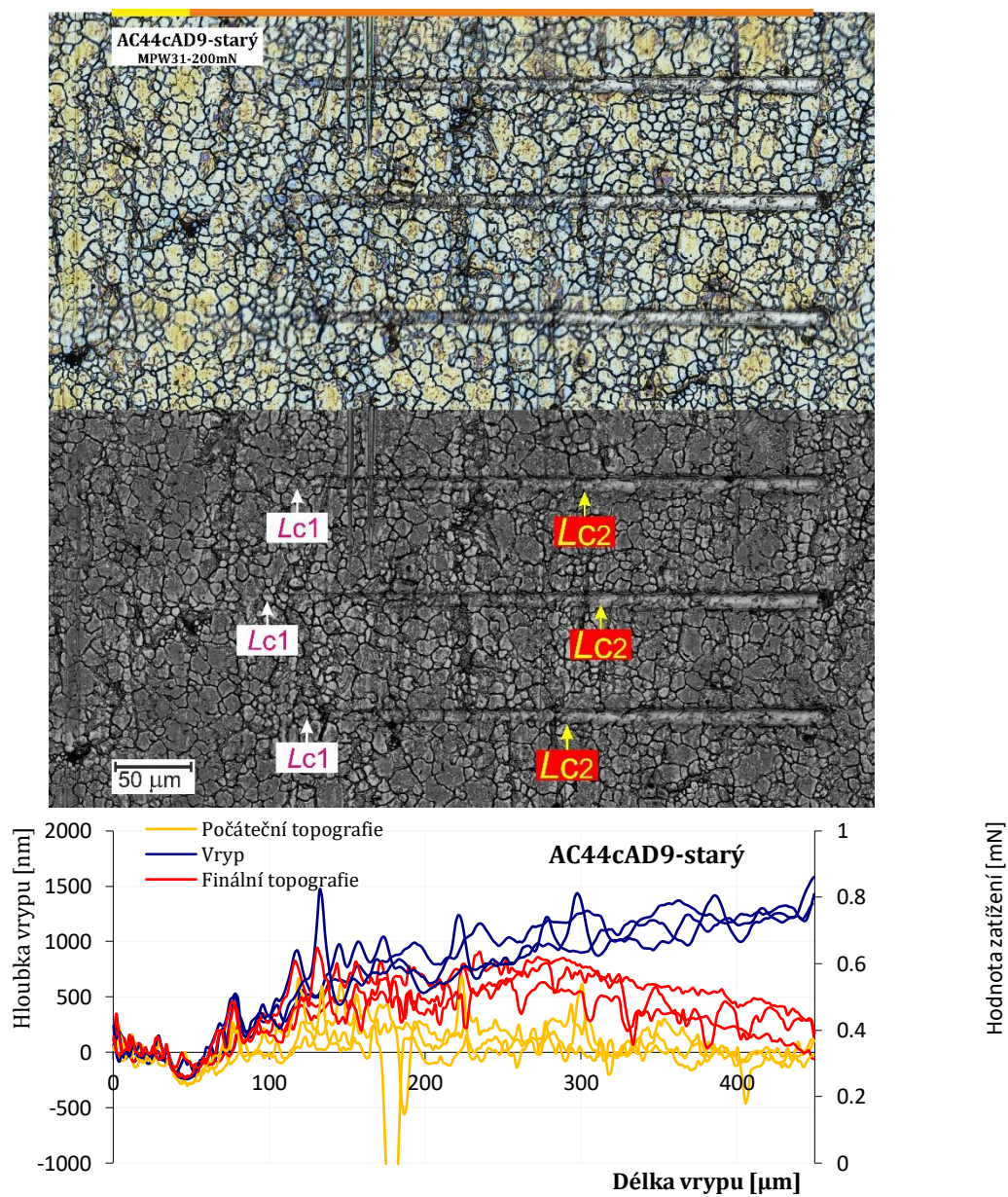


Obr. 26: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-6-nový při 200 mN.

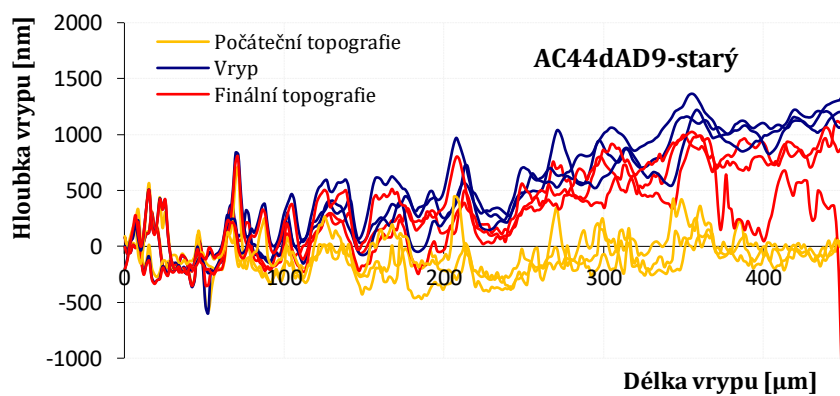
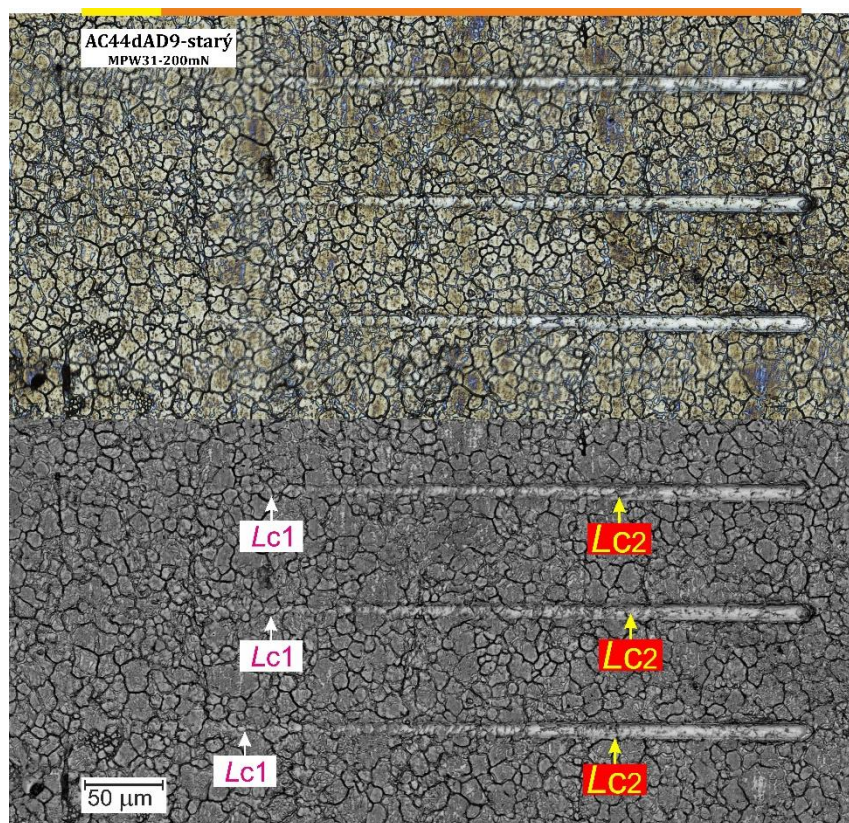


Obr. 27: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-15-nový při 200 mN.

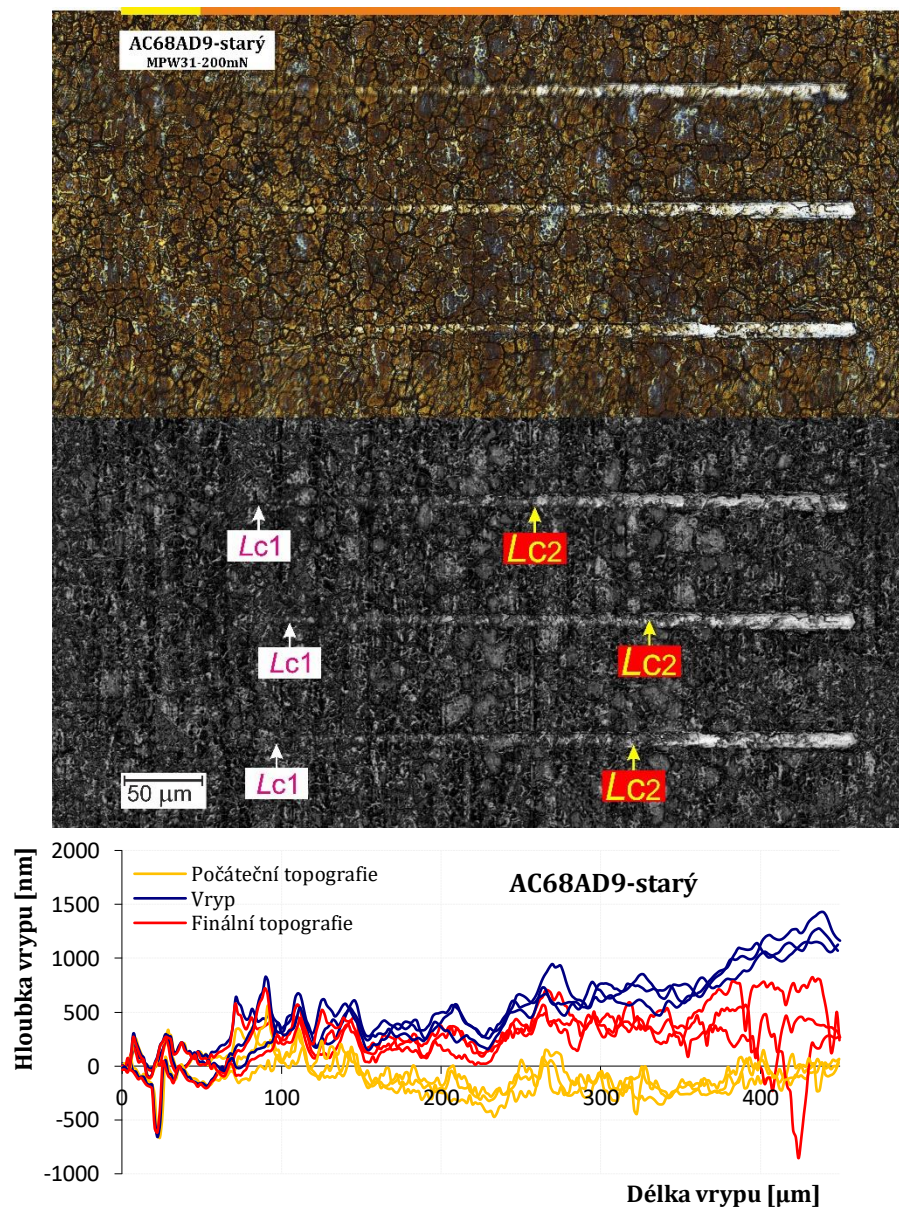
10.2. Výsledky pro provedené staré měření



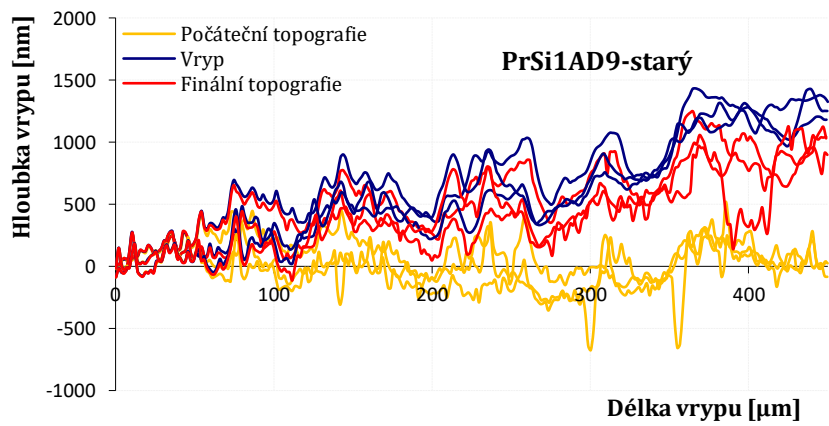
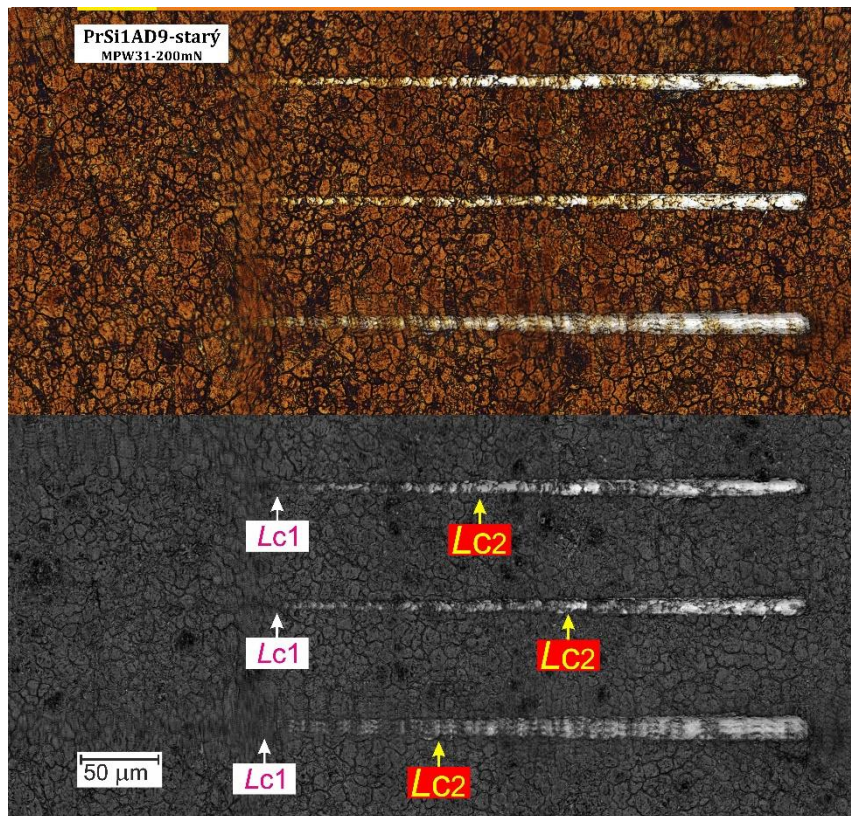
Obr.28: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AC44cAD9-starý při 200 mN.



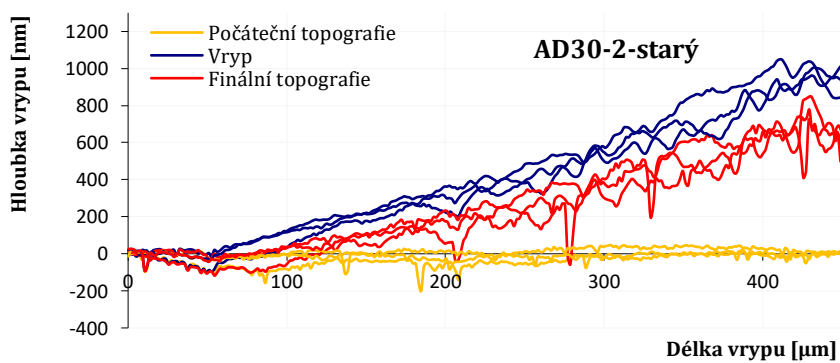
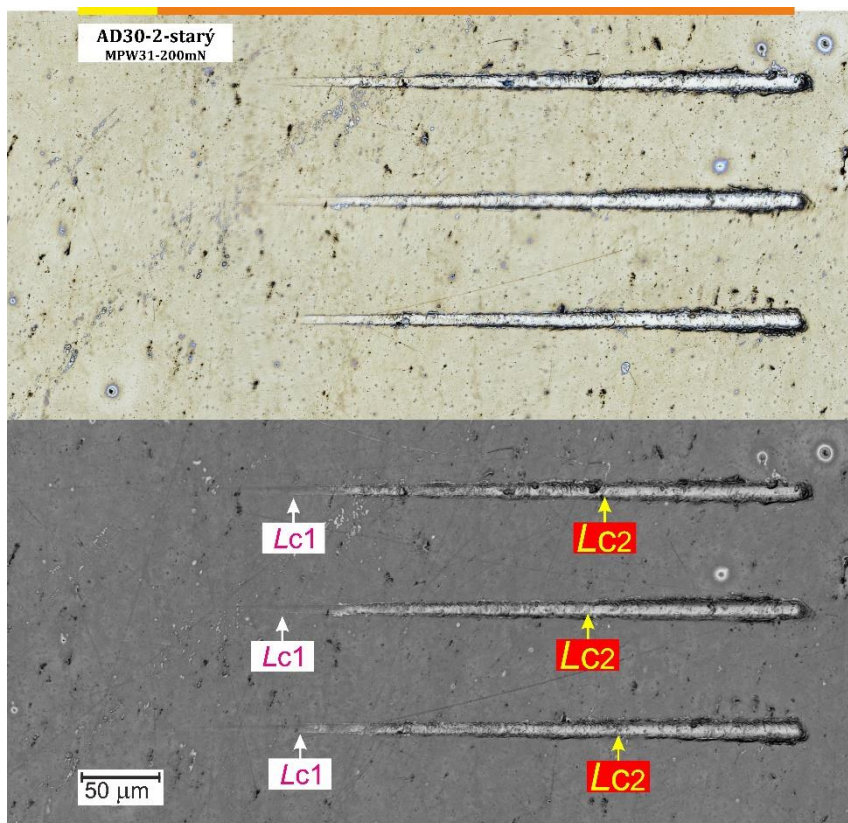
Obr. 29: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AC44dAD9-stary při 200 mN.



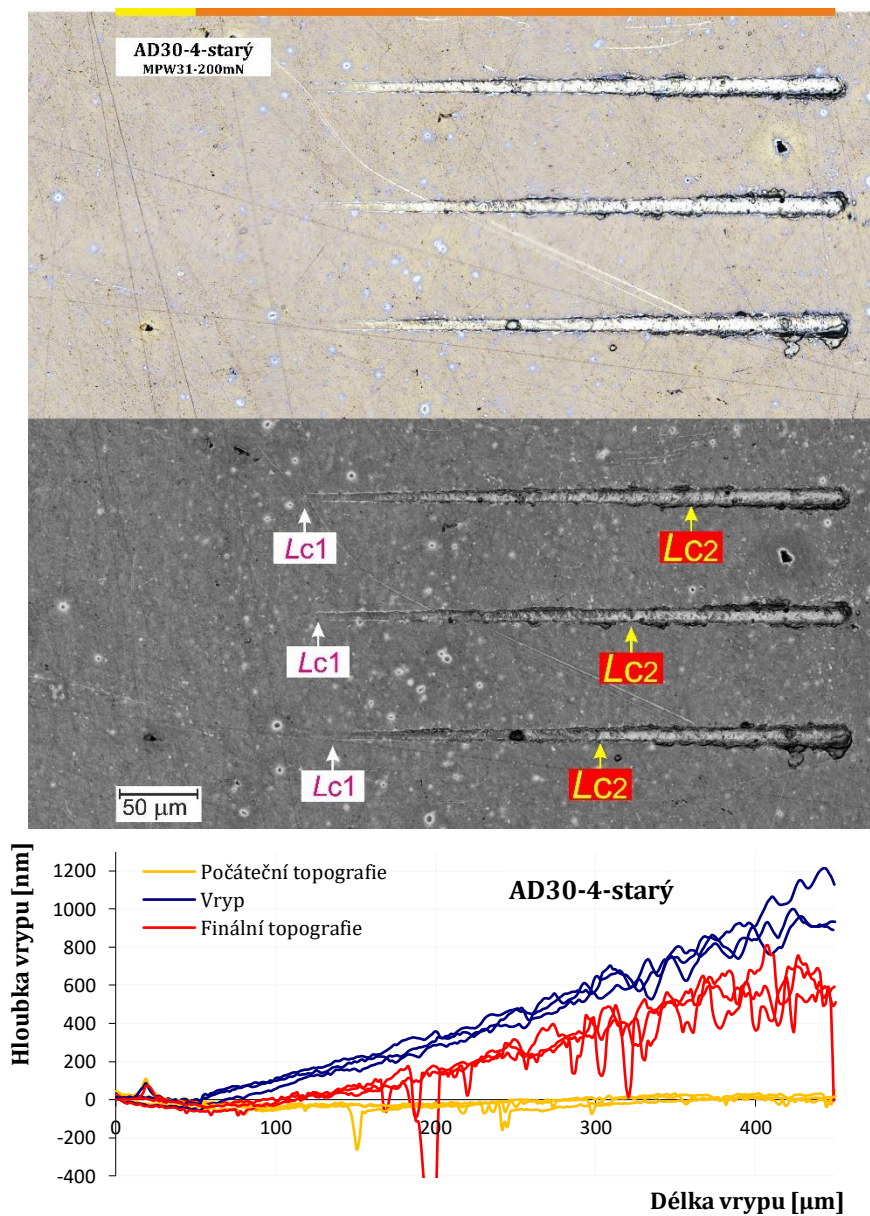
Obr. 30: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AC68AD9-stary při 200 mN.



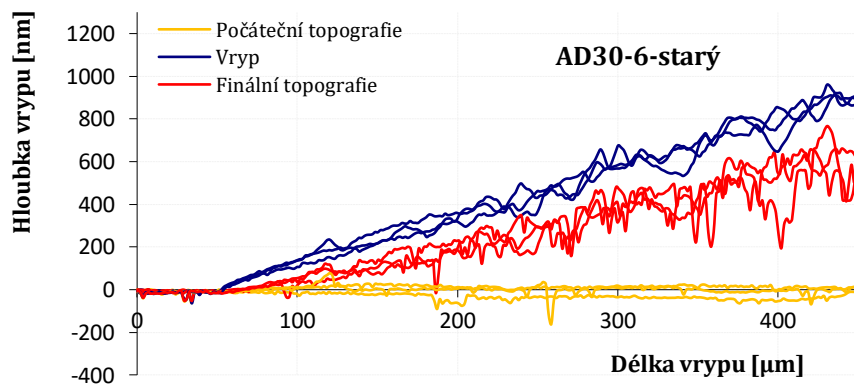
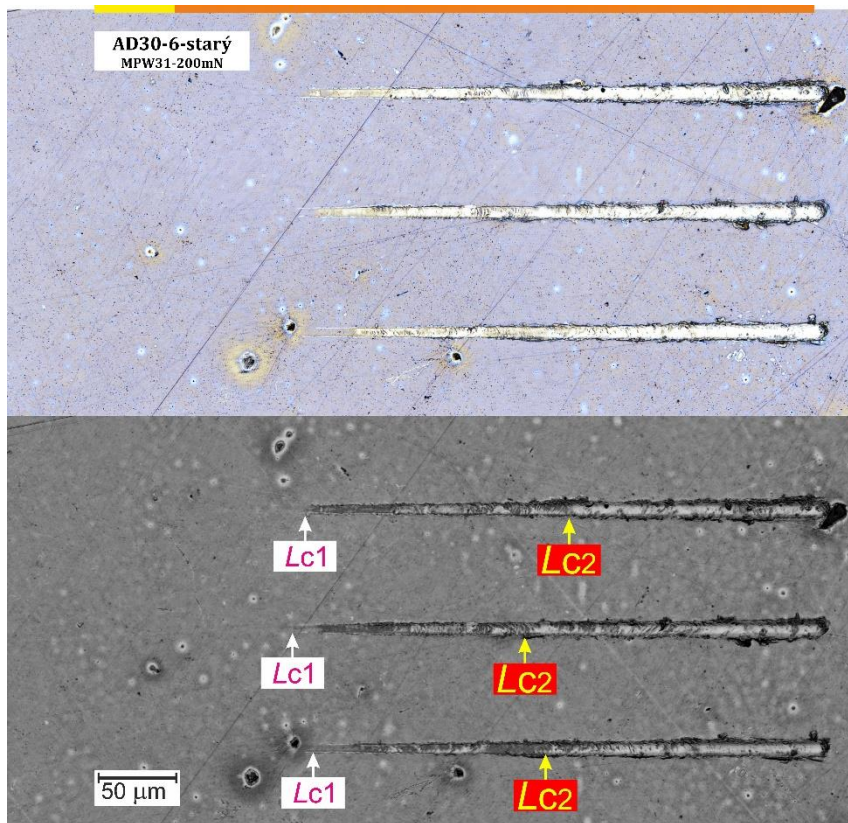
Obr. 31: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku PrSi1AD9-stary při 200 mN.



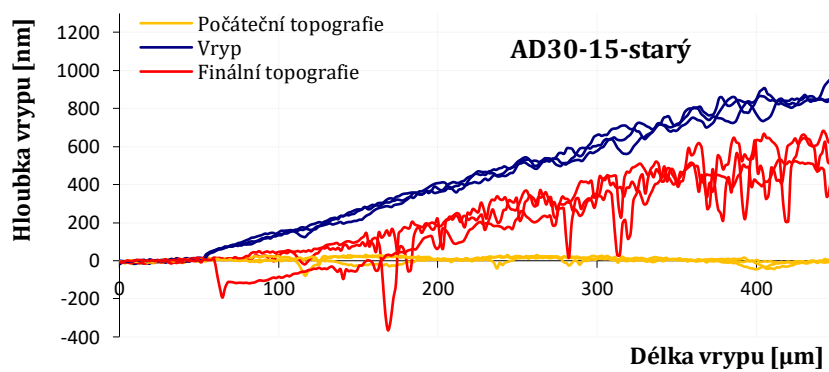
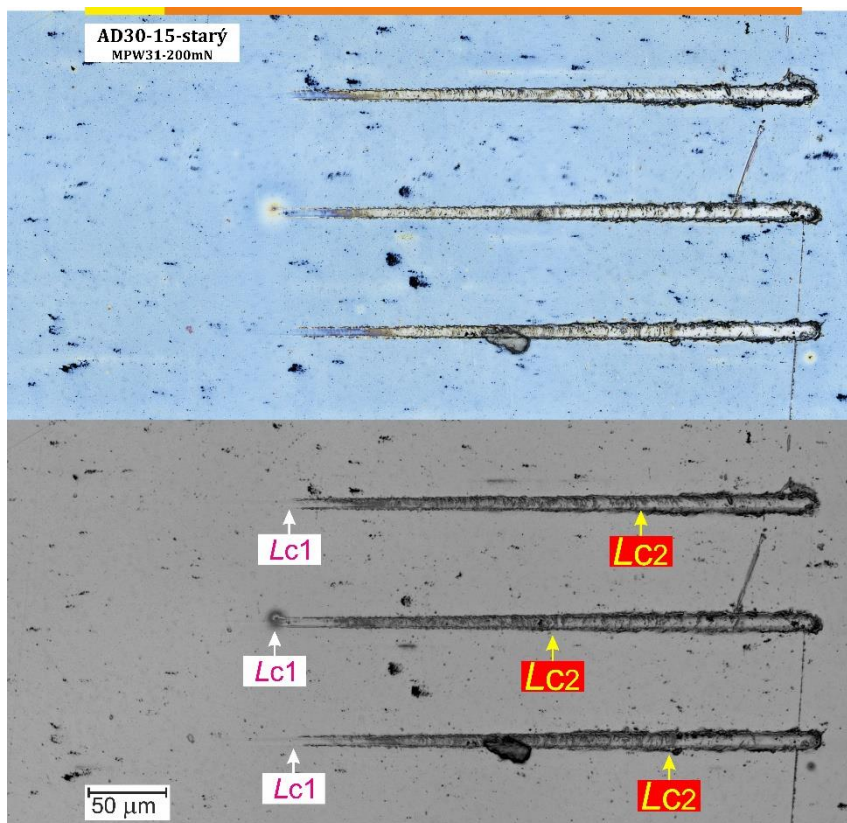
Obr.32: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-2-starý při 200 mN.



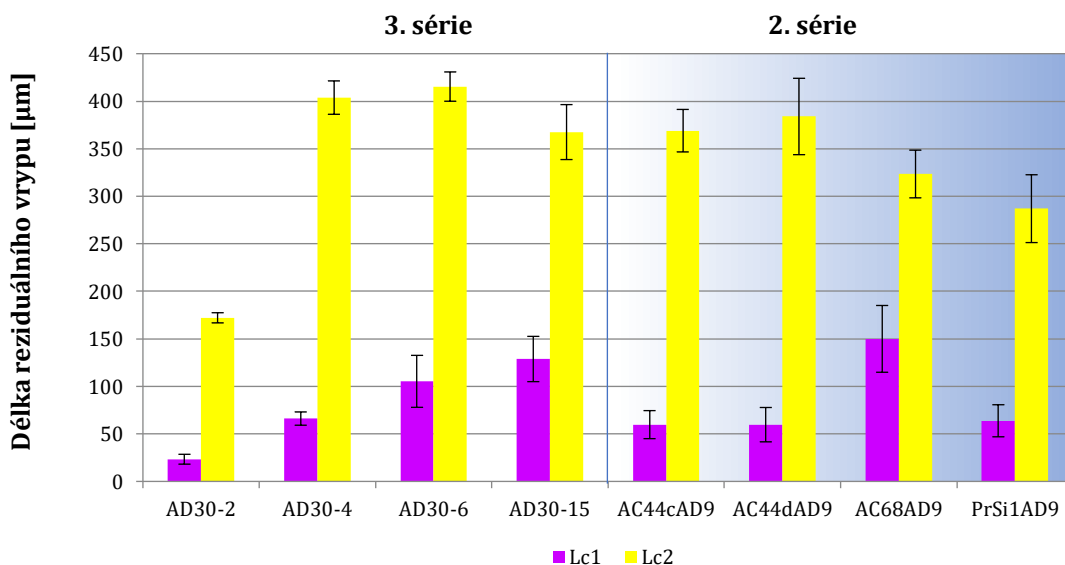
Obr. 33: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-4-starý při 200 mN.



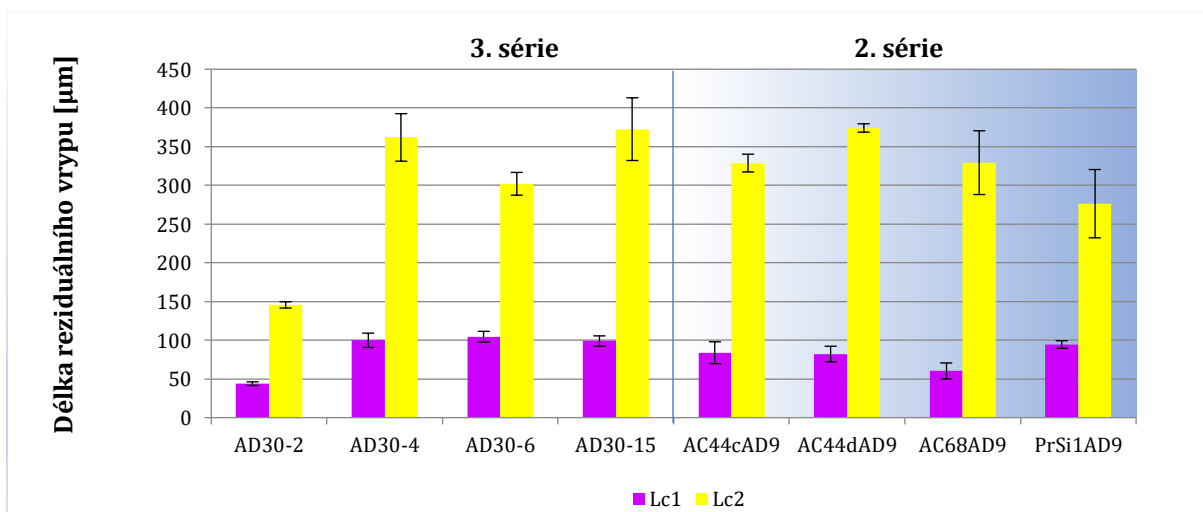
Obr. 34: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-6-stary při 200 mN.



Obr. 35: Záznamy reziduálních vrypů a penetračních hloubek s počáteční a finální topografií provedených na vzorku AD30-15-старý při 200 mN.



Obr. 36: Změřené hodnoty kritických zatížení při novém měření



Obr. 37: Změřené hodnoty kritických zatížení při starém měření

Obrázky 20 až 35 ukazují záznamy měření hloubky pro nově provedená a stará měření pomocí 3-přejezdové vrypové zkoušky (MPW31) s pořízenými snímky z konfokálního mikroskopu. Pro vyhodnocení a následnou analýzu byly pořízeny intenzitní a barevné snímky. Na intenzitních snímcích byly vyznačeny 1. a 2. kritické zátěže a byly zaznamenány do obrázku 36 a 37.

Vzorky 2. série vykazují rozsáhlé povrchové nerovnosti, pozorovatelné ze záznamu hloubky reziduálních vrypů, a jsou také pozorovatelné na snímcích z konfokálního mikroskopu, kde je patrná texturní síť po celém povrchu u všech naměřených vzorků. Ze záznamu hloubky jsou vidět fluktuace hodnot a degradační charakter vrstvy při přejezdu hrotu u topografických měření i při vrypu. Degradaci charakter struktury vrstvy může být způsoben porézní strukturou, dutinami nebo trhlinami na povrchu vzorku, kdy indentační hrot při přejezdu zapadne do vzniklého póru nebo praskliny, která se v záznamu zobrazí ve formě píku. K situaci dochází u nového i starého měření, což může ztížit výsledné vyhodnocení a určení kritických zátěží. Z celkového pozorování vrypů na snímcích z konfokálního mikroskopu nelze jednoduše určit body kritických zatížení. Pro určení hodnot kritických zatížení bylo nutné porovnat hodnoty ze záznamu hloubky a snímky z konfokálního mikroskopu.

Hodnoty kritického zatížení nám určují počátek určitých specifických typů selhání v systému vrstva-substrát. Kritická zátěž $Lc1$ byla určena v oblasti počátku a následného kontinuálního šíření povrchových prasklin či deformací na okraji vrypu. Druhá kritická zátěž $Lc2$ byla určena v oblastech odlomení či delaminace nebo houževnatého proškrábnutí vrstvy a tedy odhalení. Nicméně u některých vzorků 2. série nebylo možné přesně rozpoznat oblasti ani s využitím obou metod detekce kritických zatížení – mikroskopického záznamu reziduálního vrypu a záznamů náhlé změny hloubky. Oblasti selhání byly u některých vzorků (např. AC44cAD9) spíše nevýrazné a obtížně určitelné. Výsledné hodnoty kritických zatížení u takových vzorků byly určeny především s pomocí barevných nebo intenzitních snímků konfokálního mikroskopu, jako místa vrypu se systematickou změnou barevného/intenzitního odstínu, naznačující větší „prosvítání“ odhaleného substrátu. Výsledky těchto kritických zatížení jsou proto diskutabilní a očekává se, že jsou zatíženy vyšší chybou. U vzorků 3. série jsou lépe rozeznatelné oblasti kritických zatížení, což je pozorovatelné na záznamu hloubky reziduálních vrypů a také ze snímků konfokálního mikroskopu. Určení hodnot kritických zátěží je tak jednoznačnější. Srovnáním hodnot kritických zatížení pro 2. sadu ukazují, že nejvyšší hodnota 1. kritického zatížení při novém měření náleží vzorku AC68AD9, který může vykazovat lepší odolnost proti vnějšímu namáhání než ostatní vzorky této sady. Naopak nejnižší hodnota kritického zatížení náleží vzorku PrSi1AD9, který může vykazovat slabší pevnost povrchu vrstvy a tím i menší odolnost. Vzorky AC44cAD9 a AC44dAD9 vykazují podobné hodnoty pro kritická zatížení s malými odchylkami způsobenými příměsí IPA ve vzorku AC44dAD9. Srovnáním hodnot kritických zatížení pro nové a staré měření u 2. série vzorků zjišťujeme, že nedošlo k výrazným odchylkám hodnot kritických zatížení, pouze u vzorku AC68AD9 lze pozorovat výraznější posunutí hodnot u 1. kritického zatížení.

Vzorky 3. série vykazují lepší povrchovou topografii než vzorky 2. série, což prokazují záznamy hloubky reziduálních vrypů u vzorků AD30-6 a AD30-15. Pozorovatelné je zlepšení povrchové struktury z provedené počáteční topografie, dochází zde pouze k zaznamenání nanesených povrchových nečistot, jako jsou odtržené nebo zapečené kusy materiálu. Zaznamenané vrypy vzorků u starého měření vykazují drsnější strukturu v průběhu zvyšujícího se zatížení, což lze taktéž pozorovat ze záznamů hloubek reziduálních vrypů.

Nové měření vzorků 3. série ukazuje zvyšující se hodnoty prvního kritického zatížení od AD30-2 až po AD30-15, což se z hlediska zvyšující se tloušťky vrstev testovaných vzorků dalo očekávat. U hodnot 2. kritického zatížení lze pozorovat mírný nárůst při novém měření oproti původnímu, navíc dochází k odchylce hodnot vzorků AD30-2 a AD30-4 od ostatních hodnot vzorků 3. série.

11. Diskuze

Při měření vrypové odolnosti testovaných vzorků nanesených vrstev se v některých případech, kvůli širší, avšak nejednoznačně určitelné oblasti povrchových selhání ukázalo být obtížné určit přesně hodnoty kritických zatížení $Lc1$ a $Lc2$, převážně se jednalo o vzorky 2. série. Pro zhodnocení však výrazně nepomáhají ani hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti z provedené indentační zkoušky, které by nám měly více poodhalit, zda nedochází k žádným výrazným změnám u zkoumaného systému vrstva-substrát. Oproti tomu další část testovaných vzorků, označená jako 3. série, vykazuje lepší povrchovou topografii, takže určení kritických zátěží s pomocí mikroskopických záznamů kombinovaných se záznamy hloubky vrypu jsou dostačující. Hodnoty kritických zatížení u vzorků 3. série ukazují na zvýšené hodnoty kritických zatížení $Lc1$ a přímo úměrně souvisí se zvyšující se tloušťkou vrstvy. Tento trend je také patrný i z naměřených hodnot tvrdosti a modulu pružnosti, kdy hodnoty tvrdosti rostou spolu se zvyšující se tloušťkou vrstvy, avšak hodnota modulu pružnosti s tloušťkou vrstvy naopak klesá. Na základě pozorování, lze uvést hypotézu, že u jednovrstvého systému vzorků 3. série by mohlo se zvyšující se tloušťkou docházet ke zlepšení mechanických vlastností a odolnosti vrstvy oproti dvojevrstvému systému s nanesenou mezivrstvou u systému vrstva-substrát. Výzkumy Etienne, Denape et al. a Mackenzie, Huang et al. [30, 32], ukazuje že s rostoucím obsahem křemíkových příměsí by se měla zmenšit oblast selhání v okolí i ve vzniklém vrypu na povrchu vrstvy. Také by mělo dojít k ovlivnění mechanických vlastností ve smyslu snížení hodnot tvrdosti a modulu pružnosti. Data z uvedených výzkumů jenom částečně souhlasí mojí hypotézu, kdy se při snížené tvrdosti zároveň prostorově omezila oblast vzniklých selhání okolo vrypu i vně dle očekávání. Na snímcích z konfokálního mikroskopu je vidět, že při zvyšujícím se obsahu (a tedy i tloušťkou výsledné vrstvy) příměsí dochází ke zvýšení povrchových selhání okolo vrypu. Původní provedené testování na stejných vrstvách nám bohužel nepřineslo lepší vhled do dané problematiky. Výsledky mohly být ovlivněny řadou faktorů, avšak nutno říci, že měření těchto měkkých velmi tenkých polymerních vrstev s tloušťkou desítek nanometrů je na úplné hraně schopností použitého analyzačního přístroje NanoTest, především v rámci nanoindentačních zkoušek.

12. Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo otestovat mechanické a tribologické vlastnosti nanesených hybridních vrstev s antibakteriálními (antimikrobiálními) vlastnostmi za pomoci testovacích metod- scratch testu a nanoindentace. Pro testování bylo připraveno 8 vzorků, které se lišily složením a počtem nanesených vrstev. Pro vyhodnocení povrchu a určení kritických zátěží 3 přejezdové vrypové zkoušky sloužily dvě nezávislé vyhodnocovací metody. Jednalo se studium záznamu hloubky reziduálních vrypů, dále pak o vizuální analýzu snímků z konfokálního mikroskopu. Pro srovnání výsledků se použila data stejných vzorků z testování, které proběhlo v minulosti, aby se zhodnotilo, jaký měl časový odstup 3–5 let vliv na stárnutí nanesených vrstev, a jak se změnila výsledné vlastnosti.

Z hlediska výsledků lze závěrem konstatovat, že v rámci testování jak odolnosti vrstvy za pomoci vrypové zkoušky, tak i testováním mechanických vlastností, došlo ke vzniku různých povrchových selhání vrstvy, které vedly i k úplné delaminace vrstvy ze substrátu u testovaných vzorků. Lze říci, že časový odstup „starého“ a „nového“ měření 3–5 let měření neukázal žádné výrazné změny mechanických a tribologických vlastností studovaných systémů vrstva-substrát. Z hlediska výsledků hodnot získaných při testování je patrné, že vzorky 3. série, které mají nanesenou pouze jednu vrstvu, vykazují lepší povrchovou odolnost proti vrypovému namáhání oproti výsledkům vzorků 2. série, projevuje se u nich navíc vliv zvyšující se tloušťky vrstev. To by mohlo naznačovat, že pro následné aplikace je vhodnější použití jednovrstvé struktury systému vrstva-substrát.

13. Seznam použitých symbolů a zkratek

H	tvrdost
E	Youngův modul pružnosti zkoumaného vzorku
E_i	Youngův modul pružnosti použitého indentačního hrotu
E_r	redukovaný modul pružnosti
P_{\max}	maximální zatížení
h_{\max}	maximální hloubka vtisku hrotu
h_r	konečná hloubka vtisku
h	okamžitá hloubka vtisku
h_c	kontaktní hloubka vtisku
S	kontaktní tuhost
β, m	konstanty
ϵ	konstanta závislá na geometrii hrotu
α	poloviční úhel sklonu hrotu
$A(h_c)$	tvarová funkce hrotu
ν	Poissonův poměr zkoumaného vzorku
ν_i	Poissonův poměr pro použitý indentační hrot
L_c	kritické zatížení
TMSPM	3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát
TEOS	tetraethylorthosilikát
PDMS	polydimethylsiloxan
IPA	izopropylalkohol
HCl	kyselina chlorovodíková

14. Seznam použitých zdrojů

1. World Health Organization, *Antimicrobial resistance: global report on surveillance*. 2014: World Health Organization.
2. Cloutier, M., D. Mantovani, and F. Rosei, *Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities*. Trends in Biotechnology, 2015. **33**(11): p. 637-652.
3. Šlamborová, I., et al., *New type of protective hybrid and nanocomposite hybrid coatings containing silver and copper with an excellent antibacterial effect especially against MRSA*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(1): p. 265-273.
4. Valour, A., et al., *Optical, electrical and mechanical properties of TiN thin film obtained from a TiO₂ sol-gel coating and rapid thermal nitridation*. Surface and Coatings Technology, 2021. **413**: p. 127089.
5. Fakulta strojní - Západočeská univerzita. *Tenké vrstvy 2022* [cited 2022; Available from: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf].
6. Kříž, A., U. ZČU–NTC, and Č. Plzeň, *Mechanické vlastnosti systému tenká vrstva-substrát s rozdílnou tloušťkou TiN*. Metal 2001, 2001.
7. Acosta, E., *Thin Films/Properties and Applications*, in *Thin Films*, A.E. Ares, Editor. 2021. p. 206.
8. Wei, T., et al., *Exploration of smart antibacterial coatings for practical applications*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2021. **34**: p. 100727.
9. Alexopoulos, P. and T. O'sullivan, *Mechanical properties of thin films*. Annual review of materials science, 1990. **20**(1): p. 391-420.
10. Hardwick, D.A., *The mechanical properties of thin films: A review*. Thin Solid Films, 1987. **154**(1): p. 109-124.
11. Kavánová, A., *Hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v průmyslu*, in *Technická univerzita v Liberci*. 2019, Technická Univerzita v Liberci: Liberec. p. 113.
12. Kareš, M., *Vliv vybraných faktorů na adhezní vlastnosti systému tenká vrstva - substrát*, in *Západočeská univerzita*. 2015, Západočeská univerzita v Plzni: Plzeň. p. 70.
13. Holmberg, K., H. Ronkainen, and A. Matthews, *Tribology of thin coatings*. Ceramics International, 2000. **26**(7): p. 787-795.
14. Marusič, L., *Tribologické vlastnosti moderních povlaků*. 2019, České vysoké učení technické ČVUT: Praha. p. 58.
15. Kříž, A., *Tribologická analýza „PIN-on-DISC“*. METAL 2004, Hradec nad Moravicí [online], 2004: p. 8.
16. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
17. Tomastik, J., *Charakterizace tenkých vrstev*, in *Joint Laboratory of Optics UPOL a IoS AS CR*. 2018, Palacky University Olomouc: Olomouc. p. 155.
18. Schwarzer, N. and G.M. Pharr, *On the evaluation of stresses during nanoindentation with sharp indenters*. Thin Solid Films, 2004. **469–470**: p. 194-200.
19. Hardiman, M., T. Vaughan, and C. McCarthy, *The effects of pile-up, viscoelasticity and hydrostatic stress on polymer matrix nanoindentation*. Polymer Testing, 2016. **52**.
20. Rajtmajer, J., *Testování adheze tenkých vrstev metodou cross hatch*. 2016, Západočeská univerzita v Plzni: Plzeň. p. 45.
21. Kříž, A. *Hodnocení vlastností systémů tenká vrstev-substrát*. 2009. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní. Katedra technologie obrábění.
22. Tomáščík, J. and R. Čtvrtlík. *Effect of intrinsic parameters on evaluation of critical loads in nanoscratch test*. in *30th Danubia_Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics*. 2013. Primošten, Croatia.
23. Bull, S.J., *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface and Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 25-32.
24. Valli, J., *A review of adhesion test methods for thin hard coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**(6): p. 3007-3014.

25. von Stebut, J., et al., *Major damage mechanisms during scratch and wear testing of hard coatings on hard substrates*. Thin Solid Films, 1989. **181**(1): p. 555-564.
26. Lovětinská Šlamborová, I., *Antibakteriální materiály a jejich biomedicínské aplikace*. 2012, Technická univerzita v Liberci.
27. Zajícová, V., P. Exnar, and I. Staňová, *Properties of hybrid coatings based on 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate*. Ceramics-Silikaty, 2011.
28. Tripathi, V.S., V.B. Kandimalla, and H. Ju, *Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **114**(2): p. 1071-1082.
29. Wu, K.-H., et al., *Preparation and antibacterial effects of Ag/AgCl-doped quaternary ammonium-modified silicate hybrid antibacterial material*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **98**: p. 177-184.
30. Etienne, P., et al., *Tribological properties of ormosil coatings*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996. **6**(3): p. 287-297.
31. Salazar-Hernández, C., et al., *Anticorrosive properties of PDMS-Silica coatings: effect of methyl, phenyl and amino groups*. Progress in Organic Coatings, 2019. **136**: p. 105220.
32. Mackenzie, J.D., Q. Huang, and T. Iwamoto, *Mechanical properties of ormosils*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996. **7**(3): p. 151-161.
33. Palmisano, G., et al., *ORMOSIL Thin Films: Tuning Mechanical Properties via a Nanochemistry Approach*. Langmuir, 2006. **22**(26): p. 11158-11162.
34. Olympus, *LEXT OLS5000 Brochure*, O. corporation, Editor., EVIDENT Olympus: Shinjuku Monolith, 2-3-1, Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-0914, Japan. p. 42.