

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Charakterizace vlastností
magnetronově naprašovaných vrstev
na bázi kovových skel**

Ondřej Hodan

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Petr Zeman, Ph.D.

Plzeň, 2021

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a k obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

V Plzni dne 16. července 2021

.....

podpis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat lidem, kteří se podíleli na této práci. Děkuji vedoucímu své práce panu prof. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D. za konzultace a poskytnutí odborných článků. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Tomáši Dvořákovi za depozici měřených vzorků, ukázkou naprašování a analýzu složení. Také chci poděkovat panu Ing. Radomíru Čerstvému, Ph.D. za provedení rentgenové difrakce a panu Ing. Tomáši Kozákovi, Ph.D. za pomoc při tvorbě kódu. Zvláštní poděkování patří panu RNDr. Stanislavu Haviarovi, Ph.D. za jeho ochotu, vstřícnost a trpělivost, se kterou mi byl rádcem po celou dobu tvorby této práce.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na zkoumání mechanických vlastností magnetronově naprašovaných vrstev na bázi kovových skel pomocí analytických metod nanoindentace. Byly připraveny čtyři vzorky na bázi Zr–Cu–N s různým obsahem dusíku a mědi, jejichž složení a struktura byly charakterizovány pomocí energiově disperzní spektroskopie a rentgenové difrakce. Vzorky byly zatíženy na nanoindentoru a ze získaných dat byly různými analytickými metodami extrahovány mechanické materiálové konstanty. Vzniklé vpichy byly rovněž nasnímány pomocí mikroskopu atomárních sil a skenovacího elektronového mikroskopu. Získané výsledky jsou diskutovány a porovnány. Jednotlivé metody pak jsou ohodnoceny vzhledem ke svým přednostem nebo svým limitům.

Klíčová slova: nanoindentace, kovová skla, Youngův modul, tvrdost, Poissonovo číslo, pile-up, AFM

Abstract

This bachelor thesis is focused on examination of mechanical properties gained by nanoindentation analytical methods of metallic glass thin films prepared by magnetron sputtering. Four Zr–Cu–N based samples were prepared with various Cu–N content. Their composition and structure was determined by energy dispersive spectroscopy and X-Ray diffraction. Films were examined by indentation technique and mechanical properties were then extracted from received data using various analytical approaches. Formed indents were also scanned using atomic force and scanning electron microscopies. The obtained results are discussed and compared in this work. Each method is rated with respect to its advantages and its limits.

Key words: nanoindentation, metallic glasses, Young's modulus, hardness, Poisson's ratio, pile-up, AFM

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Současný stav problematiky.....	11
2.1	Kovová skla.....	11
2.1.1	Mechanické vlastnosti.....	11
2.2	Tenké vrstvy Zr–Cu	12
2.2.1	Příprava tenkých vrstev.....	12
2.2.2	Vlastnosti tenkých vrstev Zr–Cu.....	13
2.3	Metody určování mechanických vlastností.....	15
2.3.1	Tvrдость	15
2.3.2	Youngův modul.....	17
2.3.3	Nanoindentace.....	18
3	Cíle práce	22
4	Metodika	23
4.1	Užité metody charakterizace materiálů.....	23
4.1.1	AFM.....	23
4.1.2	SEM	24
4.1.3	EDS	24
4.1.4	XRD	25
4.2	Užité metody analýzy mechanických vlastností	25
4.2.1	Metoda podle O-P	25
4.2.2	Metoda podle Choi.....	28
4.2.3	Realizace metod	32
5	Výsledky a diskuze	34
5.1	Příprava vzorků	34
5.2	Indentace vzorků	36
5.3	Drsnost povrchu vzorků	38
5.4	Určené hodnoty	39
5.4.1	Metoda podle O-P	39
5.4.2	Metoda podle Choi.....	41
5.5	Diskuze výsledků a dílčích efektů.....	42
5.5.1	Výsledky O-P	42
5.5.2	Korekce O-P.....	43
5.5.3	Výsledky podle Choi.....	46
5.5.4	Porovnání metod	49
5.5.5	Pile-up	50
5.5.6	Vliv drsnosti povrchu.....	51
5.6	Volba výsledné metody.....	51
6	Závěr	52
7	Seznam literatury	53
8	Přílohy.....	56
8.1	Kódy skriptů.....	56

1 Úvod

Za téma své bakalářské práce jsem si zvolil charakterizaci vlastností magnetronově naprašovaných vrstev na bázi kovových skel. Kovová skla jsou velmi zajímavé nové materiály, které na sebe přitáhly pozornost svými unikátními vlastnostmi a staly se předmětem zájmu v oblasti výzkumu nových materiálů. V současné době jsou to ale právě kovová skla ve formě tenkých vrstev, jež mají nejvíce pozornosti.

Tato práce se zaměřuje na charakterizaci mechanických vlastností tenkých vrstev na bázi Zr–Cu–N za pomoci techniky nanoindentace. Data získaná z nanoindentace jsou pak analyzována pomocí různých metod. Kromě samotné indentace je pozornost zaměřena také na složení a strukturu jednotlivých vzorků, které jsou následně brány do souvislosti se získanými výsledky. Použité metody jsou nakonec porovnávány a evaluovány.

Motivací k zevrubnému zkoumání nanoindentace na kovových sklech je přítomnost tzv. *pile-up* efektů u indentačního vtisku, která je u některých kovových skel velice výrazná. Kvůli tomu dochází u některých měření prováděných podle standardního postupu k systematické odchylce od skutečné hodnoty.

V prvních kapitolách popisují, co to vlastně kovová skla jsou a jaký je současný stav jejich poznání. Následně vytyčují cíle této práce, podle kterých celá příprava tohoto textu probíhala. Práce pak pokračuje částí o metodice, kde jsou popisovány způsoby charakterizace tenkých vrstev využitých pro tento text. Následuje podrobný popis dvou hlavních metod používaných k analýze vzorků, které byly realizovány jako automatické skripty. Poslední velká kapitola se pak soustřeďuje na zpracování dat získaných různými metodami. Její součástí je také diskuze výsledků, použitých metod a zkoumaných vzorků. Text je zakončen výběrem nejvhodnější metody pro tyto konkrétní vzorky.

2 Současný stav problematiky

2.1 Kovová skla

Kovová skla jsou relativně nové materiály, které byly objeveny v šedesátých letech. Přestože v názvu obsahují slovo sklo, tak se tyto materiály od klasických, například křemičitých skel, výrazně liší zejména svými vlastnostmi, které stojí na pomezí skel, kovů, kapalin a pevných látek. Tato kombinace nám nabízí výborný aplikační potenciál. [1]

Jedná se o amorfní kovové slitiny, které se od běžných kovů liší absencí atomové periodicity. Tyto materiály obvykle vykazují homogenitu a izotropní chování. Jelikož v amorfním materiálu se netvoří zrna, tak mají kovová skla výhodu absence krystalových poruch. Příprava skel probíhá za pomoci tuhnutí při velkých chladících rychlostech, tak aby nedošlo k vytvoření krystalické struktury. Od běžných amorfních materiálů se skla odlišují přítomností skelného přechodu, který typicky nastává při ohřívání daných slitin těsně před jeho krystalizací. [2]

Kovová skla obecně dobře odolávají silným kyselinám, jsou oteruvzdorná a velmi pevná. Jejich velkou výhodou je také jejich korozní odolnost. Pokud jde o elektrické vlastnosti, tak mají kovová skla menší teplotní součinitel odporu než krystalické slitiny, což je velmi užitečné v teplotních senzorech, kde chceme eliminovat teplotní drift. Z některých kovových skel jsme také schopni připravit měkké magnetické materiály, které jsou pak vhodné pro použití v transformátorech nebo motorech, kde pak bude ušetřena energie, která by byla přeměněna při hysterezních ztrátách. [1]

2.1.1 Mechanické vlastnosti

Kromě skvělých vlastností zmíněných výše vykazují objemová kovová skla (BMG, *bulk metallic glass*) také nežádoucí chování, jako je křehkost při mechanickém namáhání. Dřívější studie Lewandovského et al.[3] ukázala, že BMG vykazují křehké chování pod kritickou hodnotou poměru modulu pružnosti ve smyku a stlačitelnosti materiálu. Tuto mez je možné charakterizovat hodnotou Poissonova čísla. Taktéž se ve výzkumu publikovaném v roce 2008 [4] ukázalo, že BMG na bázi Zr–Cu–Al s různými příměsemi, které vykazují různě velkou plasticitu, mají rovněž různá Poissonova čísla, které jsou spolu v přímé korelaci. Ukázalo se tedy, že Poissonovo číslo by mohl být užitečný ukazatel pro plasticitu BMG slitin.

Vztah Poissonova čísla a struktury objemových kovových skel byl zkoumán také v článku Xueho et al. z roku 2018 [5], kdy autoři provedli experiment, ve kterém vzorky Zr–Cu–Ni–Al podrobili speciálnímu postupu žihání a přitom zkoumali strukturu vrstev. Konkrétně bylo zkoumáno rozložení nanotvrdostí na ploše při různě dlouhém žihání. Ukázalo se, že došlo ke zvýšení

průměrné nanotvrdosti ze zhruba 6,5 GPa na 8,4 GPa po 16 hodinách žíhání. Taktéž došlo ke zvýšení homogenity rozložení tvrdostí po ploše.

Je zřejmé, že kovová skla mají unikátní vlastnosti, které si zaslouží další výzkum, jelikož se nabízí k využití v nejrůznějších oborech. Nicméně v této práci se zajímáme o vlastnosti kovových skel ve formě tenkých vrstev.

2.2 Tenké vrstvy Zr–Cu

2.2.1 Příprava tenkých vrstev

Magnetronové naprašování (*magnetron sputtering*) je druhem fyzikální depozice z plynné fáze (*physical vapour deposition*, PVD). Tato technika se stala jednou z významných metod, které jsou dnes používány k depozici široké škály povlaků, které mají unikátní mechanické nebo jiné vlastnosti. [6] Technologie naprašování tenkých vrstev kovových skel má oproti metodám přípravy BMG výhodu velké rychlosti chladnutí, která umožňuje vytvoření neuspořádané amorfni struktury, typické pro kovová skla. [1, 2]

Základní princip naprašování spočívá v bombardování katodové desky ionty s velkou energií, které vznikají v doutnavém výboji, který se nachází před terčem. Bombardování ionty pak způsobuje vyražení (*sputtering*) atomů terče, které poté ulpívají na substrátu, kde vytvářejí vrstvu. Kromě toho je používáno magnetické pole, které udržuje sekundární elektrony v blízkosti terče, a tím zvyšuje pravděpodobnost, že dojde k ionizaci v důsledku srážky elektronu s atomem. Zvýšená účinnost ionizace pak způsobí zvýšení hustoty plazmatu, která pak dále zvyšuje bombardování terče ionty. [6]

Nevyvážené magnetronové naprašování (*unbalanced magnetron sputtering*) se od toho běžného liší tím, že prstenec z magnetů je silnější oproti centrálnímu pólu v ose terče. Při tomto uspořádání není všechna magnetická indukce směřována do oblasti mezi póly magnetů, ale některé siločáry směřují směrem k substrátu, čímž je způsoben pohyb části plazmatu stejným směrem. Tato konstrukce pak prokazuje vyšší tok atomů terče na substrát.

Pro depozici více materiálů lze s výhodou použít více magnetronů najednou, kdy můžeme snadno měnit složení vrstev změnami parametrů naprašování. [7, 9] Při použití více magnetronů jsou pak magnety různě rozloženy vzhledem k jejich sousedům. Magnety mohou být konfigurovány buď se stejnou, v tom případě mluvíme o tzv. ‘*mirrored systems*’, nebo opačnou, v tom případě jde o ‘*closed field system*’, polaritou vzhledem k sousedním magnetronům. V případě systémů se stejně polarizovanými magnetrony jsou siločáry soustředěny pryč od substrátu (směru magnetronu)

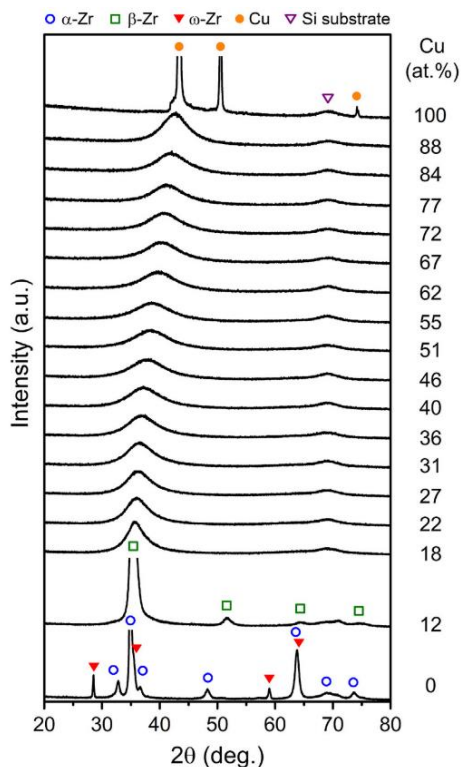
a soustředí se na stěny komory. V opačném případě častěji používaných *close field* systémů je plazma směřováno do oblasti substrátu a dochází jen k malým ztrátám na stěnách komory. [6]

Tyto procesy probíhají za nízkého tlaku v přítomnosti inertního plynu, kterým je nejčastěji argon. Tento plyn ale můžeme nahradit jiným, který pak bude reagovat s naprašovanými částicemi a vytvoří sloučeninu. Takto můžeme připravovat například vrstvy oxidů nebo nitridů. Parametrem, který pak sledujeme je kromě tlaku také jeho průtok, který je nutný pro náhradu spotřebovaného plynu.

Dalším důležitým vývojem prošla metoda magnetronového naprašování, když začalo být používáno pulzní magnetronové naprašování (*pulse magnetron sputtering*, PMS), kde jsou výboje cyklicky vytvářeny na určitou krátkou dobu. Tato metoda umožnila díky svým unikátním vlastnostem vytváření mnohem hladších vrstev i na substrátech složitějších tvarů. [8]

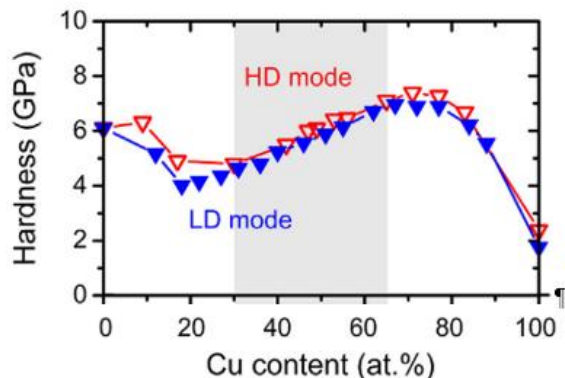
2.2.2 Vlastnosti tenkých vrstev Zr–Cu

Vrstvy na bázi zirkonia a mědi jsou obvykle připravovány nereaktivním způsobem pomocí dvou magnetronů s příslušnými materiály terčů. V našem případě byly připraveny tak, že magnetron se Zr byl provozován na stejnosměrném režimu a magnetron s Cu v režimu pulzním. Pokud budeme měnit podmínky pulzního naprašování Cu, tak můžeme podle proudové hustoty pozorovat změny vlastností a struktury připravených vrstev. V článku Zemana et al. [10] byly připraveny vzorky z různým obsahem Cu, přičemž jejich podíl se pohyboval mezi 12 a 88 at.% s kroky po 3 – 4 %, viz následující obrázek.



Obrázek 1: Křivky XRD naměřené na vrstvách Zr–Cu s různým obsahem Cu za LD podmínek ZEMAN, P. et al.. Amorphous Zr–Cu thin-film alloys with metallic glass behavior [10]

Pro vrstvy připravené za nízké proudové hustoty (*low density*, LD) byla ze snímků XRD zjištěna krystalická struktura pouze při 0, 12 a 100 at.% Cu, viz obr. 1. Ukázalo se, že materiál má amorfnní strukturu od 18 do 88 at.% Cu. U vzorků připravených za HD podmínek byla zjištěna užší oblast složení s amorfnní strukturou od 30 do 83 at.% Cu. Do tohoto rozsahu spadá také vzorek bez dusíku, který byl zkoumán v této práci. Jelikož byl připravován za podobných podmínek, můžeme předpokládat, že bude amorfnní. O analýze vzorků bude řeč v kapitole 5. Při tomto experimentu byl také zkoumán vliv složení a podmínek pulzního naprašování Cu (LD nebo HD) na mechanické vlastnosti. Na následujícím obrázku je ukázána závislost tvrdosti povrchu na obsahu Cu.



Obrázek 2: Závislost tvrdosti vrstvy na obsahu Cu a podmínkách přípravy ZEMAN, P. et al.. Amorphous Zr–Cu thin-film alloys with metallic glass behavior [10]

Je zřejmé, že tvrdost dosahuje maxima asi od 70 do 80 at.% Cu, přičemž při LD podmínkách se pohybuje od 4,0 GPa do 6,9 GPa. Při HD podmínkách se tvrdost pohybuje v intervalu od 4,8 GPa do 7,5 GPa. Tyto maximální hodnoty jsou asi 3x větší než tvrdost čisté zirkoniové vrstvy. Taktéž byly pozorovány výskyty pile-upů kolem indentů, což mohlo vést k přecenění hodnot tvrdosti, jelikož skutečná kontaktní plocha byla větší a standardizované metody měření tvrdosti zatím tyto efekty do úvahy neberou.

Další zajímavé informace byly získány pomocí simulací molekulární dynamiky (MD) simulací v článku Houšky et al. [11]. Jelikož tyto algoritmy dokáží reprodukovat růst vrstvy atom po atomu, mohou nám poskytnout informace, které nelze získat experimentální cestou. Při těchto simulacích byl mimo jiné zkoumán vliv složení na krystalické uspořádání. Ukázalo se, že vrstvy s větším obsahem Zr mají větší sklon k tvoření uspořádaných krystalických oblastí. To se shoduje s výsledky výše zmíněného článku [10]. Simulace byla také použita ke zkoumání vlivu energie dopadajících atomů na výslednou strukturu vrstvy. Ukázalo se, že při malých energiích atomů (0,5 – 5,0 eV) dochází k růstu vrstev s povrchem bohatým na Cu. Zvyšování energií pak vede ke snížení tohoto jevu.

2.3 Metody určování mechanických vlastností

2.3.1 Tvrdost

Tvrdost je definována jako schopnost materiálu odolat trvalému proniknutí jiným materiálem. Tato schopnost je důležitá zejména pro povrchy materiálů, kde pak můžeme říct, že tvrdost je odolnost proti vniknutí jiného tělesa. Tvrdost je charakteristika, která vychází jak z pružných, tak plastických vlastností měřeného materiálu. Materiály se také chovají odlišně při různých způsobech zatěžování. Konvenční způsoby určování tvrdostí jsou například metody podle Brinella, Berkoviče, Vickerse, Rockwella nebo Knoopu. Se zvyšujícím se zájmem o zkoumání tenkých vrstev a povlaků došlo k rozvoji metod měření tvrdosti a také jejich standardizaci (ISO 14577-1). Nicméně, výsledky měření tvrdosti silně závisí na testovacím systému, který tedy musí být správně kalibrován, a je třeba použít standardizované referenční materiály, aby bylo zajištěno dosažení stejných výsledků pro měření v oblastech se stejnými normami, ať už v lokálním nebo celosvětovém měřítku [12].

Dělení metod

Pro účely této práce je nejdůležitější indentační tvrdost. Nejzákladnější zjednodušené dělení metod pro určení tvrdosti je podle průběhu zatěžovací síly na statické a dynamické, kde v prvním

případě je na vzorek působeno konstantními nebo pomalu se měnícími silami. V případě dynamického měření se síly prudce mění a jedná se hlavně o měření nárazy. Statické testy se pak dělí podle způsobu získání výsledné hodnoty buď ze síly a plochy vpichu nebo podle hloubky průniku.

Konvenční metody – makrotvrdot

Nejběžnější metody, které jsou dnes používány k měření makrotvrdoti jsou ty podle Brinella, Vickerse, Rockwella nebo Knoop.

Tvrdot podle Brinella využívá kuličky známého průměru vyrobené z tvrdého kovu, která je vtlačována do povrchu vzorku. Po odstranění zatěžovací síly, která je rovněž známá, je měřen průměr vtisku. Získaná Brinellova tvrdost je pak přímo úměrná hodnotě podílu síly a povrchu indentu. [12]

$$HBW = 0,102 \cdot \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Brinellova tvrdost je při použití kuličky z karbidu wolframu označena písmeny HBW, po kterých následuje informace o průměru kuličky, zatěžovací síle a době vtlačování.

Rockwellova tvrdost je měřena metodou, při které je indenter vtlačován do povrchu vzorku nejprve menší počáteční silou, při které po určité době změříme hloubku a pokračujeme na maximální zatížení, které je rovněž po danou dobu udržováno konstantní. Následuje uvolnění zpět na počáteční sílu, po které pak je zatížení odstraněno úplně. Počáteční síla umožňuje určení referenční hloubky, podle které se pak získá hloubka h , jenž je rozdílem hloubky po uvolnění na počáteční sílu a prvotního zatížení. [12]

$$HR = N - \frac{h}{S}$$

Konstanty N a S jsou standardizovány pro konkrétní materiály.

Metoda podle Vickerse využívá indenter ve tvaru jehlanu se čtvercovou podstavou s vrcholovým úhlem 136° . Po skončení zatěžování známou silou po danou dobu, která je označena za číslem tvrdosti, jsou změřeny úhlopříčky vtisku, z nichž je pak vypočítána skutečná plocha vtisku podle následujícího vztahu. [12]

$$HV = \frac{2F \sin(136^\circ/2)}{d^2}$$

Knoopův test je podobný tomu od Vickerse. Jako indentor slouží jehlan s kosočtvercovou podstavou, kde se po zatěžování tvrdost vypočítá jako poměr zatěžovací síly a projektované plochy vypočítané z rozměru delší úhlopříčky. [12]

$$HK = 0,451 \cdot \frac{F}{d^2}$$

Mikrotvrdość

V případě mikrotvrdość přichází v úvahu jen diamantové indentory a používají se testy podle Vickerse a Knoopa. Při měření mikrotvrdość je důležitá velká přesnost kontroly zatěžovací síly a měření vtisku. Velikosti tvrdostí při měření v rozsahu mikrotvrdość vychází vždy větší než v případě makrotvrdość. To je dáno tím, že při větším zatížení dojde k vytvoření větších vtisků, kde podíl elastické deformace na celkové je velmi malý a po uvolnění zatížení dojde jen k malému zmenšení plochy. V případě mikro a makro rozsahů je tvrdost počítána jako podíl síly a skutečné plochy vtisku, kde výsledek se neudává v jednotkách SI, ale označuje se symboly reprezentujícími konkrétní metodu a podmínky, při kterých probíhá. Například v případě Vickersovy zkoušky se tvrdost může značit například 440HV30/20, kde 440 MPa označuje zjištěnou hodnotu tvrdosti při zatěžování silou 30 kgf po dobu 20 s, která se udává, pokud se liší od 10–15 s.

2.3.2 Youngův modul

Youngův modul neboli také modul pružnosti v tahu je veličina s rozměrem mechanického napětí, které je definována jako

$$E [Pa] = \frac{\sigma [Pa]}{\varepsilon [-]}$$

kde σ je mechanické napětí a ε je poměrná deformace. Modul pružnosti můžeme chápat také jako směrnici přímky závislosti napětí na deformaci. Tato křivka je podobná přímce v počáteční části namáhání, než začne docházet k tečení materiálu a trvalým deformacím.

V případě objemových materiálů se měření této veličiny provádí klasickými mechanickými zkouškami, při kterých je prováděno namáhání příslušného druhu (tah, smyk...). U tenkých vrstev však tuto možnost nemáme. V tomto případě se používají hlavně nanoindentace, které nám tuto hodnotu umožňují získat z indentačních dat. Metody analýzy pak budou popsány v následující kapitole.

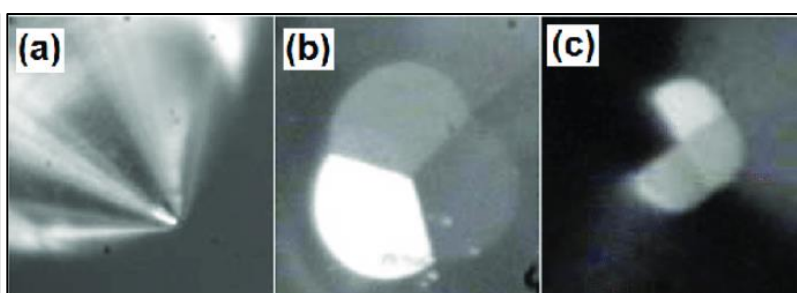
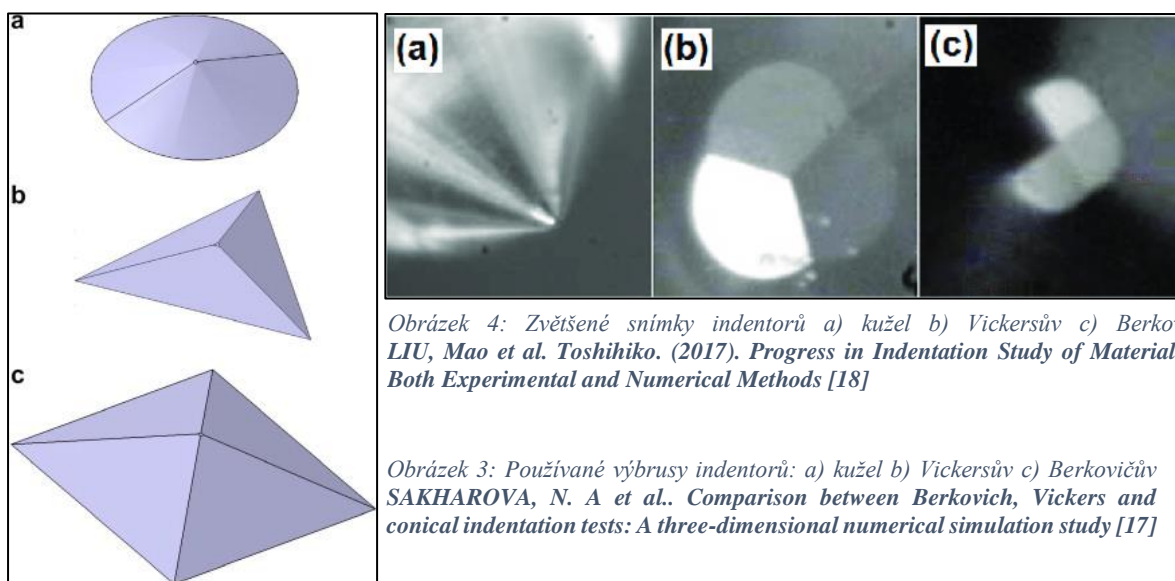
V této práci bude opakovaně použit pojem relativního (nebo v jiné literatuře efektivního) modulu pružnosti E_r (E_{eff}). Ten je definován jako

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

kde E je skutečný modul pružnosti vzorku, E_i je modul indentoru a ν (ν_i) je Poissonovo číslo vzorku (indentoru). Relativní modul odpovídá zjištěné hodnotě z nanoindentace. Pokud tedy chceme zjistit skutečný modul pružnosti, je třeba znát Youngův modul indentoru i měřeného vzorku. [20, 21]

2.3.3 Nanoindentace

Předmětem této práce je však nanoindentace, která je vedle ostatních metod, používaných na určování tvrdostí, zcela specifická. Hlavním rozdílem je kromě jiného zatěžovací síla, která se pohybuje od jednotek až po stovky mN. Pro analýzu vzorků v této práci byly ale použity síly jen do 10 mN. Použití tak malých sil klade ještě větší nároky na přesnost kontroly a měření hodnot při indentacích. Nanoindentace, vzhledem k použití malých sil, dosahuje malých hloubek, čímž nám umožňuje měřit tenké povlaky a filmy, aniž by výsledky výrazněji ovlivňoval substrát. Malé indentační hloubky tedy vyžadují velmi kvalitní výbrus hrotů, jelikož se více projevují nedokonalosti u špičky. U nanoindentace se také používá více druhů indentorů, nejdůležitější jsou Vickersův a Berkovičův, viz obrázky 4 a 5, které jsou pravidelnými jehlami se čtyřhrannou a trojhrannou základnou. Tyto jehly mají shodné funkce projektovaných ploch, závislých na hloubce vpichu. V této práci byl použit Berkovičův indentor, který je výhodný mimo jiné také z důvodu jednodušší výroby, kde vždy dosáhneme ideálně bodové špičky, což nám zaručují tři stěny, které v této různoběžné poloze mají jen jeden společný bod.



Obrázek 4: Zvětšené snímky indentorů a) kužel b) Vickersův c) Berkovičův LIU, Mao et al. Toshihiko. (2017). *Progress in Indentation Study of Materials via Both Experimental and Numerical Methods* [18]

Obrázek 3: Používané výbrusy indentorů: a) kužel b) Vickersův c) Berkovičův SAKHAROVA, N. A et al.. *Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study* [17]

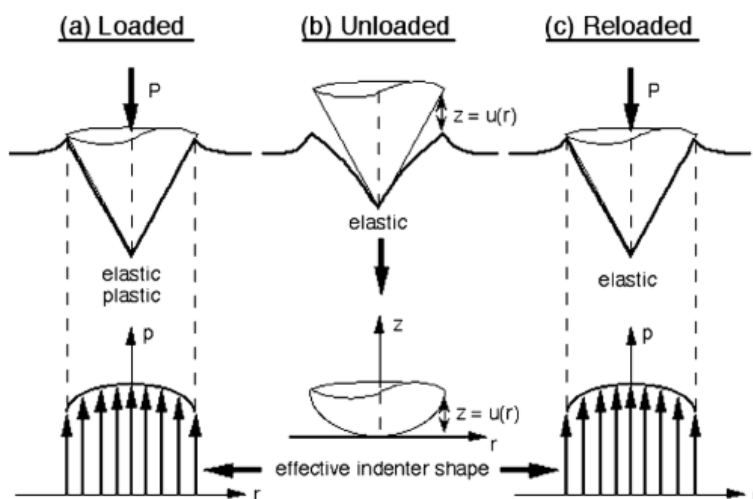
Nanoindentace se používá měření mechanických vlastností povrchů materiálů, zejména tvrdosti. Nicméně tuto metodu lze použít také na určení modulu pružnosti (Youngova modulu) u povrchů objemových materiálu nebo tenkých vrstev. Při této technice dochází k zatěžování povrchu ostrým a tvrdým indentorem, který ideálně podléhá velmi malým pružným deformacím, což je ekvivalentní vysokému modulu pružnosti. Materiálem, který toto velmi dobře splňuje je diamant. Jeho modul pružnosti se může pohybovat od 800 do 1200 GPa, a proto je nejrozšířenějším materiálem na výrobu indentorů. Tyto hroty jsou poté vtlačovány do materiálu, zatímco zaznamenáváme sílu a posun hrotu ve vertikálním směru.

Po vykreslení získaných dat dostaneme křivku charakteristického tvaru, viz obr. 9. Křivku lze rozdělit na část, kde dochází ke zvyšování síly působící na vzorek a indentor je vtlačován do vzorku a na část, kde velikost síly zmenšujeme a materiál se díky své pružnosti snaží vrátit do původní pozice. Při zvyšování zatěžovací síly z nuly až na hodnotu P_{max} , které odpovídá maximální deformace do hloubky h_{max} , dochází zároveň k plastické i elastické deformaci. K tomu však kvůli trvalým plastickým deformacím nemůže dojít i při působení nulovou silou zůstává v povrchu vtisk, jehož hloubka se značí h_f , viz obr. 9, 10. V celé této práci jsem se rozhodl zatěžovací část křivky značit l-křivka, od slova *loading*, a druhou část křivky, kde je zátěž snižována, budu označovat jako u-křivku, od slova *unloading*.

Efektivní tvar indentoru

Myšlenka efektivního je použita k popisu deformací, které probíhají při indentaci tuhým kuželem. [19] Základním předpokladem tohoto konceptu je existence pouze elastické deformace při odlehčování či znovuzatížení. Plastické deformace jsou přitom do úvahy brány pouze při prvotním vpichu. Popis pomocí efektivního tvaru byl odvozen z pozorování získaných ze simulací na bázi metody konečných prvků a později potvrzen přímým pozorování vpichů.

Při prvním průniku indentoru je při maximální zátěži tvar vpichu perfektně přizpůsoben indentoru. Při následném snižování zatěžovací síly pak dochází ke změně tvaru vpichu kvůli rozdílnému rozložení elastických deformací v závislosti na vzdálenosti od špičky kuželu. Po odlehčení pak má indent lehce konvexní tvar. Vertikální vzdálenosti v každém bodě pak určují efektivní tvar indentoru. Pokud budeme znovu zatěžovat až do maximální síly, bude se kontaktní plocha postupně zvětšovat až do dosažení opětovného dokonalého obklopení indentoru materiálem, viz obr. 5. Ukázalo se tak, že právě zvětšování a zmenšování kontaktní plochy při zatěžování a odlehčování je důvodem nelinearity u-křivky. Ukázalo se také, že právě mocninné funkce, které se používají pro aproximaci u-křivek, jsou dobrou aproximací tohoto konceptu. [19]



Obrázek 5: Efektivní tvar indentoru

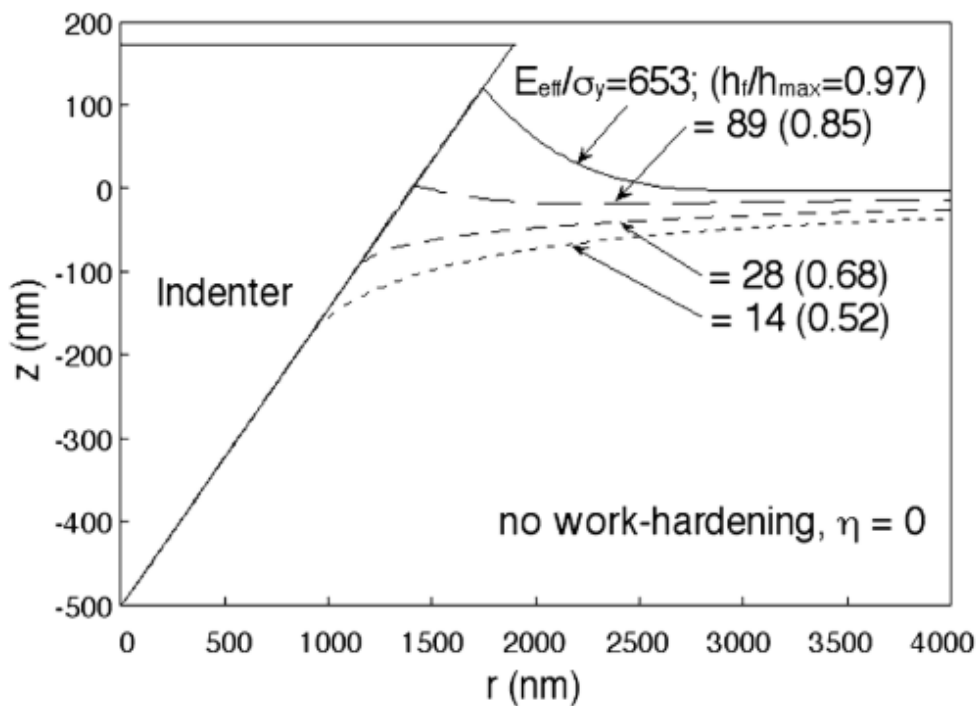
OLIVER, W.C. C a G.M. PHARR. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.* [19]

Pile-up a sink-in

Jak už bylo nepřímo zmíněno dříve v textu, konvenční metody pro analýzu mechanických vlastností pomocí nanoindentace povrchu v sobě neobsahuje kompenzaci pro tzv. pile-up a sink-in efekty, které vznikají na okrajích vpichů indentoru. Při pile-upech dochází k navršení materiálu kolem stěn indentoru, což má za následek zvětšení skutečné kontaktní plochy. Zjištěná plocha tedy bude menší a dojde k přehodnocení naměřené tvrdosti. V extrémních případech můžeme dokonce získat hodnoty až o 50% větší než skutečné, což nelze pokládat za přijatelnou odchylku. Pile-up efekty jsou důsledkem plasticity materiálu, jelikož při elastických deformacích dochází vždy jen k sink-in jevu, tedy propadnutí materiálu kolem hrotu. [5, 21]

Problémem nepřesné analýzy je tedy výchozí předpoklad, že aproximace, ze které tyto postupy, které budou popsány později, vychází, je odvozena z teorie elastické deformace. Ukázalo se, že materiály, které vykazují pile-up efekty lze charakterizovat poměrem efektivního modulu pružnosti a meze kluzu E_{eff}/σ_y . Obě tyto jednotky mají rozměr mechanického napětí a jejich poměr je tedy bezrozměrné číslo. Simulace pomocí metody konečných prvků a později reálná měření ukázaly, že materiály s větším poměrem také vykazují větší pile-up deformace. Další umocnění tohoto jevu způsobeno schopností materiálu k deformačnímu zpevnění, ke kterému dojde v blízkosti indentoru při zatěžování.

Nakonec byl díky metodě konečných prvků nalezen parametr, který může být experimentálně změřen a který umožňuje předpovídat chování kolem indentoru. Parametrem je poměr výsledné hloubky indentu k hloubce při maximálním zatížení h_f/h_{max} . Toto číslo lze snadno získat z indentačních dat. Pokud se tento parametr blíží nule, pak můžeme kolem okrajů indentu předpokládat téměř elastické deformace. Naopak pokud se h_f bude blížit h_{max} , budou největší roli hrát deformace plastické, což bude mít za následek výrazné pile-upy, viz následující obrázek. [5]



Obrázek 6: Vliv poměrů E_{eff}/σ_y a h_f/h_{max} na pile-up (z hloubka vpichu)
 OLIVER, W.C. C a G.M. PHARR. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.* [19]

3 Cíle práce

1. Stručně shrnout poznatky v oblasti tenkovrstvých materiálů na bázi Zr–Cu a metod k určování mechanických vlastností takových materiálů pomocí indentačních metod.
2. Seznámit se s přípravou vrstev Zr–Cu–N metodou magnetronového naprašování a charakterizaci jejich složení a struktury.
3. Podílet se na měření indentačních charakteristik a snímkování připravených indentů a vytvořit automatické skripty vyhodnocující indentační křivky.
4. Vyhodnotit získané výsledky a provést jejich diskuzi z pohledu použitých metodik a připravených vrstev.

4 Metodika,

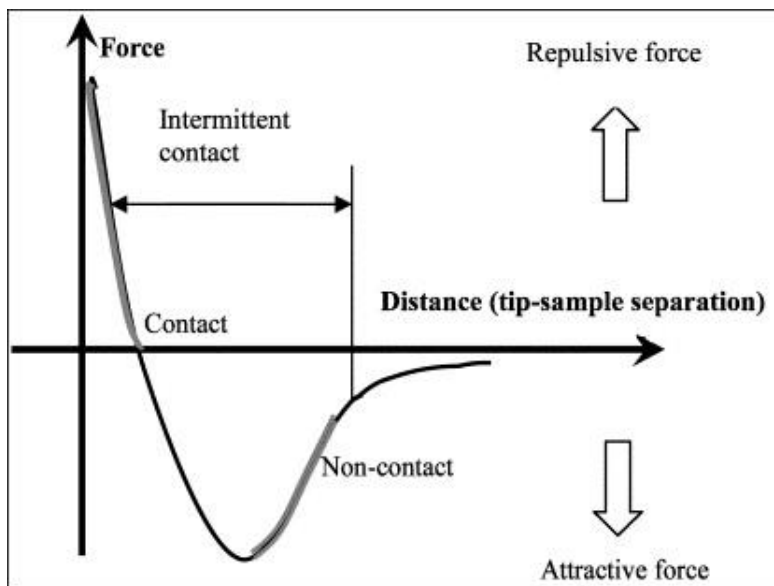
4.1 Užité metody charakterizace materiálů

Tato podkapitola slouží jako vysvětlení metod charakterizace tenkých vrstev, které budou zmiňovány v průběhu textu.

4.1.1 AFM

Mikroskop atomárních sil (*atomic force microscope*, AFM) je druh mikroskopie užívající skenovací sondy (*scanning probe microscopy*, SPM). Jedná se o skenovací zařízení, které nám umožňuje pořizovat snímky povrchu ve velmi vysokém rozlišení. Jeho hlavní výhodou je to, že můžeme sestavit trojrozměrný obraz topografie povrchu, jelikož AFM nám dává konkrétní údaje o hodnotě výšky taktéž s velkou přesností. [12] Typické rozlišení AFM ve vertikální ose může dosáhnout až 0,1 nm. Rozlišení závisí na ostrosti hrotu a pohybuje se kolem 10 nm.

Princip fungování AFM spočívá v měření malých sil, které působí mezi povrchem vzorku a hrotem, který funguje jako sonda. Závislost síly na vzdálenosti vzorku a hrotu je na obrázku 7. [14]



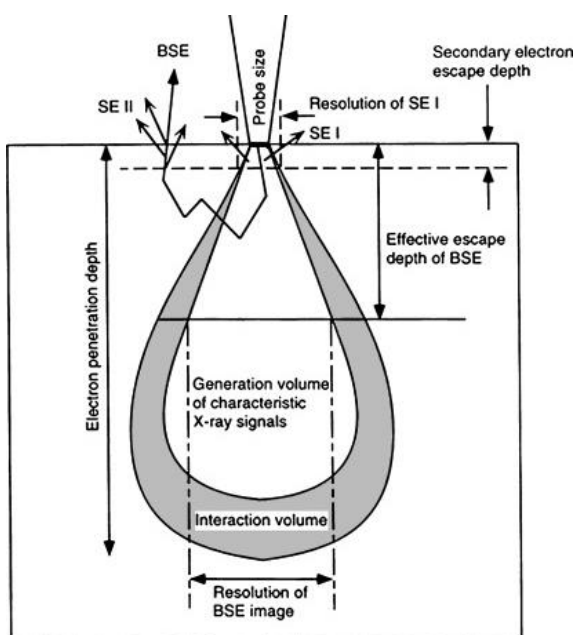
Obrázek 7: Závislost síly na vzdálenosti vzorku a hrotu
JALILI, Nader, Karthik LAXMINARAYANA. *A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences* [15]

Tyto síly jsou nepřímo měřeny skrze ohyb tenkého nosníku. [12] V této práci je využíván semikontaktní nebo také pokleповý mód (*tapping mode*), při kterém se rozkmitaný hrot jednou za čas dostane do kontaktu s povrchem. Tento způsob nám umožňuje změřit povrch i skrze vrstvu kapaliny, např. tenkou vrstvu kondenzované vody, což by jinak nebylo možné. [13]

4.1.2 SEM

Skenovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscopy*, SEM) je další ze zobrazovacích technik, která je používána pro charakterizaci tenkých vrstev. Výhodou SEM je schopnost pořízení velmi kvalitních snímků. Nicméně tento způsob nám nepodává žádnou informaci o hloubce jako AFM, ale pouze dvourozměrný obrázek. Další jeho vlastnost, kterou lze pokládat za nevýhodu, je nutnost měření vodivých materiálů. Rozlišení mikroskopu jde podle typu až pod 1 nm. [13]

Princip fungování SEM spočívá v bombardování povrchu elektrony s vysokou energií, které jsou pomocí magnetických čoček soustředěny ideálně do bodu (reálně jednotky nm^2). Tyto dopadající elektrony pak způsobují emise sekundárních částic z objemu materiálu (elektrony, fotony). Tyto sekundární částice jsou používány pro pořízení snímků. Nejlepší rozlišení získáme, pokud použijeme detektor pravých sekundárních elektronů, které díky své malé energii, a tudíž krátké volné dráze vylétají z malé hloubky, tzn. SE obraz.



Obrázek 8: Oblast emise sekundárních částic
WANG, Zhong Lin, Jean L. LEE. Chapter 9 -
Electron Microscopy Techniques for Imaging
and Analysis of Nanoparticles [16]

4.1.3 EDS

Energiově dispersní spektroskopie (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, EDS) je technika používaná k mikroanalýze prvkového složení zkoumaného objemu. Tato metoda se často používá ve spojení s elektronovými mikroskopy (SEM...) nebo i samostatně. [14]

Princip fungování spočívá v bombardování povrchu vzorku elektrony, které poté vyrazí jiné elektrony z atomových obalů. Vzniklé díry ve slupkách jsou poté zaplněny elektrony z vyšší energetické hladiny. Při přeskoku je emitován pro materiál charakteristický foton, jehož energie je závislá na energetickém rozdílu hladin. Přístroj pak zaznamená energetické spektrum, ze kterého zjistíme složení. [12, 14]

4.1.4 XRD

Rentgenová difrakce (X-Ray diffraction, XRD) je nedestruktivní metoda používaná k charakterizaci krystalických materiálů. Měří závislost intenzity odraženého záření na úhlu dopadu, kde jednotlivé peaky odpovídají krystalickým rovinám v materiálu. Získaný vzor je charakteristický pro danou krystalickou fázi různých látek, které je možné dohledat ve volných databázích.

4.2 Užité metody analýzy mechanických vlastností

4.2.1 Metoda podle O-P

Tato metoda je založená na upravené proceduře, kterou publikovali v roce 1992 W. C. Oliver a G. M. Pharr [20] a je základem nejrozšířenější metodiky obsažené v ISO 14577-1 [27] pro vyhodnocování indentačních testů. Tato metoda vychází z poznatku, že část křivky závislosti zatěžovací síly P a hloubky h , kde dochází ke snižování zátěže, lze aproximovat mocninou funkcí ve tvaru,

$$P = \alpha h^m \quad (1)$$

kde α a m jsou fitovací konstanty.

Důležité je, že při tomto procesu dochází jen k velmi malým plastickým deformacím. Jelikož touto metodou budeme určovat i modul pružnosti, musíme se snažit měřit jen elastickou složku deformace, čemuž se můžeme přiblížit tím, že při indentacích budeme cyklicky snižovat a zvyšovat zátěž, dokud nedojdeme do bodu, kdy tyto deformace budou téměř dokonale elastické.

Jak je známo z teorií elastické deformace, pro tuhost při odjímání zatížení v oblasti maximálního zatížení platí následující vztah,

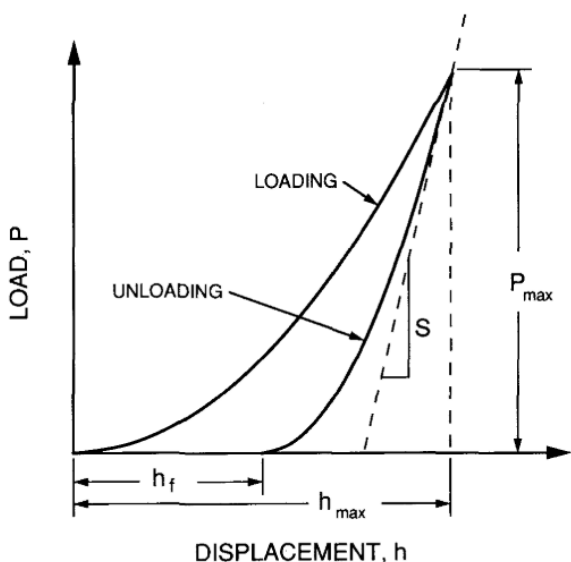
$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2)$$

kde S je tuhost, A je projektovaná plocha a E_r je relativní modul pružnosti.

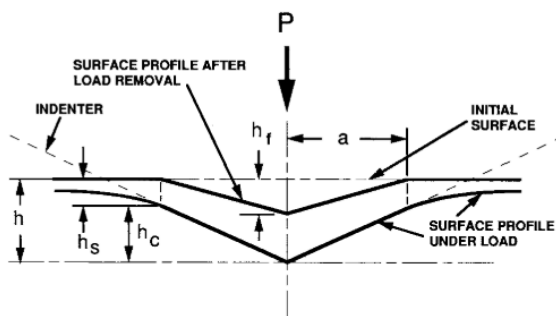
Tato tuhost odpovídá směrnicí tečny v horní části u-křivky, viz obr. 9. To odpovídá tedy i derivaci síly působící na vzorek podle hloubky.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3)$$

Ze vztahu (2) neznáme plochu A ani relativní Youngův modul E_r , který nezávisí na zatížení. Tuhost i plocha jsou funkcemi maximálního zatížení a příslušných hloubek. Ještě je potřeba zavést značení různých charakteristických hloubek. Hloubka při maximálním zatížení P_{\max} je obvykle značena h_{\max} a hloubka residuálního vtisku, tedy vtisku, který zůstane po odstranění zatěžovací síly, se značí h_f . Nicméně hloubka, která je důležitá pro nás, je kontaktní hloubka. Tedy hloubka části vpichu, kde je materiál v kontaktu s indentorem při maximálním zatížení, viz obr. 9.



Obrázek 9: Průběh l a u -křivky
 OLIVER, W.C., G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [20]



Obrázek 10: Charakteristické hloubky při indentacích.
 OLIVER, W.C., G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [20]

Kontaktní hloubka musí ležet v oblasti mezi h_f a h_{\max} . Podle O-P lze h_c vypočítat ze vztahu,

$$h_c = h_{\max} - h_s = h_{\max} - \frac{(\pi-2)}{\pi}(h - h_f) \quad (4)$$

kde h_s je hloubka deformace bodů na okraji plochy, kde dochází ke kontaktu s indentorem, a h_{\max} je největší hloubka dosažená při maximální síle. Tyto rozměry lze lépe pochopit z obrázku 10.

Vztah (4) lze pak dále upravit na

$$h_c = h_{\max} - \frac{(\pi-2)}{\pi} 2 \frac{P}{S} = h_{\max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (5)$$

kde P lze zaměnit za P_{\max} , jelikož nás zajímá pouze kontaktní hloubka při maximální zátěži.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (6)$$

ε je konstanta charakterizující tvar indentoru. Například pro kužel je rovna 0,72 a pro rotační paraboloid 0,75. Tímto tvarem nicméně není skutečný tvar indentoru, ale tzv. efektivní tvar indentoru vysvětlený v kapitole 2.3.3.

Tyto kontaktní hloubky h_c jsou důležité, jelikož nám je následně umožněno přesně určit kontaktní plochu, která figuruje vztahu (2) jako funkci h_c .

Podle postupu O-P musíme nejprve určit poddajnost samotného zatěžovacího aparátu přístroje C_f . Poddajnost vzorku C_s vyjádříme jako převrácenou hodnotu skutečné tuhosti vzorku S_s ze vztahu (2) jako

$$C_s = \frac{1}{S_s} = \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (7)$$

Celková naměřená poddajnost C je převrácenou hodnotou naměřené tuhosti S a je dána součtem poddajnosti rámu zatěžovacího přístroje C_f a vzorku C_s .

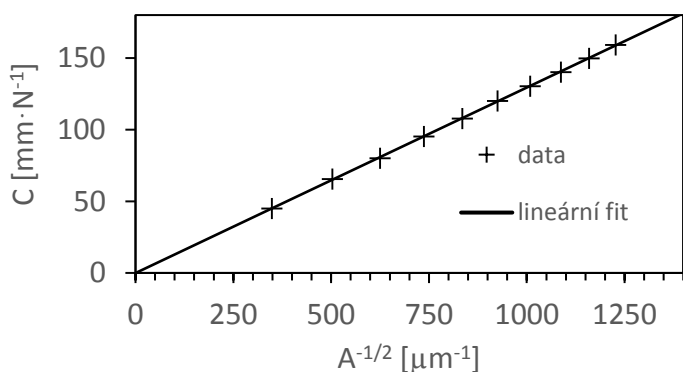
$$C = \frac{1}{S} = C_f + C_s = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (8)$$

Z toho plyne, že mezi C a $A^{-1/2}$ je lineární vztah, kde C_f můžeme odečíst z průsečíku přímky dat osou poddajnosti, viz obr. 11.

Odhad funkce plochy lze vypočítat z geometrie, kterou by měl Berkovičův indentor mít v ideálním případě. Tedy

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 \quad (9)$$

První odhad E_r je pak určen ze směrnice přímky z dat $C - A^{-1/2}$. Abychom mohli zanedbat nedokonalost tvaru u hrotu (tupost), vezmeme jen data z největších vpichů. Lineární aproximace dat získaných ze vzorku ZrCu_19, který jsem z důvodu nejlepších výsledků vybral pro demonstraci metody, je vykreslena na následujícím obrázku.



Obrázek 11: Grafický odhad poddajnosti rámu C_f ze závislosti celkové poddajnosti C na parametru plochy $A^{-1/2}$

Poddajnost přístroje může výrazně ovlivnit výsledek. Nicméně v našem případě je vypočítaná poddajnost C_f rovna přibližně 0,48 a tedy je o dva řády menší než naměřené celkové poddajnosti. Může být tedy zanedbána, jak je zřejmé z obrázku 11. C_f tedy položíme rovné nule a dostáváme vztah

$$C = \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (10)$$

Odkud dostaneme

$$A = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2} \frac{1}{C^2} \quad (11)$$

Z tohoto vztahu můžeme dopočítat ostatní plochy pomocí příslušných tuhostí, resp. poddajností ze vztahu (11). Funkci plochy pak vyjádříme ve tvaru

$$A = 24,5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (12)$$

Tento tvar nemá žádný fyzikální důvod. Jde pouze o snahu co nejlépe zachytit podstatu vlivu deformací u špičky indentoru, jejichž vliv klesá s rostoucí hloubkou. První člen popisuje funkci ideálního Berkovičova indentoru, jak už bylo ukázáno výše. Všechny další členy mají za úkol zachytit odchylky od tohoto ideálu tím, že k výsledné ploše část přidají. Při stejné hloubce h by tedy tupý hrot měl mít větší skutečnou projektovanou plochu. Po určení koeficientů C pak znovu dopočítáme E_r a případně celou proceduru opakujeme tak, aby se pro všechny zátěže E_r blížilo konstantní hodnotě.

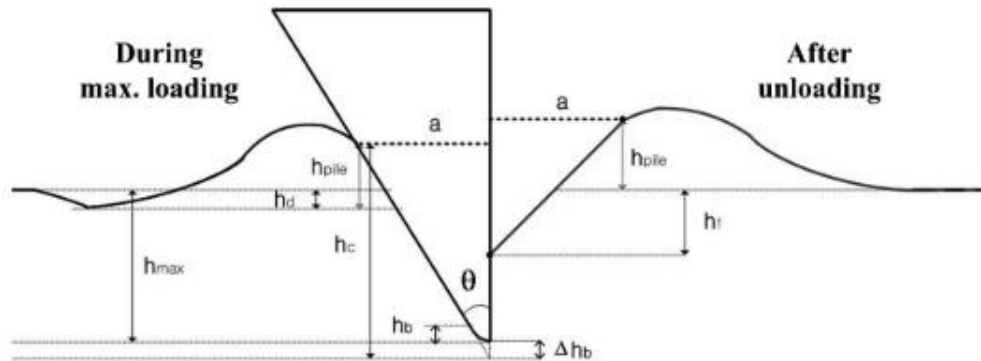
Při výpočtu tvrdosti samozřejmě stačí použít získané plochy a vydělit jimi příslušné maximální síly.

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (13)$$

4.2.2 Metoda podle Choie

Metoda, která bude podrobně rozebrána v následujících odstavcích, vychází z práce, kterou v roce 2004 publikovali Yeol Choi, Ho-Seung Lee a Dongil Kwon. [21] Jedná se o metodu, která umožnila jednoduchým způsobem určovat tvrdost a Youngův modul, přičemž bere v úvahu změny kontaktní plochy, které jsou způsobeny pile-up a sink-in efekty.

První důležitou odlišností od metody O-P je výpočet kontaktní plochy A_c , kde se do úvah přidávají změny tvaru vzorku kolem indentoru při maximálním zatížení, viz obr. 12.



Obrázek 12: Charakteristické hodnoty hloubek,
 Choi, Y. et al. Analysis of sharp-tip-indentation load-depth curve for contact area determination taking into account ple-up and sink-in effect [2]

Kontaktní hloubku h_c je tedy možné vyjádřit jako

$$h_c = h_{\max} + h_{\text{pile}} - h_d + \Delta h_b \quad (14)$$

Následně je již možné vypočítat i kontaktní projektovanou plochu pro Berkovičův indentor ze vztahu

$$A_c = \pi \tan^2 \Phi h_c^2 \quad (15)$$

$$A_c = \pi \tan^2 \Phi (h_{\max} + h_{\text{pile}} - h_d + \Delta h_b)^2 \quad (16)$$

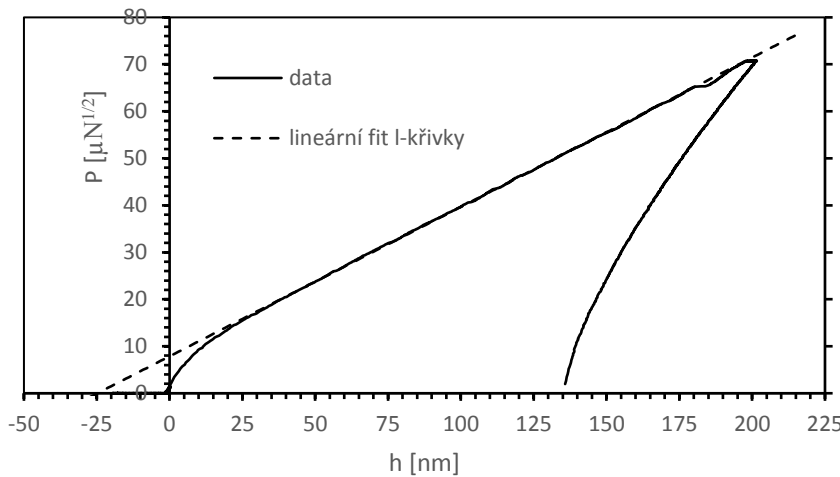
Úhel θ je efektivní úhel, který odpovídá úhlu mezi stěnou a osou rotace pro indentor tvaru kuželu. Stejný vztah pro plochu samozřejmě platí také pro Vickersův a Berkovičův indentor, které mají stejný efektivní úhel.

Vliv ztupení indentoru, který má velký efekt na výsledky analýzy, je zde, na rozdíl od metody podle O-P, zachycen v jediné konstantě, která nahrazuje funkci plochy. Pro určení ztupení hrotu Δh_b byl v článku navržen postup jeho určení, při kterém využijeme linearitu mezi hloubkou a druhou odmocninou zatěžovací síly. Tento předpoklad vychází z analytického vztahu pro popis l-křivky ve tvaru

$$P = \alpha (h + \Delta h_b)^2 \quad (17)$$

$$\sqrt{P} = \sqrt{\alpha} (h + \Delta h_b) = K (h + \Delta h_b) \quad (18)$$

Po odmocnění síly je získána funkce, ve které koeficient K je směrnice přímky, která vznikla z l-křivky a hloubka tuposti hrotu je průsečíkem s osou hloubky v její záporné části. Je tedy velmi jednoduché dopočítat tuto hodnotu analyticky. Na obrázku níže je tvar skutečné indentační křivky s odmocněnou silou. V oblasti malých sil dochází k nelinearitě a křivka se odchyluje dolů od ideální přímky. K tomu dochází v oblasti, kdy do vzorku proniká část, kde je indentor ztupen. Hodnota Δh_b bude získána z průběhu přímky, jejíž směr odpovídá tomu z oblasti vyšších zatížení, kde je průběh lineární.



Obrázek 13: Odhad tuposti hrotu z tvaru l-křivky

Pro další postup bude zavedena konstanta f , která je dána poměrem mezi skutečnou kontaktní hloubkou h_c a hloubkou danou součtem maximální hloubky a tuposti hrotu Δh_b .

$$f = \frac{h_c}{h_{\max} + \Delta h_b} = \frac{h_{\max} + h_{\text{pile}} - h_d + \Delta h_b}{h_{\max} + \Delta h_b} \quad (19)$$

Po úpravě je možné vyjádřit kontaktní hloubku A_c jako

$$A_c = \pi \tan^2 \Phi f^2 (h_{\max} + \Delta h_b)^2 \quad (20)$$

Konstantu f můžeme dále považovat za zastoupení kontaktní hloubky h_c . Nyní je třeba zjistit, jak lze z dat indentovacího přístroje tuto hodnotu zjistit. Obecný vztah pro průběh l-křivky, které je možné vyjádřit ze vztahů (19) a (20), je

$$P = \pi (\tan^2 \Phi) H f^2 (h + \Delta h_b)^2 \quad (21)$$

Průběh u-křivky lze popsat vztahem

$$P = \alpha' (h - h_f)^m = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (22)$$

Derivace síly podle hloubky pro l a u-křivky při maximálním zatížení budeme značit S_L a S_U . Po provedení analytické derivace podle h u obou předchozích rovnic dostaneme

$$S_L = 2\alpha(h + \Delta h_b) = 2\pi(\tan^2\theta)Hf^2(h + \Delta h_b) \quad (23)$$

$$S_U = \alpha m(h - h_f)^{m-1} \quad (24)$$

S_U také odpovídá následujícímu vztahu, který vychází ze vztahu (2)

$$S_U = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (25)$$

Kombinací předchozích rovnic je pak odvozen vztah pro výpočet f ,

$$f = \left(\frac{\beta}{\pi \tan \Phi} \right) \left(\frac{S_L}{S_U} \right) \left(\frac{E_r}{H} \right) \quad (26)$$

kde β a úhel θ jsou konstanty a směrnice S_U a S_L jsou získány z dat indentoru. Poměr relativního modulu pružnosti a tvrdosti je zatím neznámý. Autoři popisují, že je možné jej vyjádřit pomocí poměru elastické energie a celkové energie. Téměř čistá elastická energie je získávána při odlehčování indentoru, a proto je možné elastickou práci získat integrací vztahu (22) pro u-křivku:

$$W_e = \int_{h_f}^{h_{\max}} \alpha (h - h_f)^m dh = \frac{1}{m+1} \alpha (h_{\max} - h_f)^{m+1} \quad (27)$$

Celková energie je pak obdobně vypočítána z l-křivky (17):

$$W_{\text{tot}} = \int_0^{h_{\max}} \alpha (h + \Delta h_b)^2 dh \approx \frac{1}{3} \alpha (h_{\max} + \Delta h_b)^3 \quad (28)$$

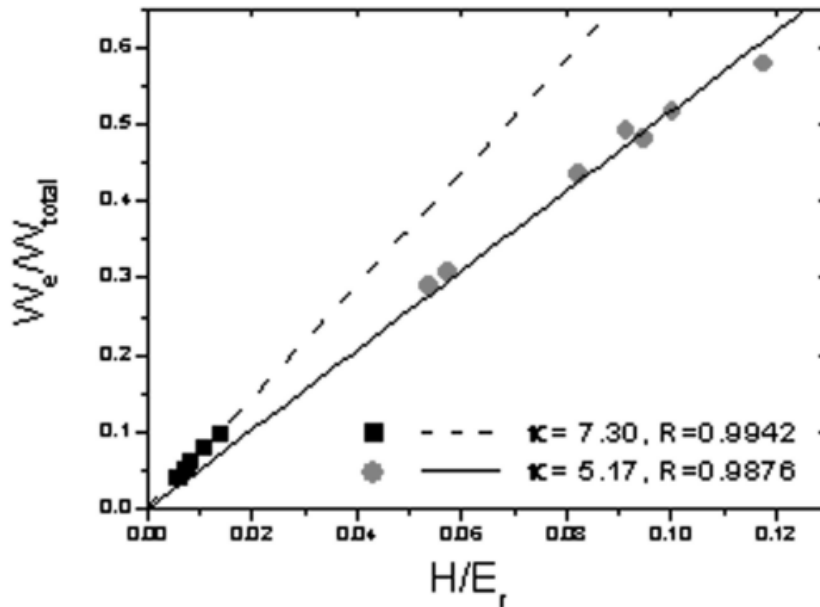
Vydělením těchto veličin je vyjádřen vzorec

$$\frac{W_e}{W_{\text{tot}}} = \frac{3}{m+1} \left(\frac{h_{\max} - h_f}{h_{\max} + \Delta h_b} \right) \quad (29)$$

Bylo zjištěno, že tento poměr má lineární závislost na poměru Youngova modulu a tvrdosti.

$$\frac{W_e}{W_{\text{tot}}} = \kappa \frac{H}{E_r} \quad (30)$$

κ je pak bezrozměrná konstanta, která je dle autorů částečně nezávislá na materiálu. Velikost této konstanty byla stanovena empiricky určováním tvrdostí pro různé vzorky pomocí pozorování kontaktních ploch. Poměr W_e/W_{tot} byl určen pomocí vztahu (29) a κ byla získána jako směrnice lineární aproximace dat. Materiály zkoumané v článku lze rozdělit do dvou kategorií, kde κ nabývá dvou různých hodnot v závislosti na velikosti poměru W_e/W_{tot} , viz obr. 14.



Obrázek 14: Konstanta κ v závislosti na We/W_{tot} ,
 Choi, Y. et al.: Analysis of sharp-tip-indentation load-depth curve for contact area determination taking into account ple-up and sink-in effect [21]

Kombinací vztahů je dosaženo vyjádření konstanty f , přičemž ve vzorci se nachází jen hodnoty, které lze získat z indentačních křivek.

$$f = \left(\frac{\kappa\beta}{\pi \tan \Phi} \right) \left(\frac{S_L}{S_U} \right) \left(\frac{W_{tot}}{W_e} \right) = \left(\frac{\kappa\beta(m+1)}{3\pi \tan \Phi} \right) \left(\frac{S_L}{S_U} \right) \left(\frac{h_{max} + \Delta h_b}{h_{max} - h_f} \right) \quad (31)$$

Z dat indentoru může být tedy vypočítána konstanta f , s jejíž pomocí je následně zjištěna kontaktní plocha A_c pomocí vztahu (20). Tvrdost a modul pružnosti jsou pak snadno získány ze vztahů

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (32)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_U}{\sqrt{A_c}} \quad (33)$$

4.2.3 Realizace metod

V těchto odstavcích stručně popisují fungování kódů, které jsou používány k analýze naměřených dat z Hysitronu. Nebudu zde popisovat konkrétní části kódu řádek po řádku, ale jen fyzikální a matematické postupy, které jsem chtěl, aby kód zrealizoval.

Metoda podle O-P

Realizace na základě této metody byla provedena skriptem v softwaru Matlab, jehož kód je k nahlédnutí v příloze 8.1. Skript využívá v Matlabu již zabudovanou funkci minimalizace funkce

v závislosti na nějakém parametru. Vstupem skriptu byly vektory projektovaných ploch, které byly vypočítány z hloubek a ideální geometrie indentoru. Dalšími vstupními proměnnými jsou také tuhosti (derivace) jednotlivých u-křivek, které byly sebrány z výsledků skriptu pro metodu Choi. To bylo možné, jelikož výpočet těchto derivací není nijak ovlivněn samotnou metodikou metody Choi, ale jedná se pouze o analytickou derivaci mocninného fitu přes data u-křivek. Kód poté stejně jako v popsaném článku určí prvotní odhad modulu pružnosti jako směrnici lineárního fitu poddajností, tedy převrácené hodnoty tuhosti, a převrácených hodnot odmocněných ploch. Dále se jen určí koeficienty funkce plochy tak, že je opakovaně počítán modul, tak aby pro nižší hodnoty zátěží byly co nejnižší odchylky modulu od těch vyšších. Tímto způsobem se projevuje ztupení hrotu, které chceme ve funkci plochy zachytit.

Metoda podle Choi

Tato metoda byla také realizována v softwaru Matlab, kde jsem ji rozdělil na dva skripty. První z nich měl za úkol určit ztupení hrotu Δh_b . Kromě toho ale také filtroval hrubá vložená data ve formě dvou vektorů, které reprezentují hodnoty hloubek a sil hrotu na vzorek. Prvním krokem je odříznutí části dat před kontaktem hrotu se vzorkem. Data jsou po malých krocích procházena a v každém kroku je počítána jednoduchá numerická derivace. Když data začnou růst, derivace se zvýší na určitou mez a data před tímto místem jsou odstraněna. Dalším rozdělení dat musí být provedeno k určení částí I a u-křivky. Ukončení části I-křivky je rozpoznáváno pomocí druhé numerické derivace, jelikož se růst funkce prudce zastaví po dosažení maximální síly. Následně dochází k samotnému určení Δh_b , tak, že postupným zkracováním křivky zleva odstraňujeme část ovlivněnou ztupením, viz obr. 14. Při každém kroku dochází k výpočtu lineárního fitu a z jeho analytického předpisu je vypočítán průsečík s osou h . Proces je zastaven poté, co se dvě po sobě jdoucí hodnoty průsečíku liší pouze o zadanou malou hodnotu.

Druhý skript počítající mechanické vlastnosti pak pouze dosazuje jednotlivé hodnoty do vztahů z článku [21]. Vysvětlení si zaslouží jen způsob získání směrnic nebo také derivací u a I-křivky. Směrnice I-křivky je získána numerickou derivací kvadratického fitu ve smyslu nejmenších čtverců. Směrnice u-křivky pak byla získána analytickou derivací u-křivky předepsané rovnicí (24). Konstanta κ je pak vybrána podle poměru elastické a celkové práce W_e/W_{tot} vzhledem k rozhodující hodnotě 0,15.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Příprava vzorků

Metodou magnetronového naprašování byly připraveny čtyři vzorky na bázi Zr–Cu–N s různým složením, které bylo změřeno pomocí EDS. Složení je vypsáno v následující tabulce.

Pracovní název vzorku	Zr at. %	Cu at. %	N at. %	Označení v dalším textu
ZrCuN_19	53	47	0	5Zr–5Cu
ZrCuN_34	52	29	19	5Zr–3Cu–2N
ZrCuN_32	49	23	28	5Zr–2Cu–3N
ZrCuN_39	50	6	44	5Zr–1Cu–4N

Tabulka 1: Složení zkoumaných vzorků

Označení v pravém sloupci vychází z poměrů procentuálních složení zaokrouhlených na celé desítky. Nové označení, které bude používáno po zbytek textu, v sobě tedy implicitně obsahuje přibližné složení vrstvy.

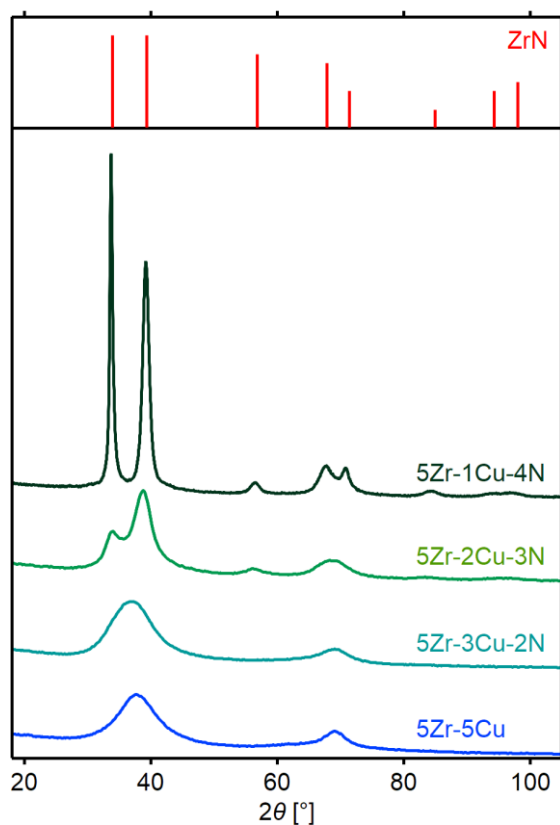
Všechny vzorky byly připraveny metodou magnetronového naprašování se zirkoniovým a měděným terčem, přičemž na Zr terči bylo použito DC sputteringu. Cu magnetron byl provozován v pulzním režimu za různých časů sepnutí a různých frekvencí. Vzorky s obsahem dusíku byly připravovány reaktivní metodou, kde byl obsah dusíku řízen průtokem. Podmínky přípravy jsou zaznamenány v tabulce 2.

Vzorek	p_0 [Pa]	Φ_{N_2} [sccm]	P_{Zr} [W]	U_{Hi_Cu} [V]	t [μ s]	f [Hz]	P [W]
5Zr–5Cu	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,0	155	867	200	37	50
5Zr–3Cu–2N	$21 \cdot 10^{-6}$	1,2	188	707	200	27	50
5Zr–2Cu–3N	$7 \cdot 10^{-6}$	1,7	186	717	200	23	50
5Zr–1Cu–4N	$34 \cdot 10^{-6}$	4,0	170	683	200	2	50

Tabulka 2: Parametry přípravy vzorků

Veličina p_0 je tlak před zahájením depozice, Φ_{N_2} je průtok dusíku komorou a P_{Zr} je výkon na Zr magnetronu v DC režimu. Magnetron s Cu byl buzen pulzně s napětími U_{Hi_Cu} , kde pulzy měly délku t a opakovaly se s frekvencí f . Na substrátu bylo u všech vzorků nastaveno předpětí, které odpovídalo příkonu $P = 50$ W.

Na obrázku níže jsou křivky získané z dat XRD.



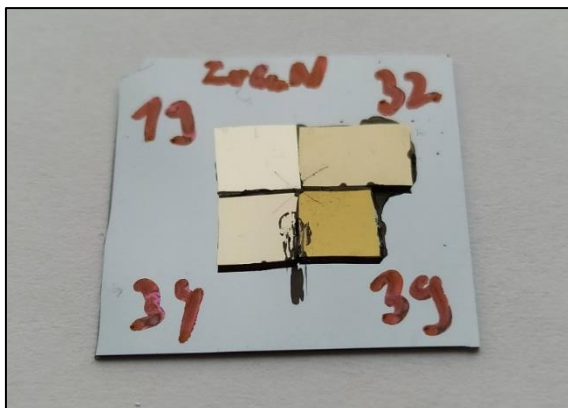
Obrázek 15: Závislost amplitudy na úhlu z dat XRD

Vzorky s nižším obsahem dusíku můžeme vzhledem k malým peakům považovat za amorfni. Vzorek 5Zr-1Cu-4N má mnohem výraznější peaky, které odpovídají krystalům kubického Zr-N podle standardu 00-209-56 databáze PDF-2.

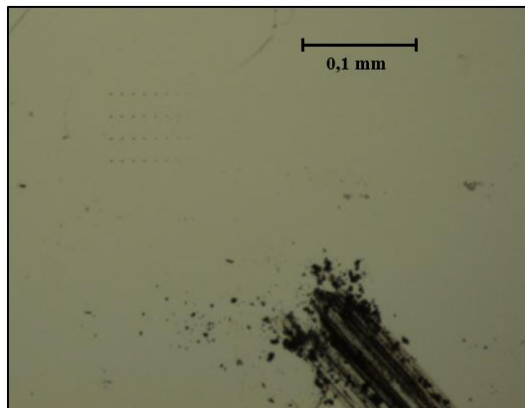
Pro vzorek bez dusíku můžeme potvrdit předpoklad o amorfni struktuře vrstev Zr-Cu při cca 50 at.%, který spadá do širokého intervalu 18 – 88 at.% Cu pro formování kovových skel, který byl experimentálně zjištěn v článku. [10]

5.2 Indentace vzorků

Na obrázku 16 vidíme všechny již zatížené vzorky přilepené na křemíkovou destičku. Každý vzorek byl velký asi $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Ze společných rohů vzorků vycházejí vrypy, které byly použity pro snadnější orientaci při hledání vpichů, jelikož ke každému snímku byly k dispozici snímky z optického mikroskopu, na kterých je zobrazen vryp i vpichy. Příklad takového snímku je na obrázku 17.

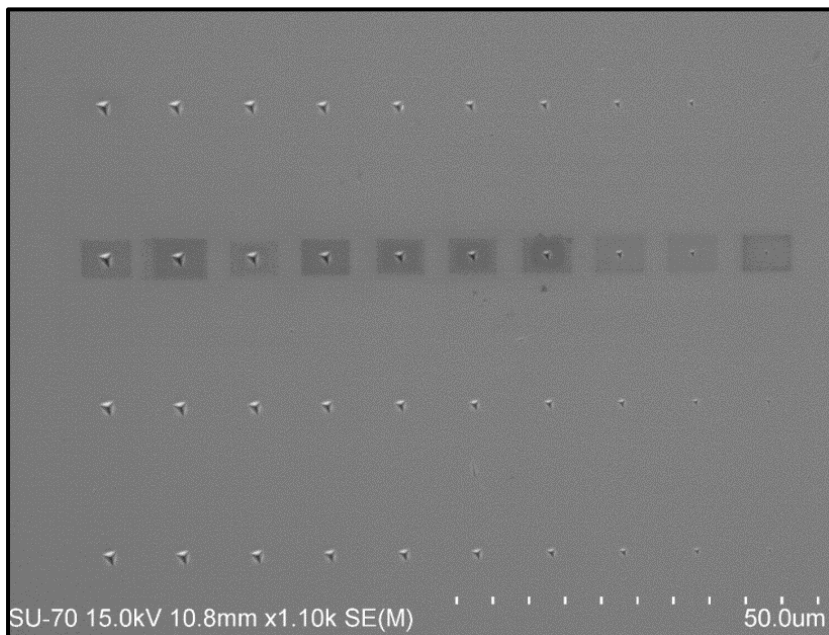


Obrázek 16: Zkoumané vzorky po zatížení



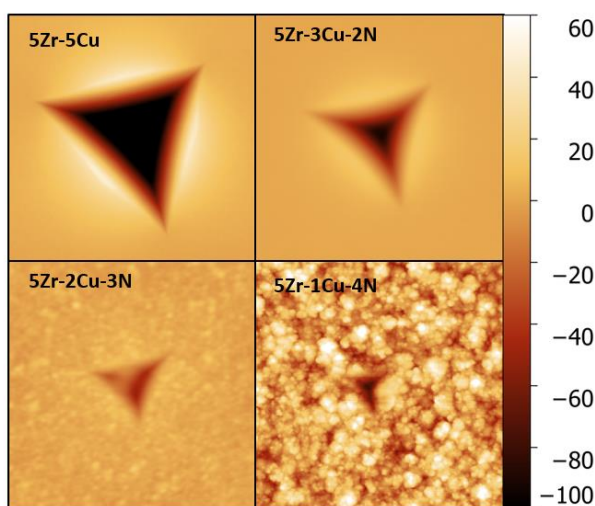
Obrázek 17: Snímek z optického mikroskopu - poloha vpichů

Na všech čtyřech vzorcích byly na přístroji Hysitron provedeny čtyři metodicky stejné série po deseti indentech, kde byly použity zatěžovací síly od 1 do 10 mN. Indenty v jednotlivých sériích jsou od sebe vzdáleny $10 \mu\text{m}$ a samotné série jsou odděleny $20 \mu\text{m}$, viz následující obrázek.

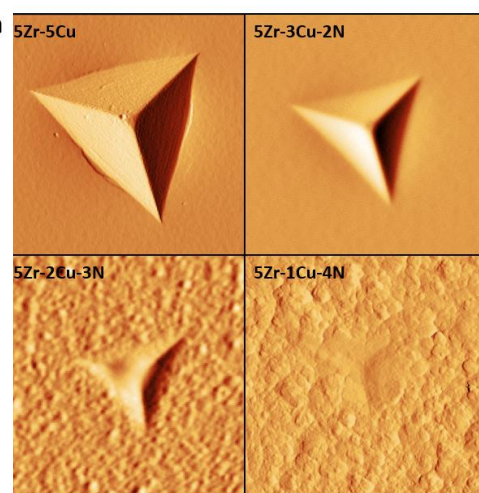


Obrázek 18: Přehledový snímek vzorku 5Zr-5Cu (SEM). (Na druhé sérii je vidět zbarvení vzorku, ke kterému došlo kvůli vystavení skenovacímu elektronovému paprsku, který na povrch dopadal při detailním skenování jednotlivých vpichů před provedením přehledového snímku)

Na obrázku 19 je porovnání největších vpichů (10 mN) ze snímků pořízených AFM v nekontaktním nebo pokleповém módu. Všechny snímky mají rozměr $3 \times 3 \mu\text{m}$ a umožňují nám tak vizuální porovnání. Na pravé straně obrázku je společná barevná z-škála, kde nula odpovídá střední hodnotě výšky v rovné části snímku bez samotného vpichu a deformací v jeho okolí. Již letným pohledem je jasné, že vzorek 5Zr–5Cu (bez dusíku) je nejméně tvrdý ze všech, jelikož reziduální vpich je největší a má nejlépe definovaný tvar a okraje. Lepší představu o skutečném vzhledu vpichů nám můžou poskytnout snímky vytvořené z dat amplitudy kmitů snímacího hrotu při nekontaktním módu, jelikož dávají iluzi nasvícení ze strany, která je způsobena změnou amplitudy kmitů hrotu při různé rychlosti stoupání nebo klesání po mikrotopografii povrchu, viz obr. 20.

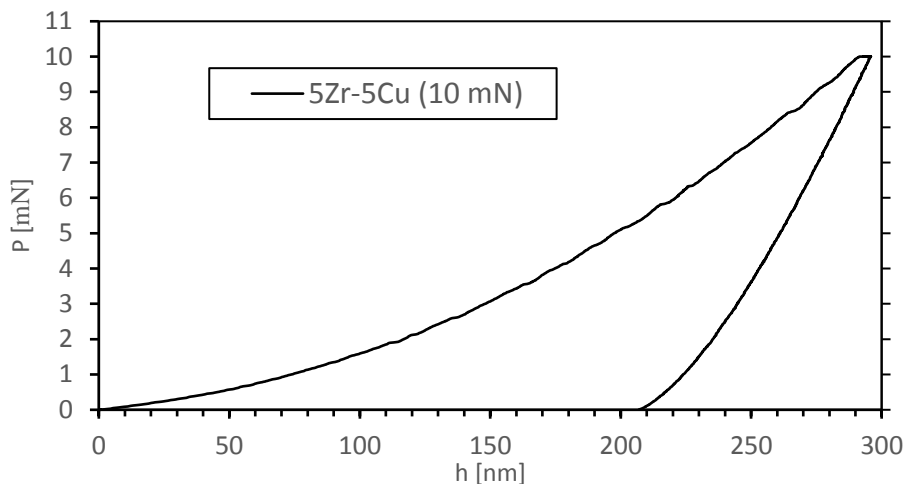


Obrázek 19: Porovnání největších vpichů (AFM - height, $3 \times 3 \mu\text{m}$)



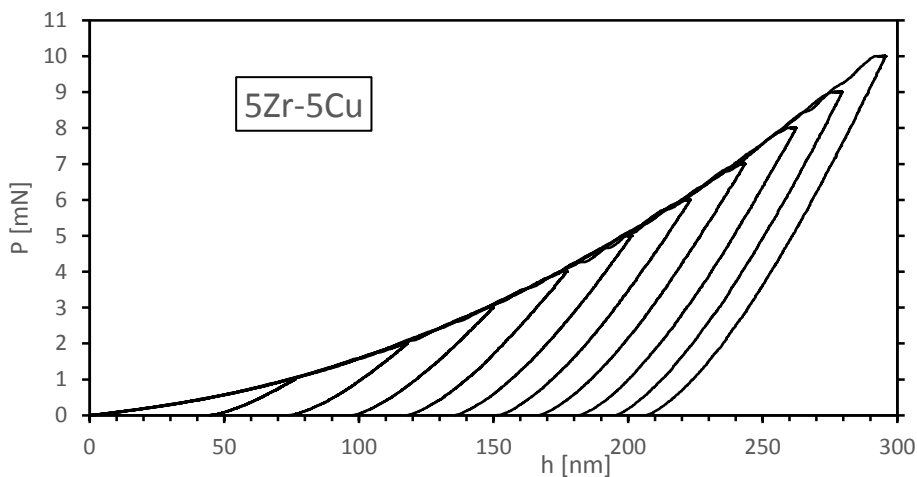
Obrázek 20: Porovnání největších vpichů (AFM - magnitude, $3 \times 3 \mu\text{m}$)

Poté co byly pro všechny vzorky pořízeny AFM snímky, vždy alespoň dvou sérií provedených vpichů, byla provedena měření ploch indentů, které byly zamýšleny jako referenční hodnoty pro pozdější porovnání. Data z indentoru pak byla analyzována pomocí dvou indentačních metod popsaných výše. Obě zvolené metody využívají data z indentoru, která mají formu dvojic hodnot odpovídající síle a hloubce. Reálná křivka dat závislosti síly na hloubce pro vzorek 5Zr–5Cu při maximální síle 10 mN vypadá takto.



Obrázek 21: Graf závislosti F na h pro skutečná data ($P_{\max} = 10$ mN)

Na dalším grafu je k maximálnímu vpichu přidáno 9 zbylých indentačních křivek, které pomohou lépe pochopit vliv síly vpichu na deformaci. Z grafu se zdá, že tvar, a tedy i předpis, 1-křivky je skutečně stejný pro všechna maximální zatížení.



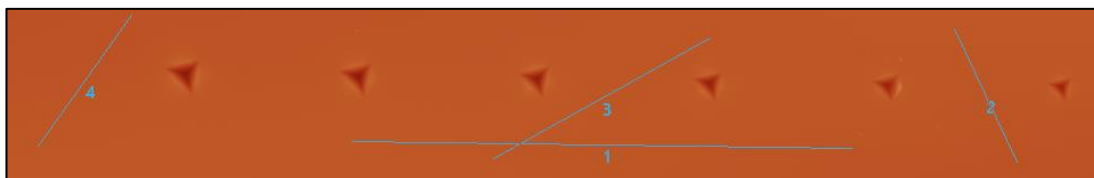
Obrázek 22: Grafy závislosti P a h pro všechny maximální síly

5.3 Drsnost povrchu vzorků

Vzorky rozdílného složení vykazovali velké rozdíly v drsnosti, které se ukázali být důležité při analýze vpichů, jak bude rozebráno později. V programu Gwyddion byla provedena analýza drsnosti povrchu v místech bez vpichů, tak aby byly započítány jen mikronerovnosti dané způsobem přípravy a vlastnostmi materiálu vrstvy. Drsnost povrchu bude charakterizována hodnotou průměrné drsnosti Ra , která je počítána z výškového profilu $z(x)$ pomocí následujícího vztahu.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$$

Drsnosti, které jsou uvedeny v tabulce 3, byly vypočítány jako aritmetické průměry z několika profilů drsnosti zvolených na různých místech mimo indenty například takto.



Obrázek 23: Příklad výběru profilů pro výpočet drsnosti Ra

Vzorek	Ra [pm]
5Zr–5Cu	235
5Zr–3Cu–2N	192
5Zr–2Cu–3N	3147
5Zr–1Cu–4N	6539

Tabulka 3: Průměrná drsnost vzorků

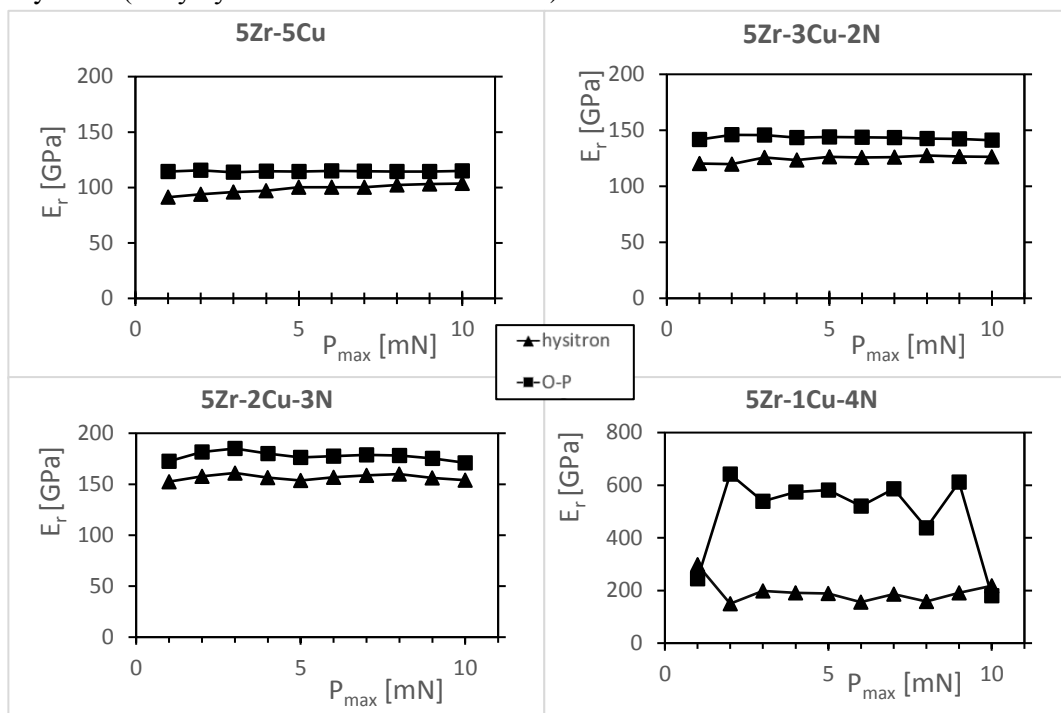
Z této tabulky vyplývá, že mezi obsahem dusíku a drsností povrchu existuje korelace. U dvou vzorků s největším obsahem dusíku jsou také ve velkém zvětšení, jako na obr. 19, patrné větší útvary na povrchu. Jejich rozměry se u 5Zr–2Cu–3N pohybují zhruba od 50 do asi 200 nm a u vzorku s největším obsahem dusíku pak od 150 do 500 nm. Takto velké nerovnosti pak mohou mít velký vliv na naměřená data při indentacích zejména v malých hloubkách. Drsnosti vzorků budou ještě zmíněny při diskuzi výsledků.

5.4 Určené hodnoty

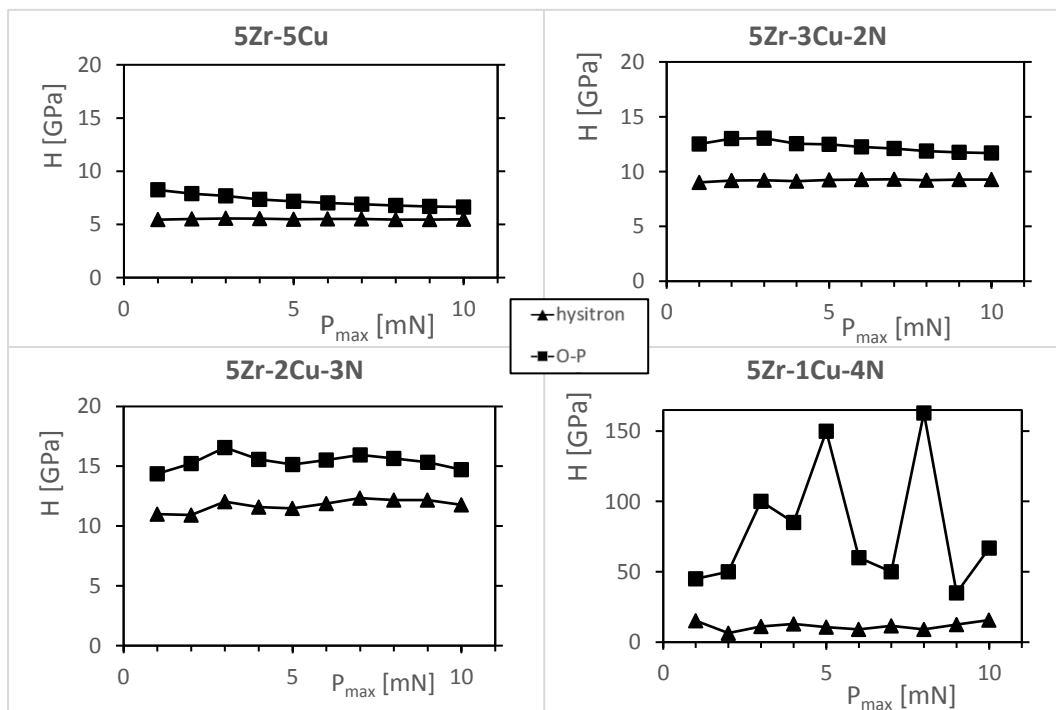
5.4.1 Metoda podle O-P

Analýza vpichů byla provedena skriptem, jehož fungování bylo popsáno v odstavcích dříve a jeho kód je k nahlédnutí v příloze 8.1. Výpočet funkce plochy, která je středobodem celé metody, byl přitom odvozován přímo z vpichů zkoumaných vzorků a nikoli z referenčního materiálu vhodných mechanických vlastností. V článku byl použit hliník, ve kterém, díky jeho malé tvrdosti, vznikají velké vpichy [20].

Abychom zjistili, jak dobře může tento postup fungovat pro přesné určení funkce plochy z tak tvrdých materiálů jako jsou slitiny Zr-Cu-N, použili jsme pro porovnání data přímo z přístroje Hysitron (který využívá O-P dle ISO 14577-1).



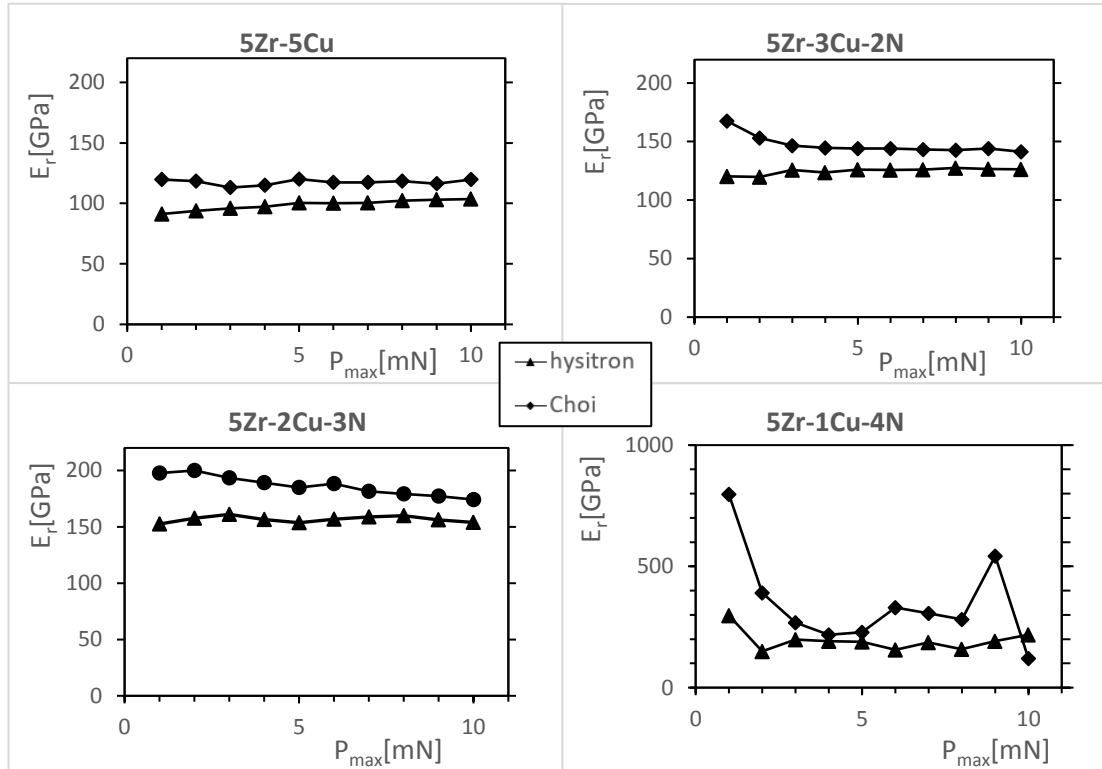
Obrázek 24: Porovnání modulů pružnosti podle O-P ze skriptu a Hysitronu



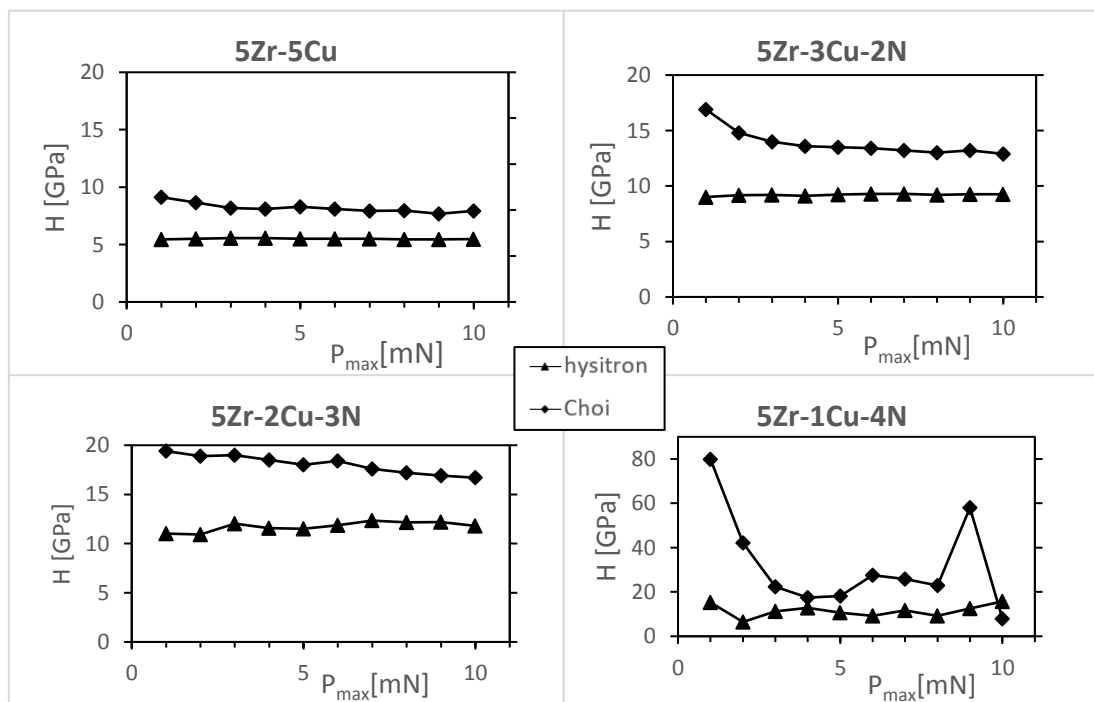
Obrázek 25: Porovnání tvrdostí podle O-P ze skriptu a Hysitronu

5.4.2 Metoda podle Choi

Samotná analýza mechanických vlastností byla provedena postupem přesně popsáním v článku [21] pomocí skriptu. Získané výsledky v porovnání s daty z Hysitronu jsou na následujícím obrázku.



Obrázek 26: Porovnání modulů pružnosti podle Choi a Hysitronu



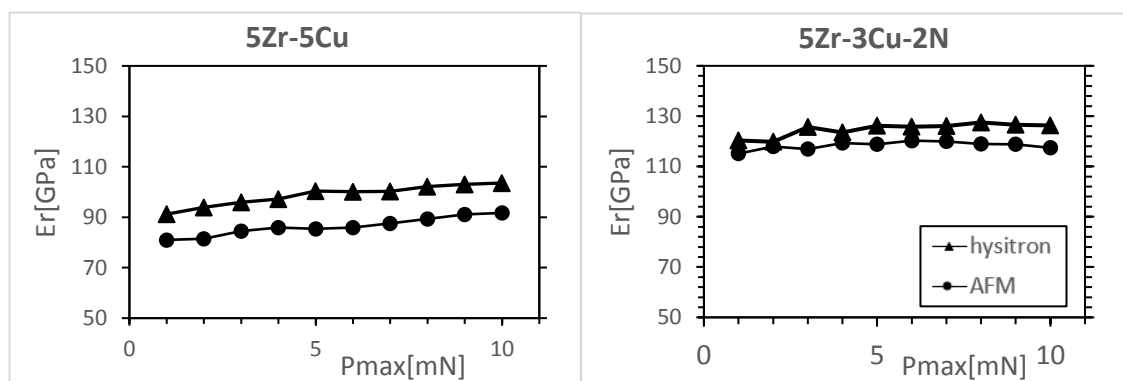
Obrázek 27: Porovnání tvrdosti podle Choi a Hysitronu

5.5 Diskuze výsledků a dílčích efektů

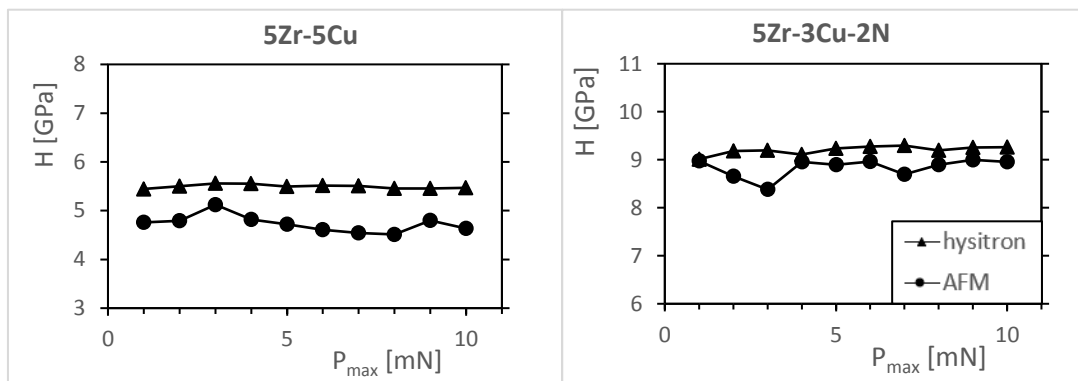
5.5.1 Výsledky O-P

Z obrázků 24 a 25 je zřejmý nesouhlas hodnot. Modul pružnosti a tvrdosti vychází vždy vyšší než hodnoty získané z Hysitronu. Výsledky všech vzorků vypočítané pomocí skriptu, kromě toho s největším obsahem dusíku, svým tvarem koreluje s daty přístroje, z čehož můžeme usuzovat, že postup užitý ve skriptu je správný. Myslím si, že rozdíly mezi výslednými hodnotami jsou způsobeny, jak už bylo zmíněno, kalibrační vztahu (12) podle zkoumaných vzorků. Ukázalo se, že při použití korelačních koeficientů plochy z přístroje byly výsledky shodné. Data z Hysitronu budeme tedy považovat za výsledky podle O-P, jelikož tento přístroj stejně jako většina indentačních zařízení pracuje podle normy vycházející právě z této metody.

Jelikož jsme měli k dispozici snímky vpichů z AFM, bylo možné použít přímé měření skutečně projektované plochy reziduálních indentů. Měření bylo provedeno v softwaru Gwyddion tak, že byly ručně označeny okraje vpichů. Za okraje přitom byly brány hřebeny pile-upů. Tyto plochy pak odpovídají skutečně projektované ploše, kde bereme v úvahu i pile-up efekty. Moduly pružnosti a tvrdosti vypočítané, podle vztahů (11) a (13), z těchto ploch by se tedy měli blížit skutečným hodnotám. Nevýhodou přímého měření je malá rychlost analýzy nebo případně nízké rozlišení snímků, které znemožňuje přesné měření. Na následujících grafech je porovnání efektivních modulů pružnosti a tvrdosti podle O-P a snímků z AFM. U vzorku 5Zr-2Cu-3N byly z AFM snímků naměřeny pouze hodnoty pro vpichy 3 – 10 mN, jelikož pro nejmenší vpichy už nebylo možné vzhledem k malým hloubkám a velké drsnosti povrchu určit okraje vpichu. U vzorku 5Zr-1Cu-4N už nebyly plochy z AFM ze stejného důvodu měřeny vůbec, viz obr. 19.

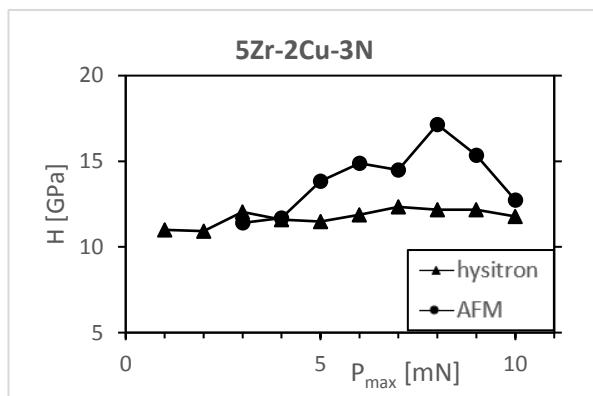


Obrázek 28: Porovnání modulů pružnosti - Hysitron, AFM



Obrázek:29: Porovnání tvrdostí - Hysitron, AFM

Údaje získané skrze snímky AFM pro 3. nejtvrdší vzorek se ukázali být nepoužitelné, viz následující obrázek.



Obrázek 30: Porovnání vypočítaných tvrdostí (5Zr-2Cu-3N) - Hysitron, AFM

Výsledky u vzorku bez dusíku odpovídají očekávání, jelikož tvrdost z AFM vychází méně než O-P. Kvůli vlivům pile-up deformací je skutečná plocha větší, a tudíž bude skutečná tvrdost menší. U vzorku s 20 at.% N se hodnoty stále pohybují pod hodnotami O-P. Odchytky od střední hodnoty jsou ale značně větší i přes provedení více měření. U vzorku 5Zr-2Cu-3N se už hodnoty AFM pohybují nad těmi z Hysitronu. Tyto hodnoty považuji za nevěrohodné kvůli malým vpichům a velké drsnosti povrchu, které znemožnily přesné měření ploch. U těchto vzorků budou tedy pile-upy zanedbatelné a data z Hysitronu přímo použitelná.

5.5.2 Korekce O-P

Nyní můžeme ještě použít korekční konstantu β , která upravuje vztah (2) na (33). Tato konstanta je blízka jedné a při jejím prvním použití byla míněna jako parametr kompenzující odchytky v tuhosti způsobené osovou nesymetrií u indentorů tvaru jehlanu. Po hlubším poznání dějů při

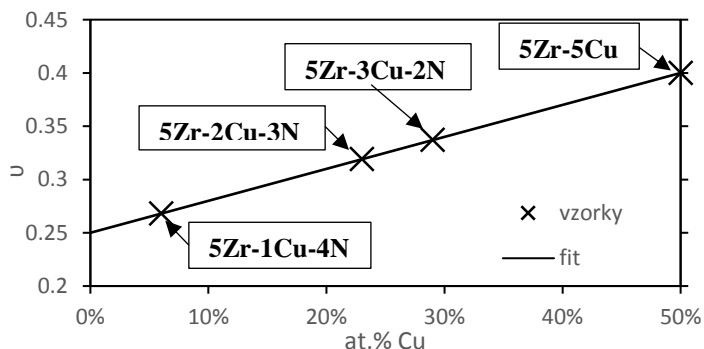
indentacích se pak tato bezrozměrná konstanta, která je také často různě značena, začala používat jako korekce pro všechny vlivy odchylovící výsledky v rovnici (33). Nicméně tento koeficient nemá za úkol kompenzovat odchylky způsobené pile-upy. Hlubší zkoumání fyzikálních faktorů ovlivňujících hodnotu β ukázalo, že konstanta je závislá na Poissonově čísle. V práci Larsona et al. [22] byl na základě výpočtů pro čistě elastické materiály navržen vztah

$$\beta = 1,2304 \cdot (1 - 0,21\nu - 0,01\nu^2 - 0,41\nu^3) \quad (35)$$

V článku Haye et al.[24], jejichž práce se zakládá na simulacích na principu konečných prvků, byl navržen vztah pro výpočet β , který byl odvozen díky dříve přehlíženým radiálním deformacím při indentacích.

$$\beta = \pi \frac{\left(\frac{\pi}{4} + 0,1548 \cot \Phi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)}\right)}{\left(\frac{\pi}{2} - 0,8312 \cot \Phi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)}\right)^2} \quad (36)$$

Poissonovo číslo ν je materiálová konstanta, jejíž hodnota pro zkoumané materiály byla hledána v literatuře a Φ je efektivní vrcholový úhel, který by měl kuželový indenter se stejnou funkcí plochy. Pro vzorek bez dusíku jsem vybral hodnotu navrhouvanou v článku Haviara et al. [8]. V článku je použita hodnota 0,4, která byla odvozena empiricky převrácením rovnice (35) tak, že fitováním výsledků získaných z AFM byla získána konstanta β . Pro vzorky Zr–Cu–N jsem konkrétní hodnoty nenalezl, a proto jsem se rozhodl využít hodnoty pro Zr–N, kde v článku od Kanouna a Goumri-Saida [25] byla navržena hodnota 0,248. Druhou hodnotu jsem získal z článku Abadias et al. [26], kde je pro Zr–N navrhováno 0,251. Na základě těchto dvou hodnot jsem se rozhodl použít střední hodnotu 0,25. Hodnoty Poissonových čísel Zr–Cu a Zr–N jsem pak propojil lineární funkcí kde proměnou je obsah Cu, resp. N, jelikož Zr je ve všech měřených vzorcích přibližně stejné množství 50 at.%.



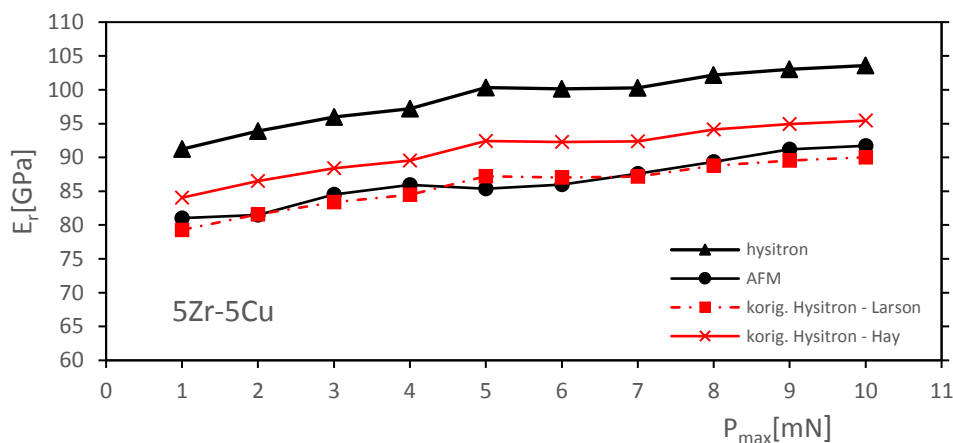
Obrázek 31: Odhad Poissonových čísel lineární aproximací

Dosažením těchto Poissonových čísel do vztahů (35) a (36) pak získáme následující hodnoty.

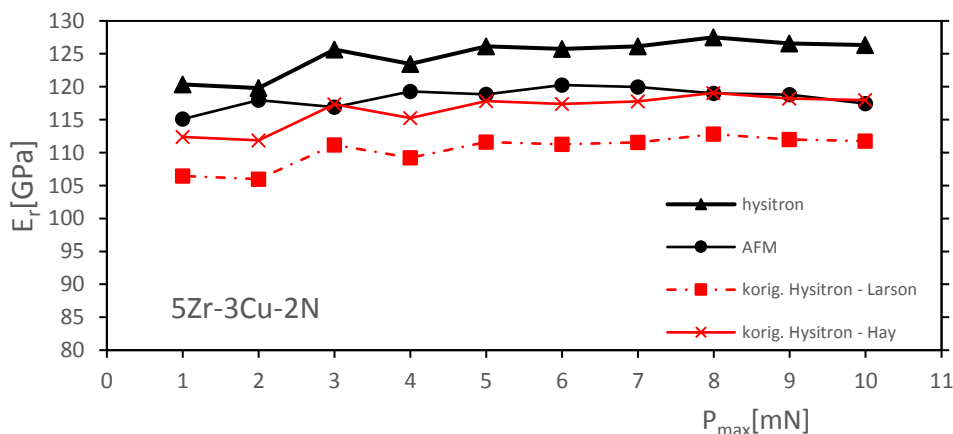
Vzorek	ν	β (Larson)	β (Hay)
5Zr-5Cu	0,4 [24]	1,15	1,09
5Zr-3Cu-2N	0,337	1,13	1,07
5Zr-2Cu-3N	0,319	1,12	1,07
5Zr-1Cu-4N	0,268	1,09	1,04

Tabulka 4: Vypočítané koeficienty β pro jednotlivé vzorky

Jelikož smysluplné hodnoty ploch ze snímků AFM byly získány pouze pro vzorky 5Zr-5Cu a 5Zr-3Cu-2N, tak byly dále zkoumány pouze tyto dva příslušné koeficienty β . Koeficienty byly použity ke korekci hodnot z Hysitronu a porovnány s hodnotami AFM. Moduly pružnosti byly upraveny pouhým vydělením touto konstantou.



Obrázek 32: Korekce Hysitronu vs AFM - 5Zr-5Cu



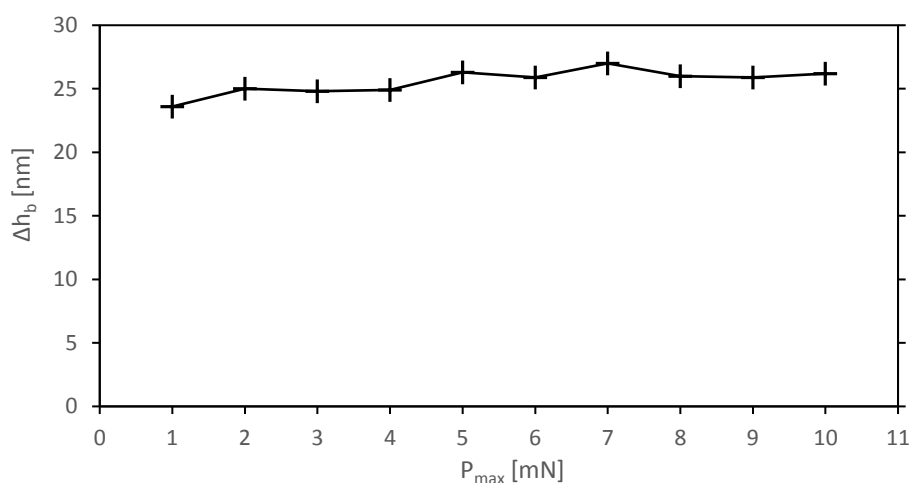
Obrázek 33: Korekce Hysitronu vs AFM - 5Zr-3Cu-2N

Vidíme, že pro hodnoty Larsonových koeficientů β vzorků bez dusíku (5Zr-5Cu) jsou korigované moduly velmi podobné těm naměřeným z AFM. V případě druhého vzorku jsou ale daleko pod hodnotami z AFM. Hodnoty kompenzované podle Haje vychází u prvního vzorku o něco vyšší

než hodnoty AFM, ale u vzorku s dusíkem jsou téměř shodné. Výsledky s Larsonovými koeficienty pod hodnotami AFM považují za nevěrohodné. Koeficienty podle Hays mnohem více odpovídají pozorováním velkých pile-upů zvláště u vzorku bez dusíku, kvůli kterým by se kompenzované hodnoty stále měli pohybovat nad výsledky AFM. U vzorku 5Zr-3Cu-2N zase hodnoty podle Hays vycházeli podobné těm z AFM. To ukazuje na dobrou shodu s pozorováním menších pile-upů, kde bychom očekávali menší rozdíl mezi daty.

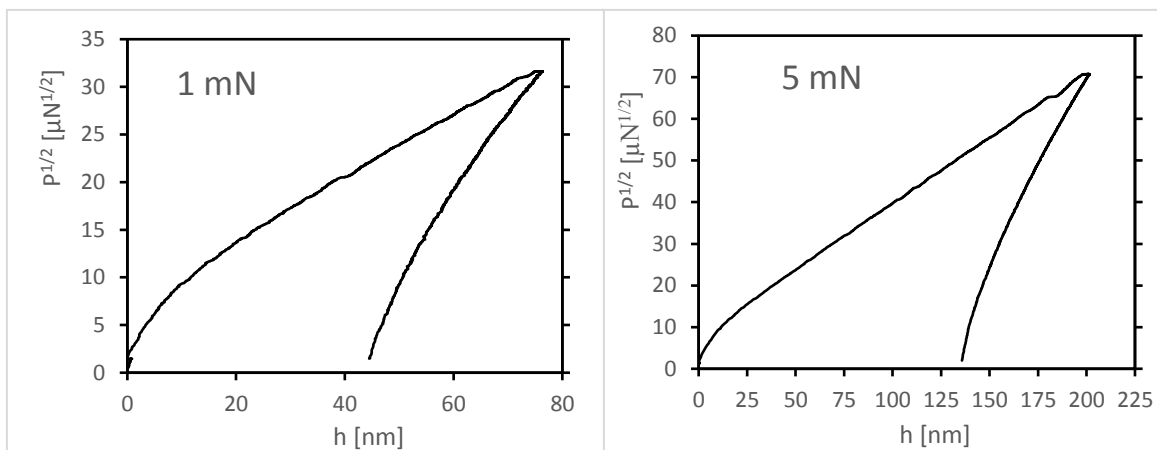
5.5.3 Výsledky podle Choi

Určení hloubky Δh_b byl první krok nutný k použití této metody. Určení velikosti ztupení hrotu je v této metodě ekvivalent funkce plochy, která v metodě O-P zachycuje odchylky tvaru indentoru od ideálního. Jak už bylo popsáno výše, tuto hodnotu lze získat jako průsečík lineárního fitu části I-křivky, kde jsme odmocnili zatěžovací sílu, bez části, kde dochází k odchýlení od tvaru přímky. Toho bylo dosaženo cyklickým odřezáváním malých částí dat, dokud se výsledky v jednotlivých iteracích neměnili jen o malé hodnoty. Kód je opět k nahlédnutí v příloze. Ukázalo se, že hloubky Δh_b jsou v rámci jednoho vzorku opravdu téměř konstantní pro různé síly. Na následujícím obrázku je příklad závislosti hloubek na maximálním zatížení pro 1. sérii vzorku 5Zr-5Cu.



Obrázek 34: Vypočítaná ztupení hrotu Δh_b , 5Zr-5Cu

Hodnoty ztupení se víceméně pohybují kolem hodnoty 26 nm a při menších zatíženích pak lehce klesají. Potenciální problém při určování tuposti může nastat právě při použití malých zatížení nebo zkoumání vzorků s velkou tvrdostí. Na následujícím obrázku je porovnání odmocněných indentačních křivek pro zatížení 1 a 5 mN.



Obrázek 35: Porovnání indentačních křivek různých zátěží

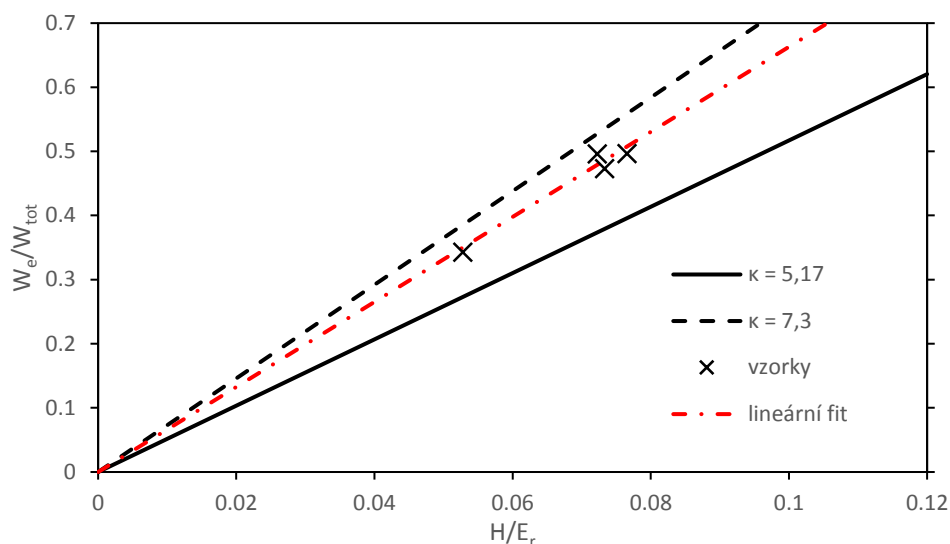
Z obrázku je zřejmé, že při malém zatížení je přechod zakřivené části křivky do lineárního tvaru mnohem pozvolnější. Proto při použití zastavovací podmínky, které počítá rozdíl následujících iterací Δh_b , může dojít k nepřesnému výpočtu hodnoty tuposti. Příklad zatížení 1 mN na obr. 33 je velmi podobný křivkám dvou vzorků s největšími obsahy dusíku. To ukazuje nemožnost přesného výpočtu ztupení hrotu na vzorcích s velkou tvrdostí.

I v tomto případě stejně jako u metody podle O-P kalibrované na měřených vzorcích vychází vypočítané hodnoty tvrdosti větší než ty z Hysitronu, viz obr. 26 a 27. Tyto odchylky od O-P metody nelze odůvodnit zahrnutím pile-up efektů, jelikož by pak tvrdosti museli vycházet menší než hodnota podle O-P. U všech zkoumaných vzorků padl poměr prací W_e/W_{tot} z rovnice (30) do intervalu, kde empiricky odvozená konstanta κ byla navržena na hodnotu 5,17. Můžeme si tedy ověřit, zda i náš poměr H/E_r leží na přímce navrhované v článku. Jelikož tvrdosti a moduly vypočítané podle Choi vychází z této rovnice, je nutné použít hodnoty z jiné metody. Použijeme nekorigované hodnoty z Hysitronu, které se ukázali jako nejstabilnější v závislosti na zatíženích. Pro maximální vpich ze vzorku 5Zr–5Cu máme ze skriptu pro Choi poměr elastické a celkové práce W_e/W_{tot} roven 0,3427. Pro stejný indet je pak z dat Hysitronu poměr tvrdosti a Youngova modulu roven 0,0528. Pokud tato data získáme pro všechny vzorky, dostaneme následující hodnoty.

Vzorek	W_e/W_{tot}	H/E_r (Hysitron)
5Zr–5Cu	0,343	0,053
5Zr–3Cu–2N	0,473	0,073
5Zr–2Cu–3N	0,496	0,077
5Zr–1Cu–4N	0,496	0,072

Tabulka 5: Vypočítané hodnoty W_e/W_{tot} a H/E_r pro největší vpichy

Níže jsem reprodukoval obrázek z originálního článku Choi et al. [21], kde jsem přidal body odpovídající našim vzorkům. Z grafu je naprosto zřejmé, že naše vzorky nevychází na přímku odpovídající $\kappa = 5,17$, ale jsou blíže spíše té s hodnotou 7,3. Hodnotu, kterou by se data z Choi metody srovnala s hodnotami Hysitronu můžeme snadno získat lineární aproximací ve smyslu nejmenších čtverců. Nová směrnice, zvýrazněná červeně, odpovídá hodnotě $\kappa = 6,63$.



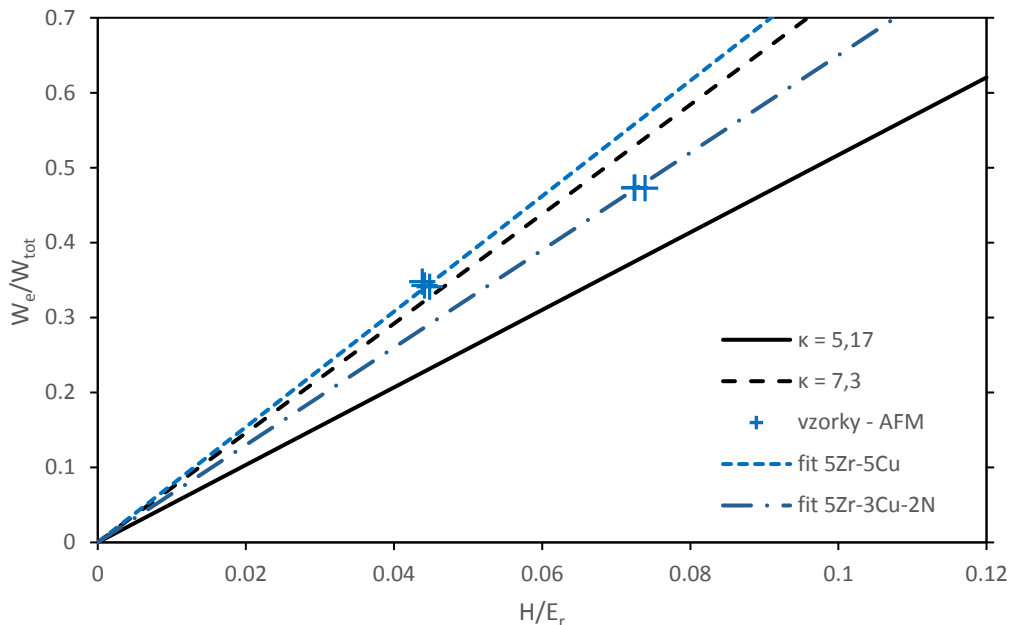
Obrázek 36: Odhad konstanty κ k přiblížení datům Hysitronu

Tato aproximace ale nesplnila účel metody Choi, kompenzovat efekty pile-up. Hodnoty, které můžeme zhruba pokládat za splňující tuto funkci, jsou hodnoty vypočítané přímo ze změřených ploch ze snímků AFM. Jak bylo napsáno dříve, kvalitní výsledky ploch se nám podařilo získat pouze pro dva vzorky s nejmenším obsahem N. Pro výpočet jsem z každého vzorku vybral data ze tří největších vpichů, jelikož největší indenty jsou vhodné z hlediska nejpresnějšího měření plochy. Hodnoty byly následující.

Vzorek	Zatížení [mN]	W_e/W_{tot}	H/E_r (AFM)
5Zr–5Cu	10	0,343	0,044
	9	0,341	0,045
	8	0,348	0,044
5Zr–3Cu–2N	10	0,473	0,073
	9	0,473	0,072
	8	0,473	0,074

Tabulka 6: Vypočítané hodnoty W_e/W_{tot} a H/E_r

Na následujícím obrázku je stejný graf s vnesenými body odpovídajícími datům z AFM. Lineární fity, jejichž směrnice odpovídá konstantě κ , jsou vyneseny také.



Obrázek 37: Aproximace pro přiblížení k datům AFM

Na obrázku je vidět, že šest bodů dat se rozdělilo na dvě skupiny po třech. Tyto trojice odpovídají různým vzorkům. Skupina více vlevo přísluší vzorku 5Zr-5Cu a její $\kappa = 7,7$. Pro druhou skupinu vzorků s příměsí dusíku je $\kappa = 6,5$, která je blízká hodnotě z článku Haviara et al. [24] 6,44. Naměřené plochy z AFM byly pro vzorek 5Zr-3Cu-2N velmi blízké těm z Hysitronu, a proto jsou si hodnoty κ tak blízké. Je tedy zřejmé, že rovnice (30) neplatí kvůli konstantě κ . Tato konstanta je očividně silně závislá na materiálu a nelze ji proto považovat za univerzální.

5.5.4 Porovnání metod

Základním rozdílem mezi metodou na základě O-P a Choi je schopnost vyrovnat se s pile-up deformacemi. Metoda podle O-P s těmito deformacemi nepočítá. Jejím základním principem je odhad funkce plochy v závislosti na hloubce, která charakterizuje tvar indentoru. Postup navrhovaný v článku také zahrnuje zohlednění poddajnosti rámu indentoru, který může mít vliv na výsledky. Tento krok byl v této práci vynechán z důvodu malých zatěžovacích sil, které tak učinily vliv rámu zanedbatelným. Z vypočítaných ploch se pak z příslušných vztahů dopočítávají tvrdost a modul pružnosti. Tato metoda se stala tou nejpoužívanější a v současné době je používána jako preferovaný způsob vyhodnocování nanoindentace, který je zabudovaný v mnoha indentačních zařízeních. Výsledky s Hysitronu se zřejmě ukázali být jako nejspolehlivější a nejméně závislé na zatěžovacích silách a vlivech drsnosti vzorku.

Naproti tomu metoda Choi neobsahuje kalibraci pro určení tvaru a funkce plochy, ale využívá jen odhad ztupení špičky hrotu. Z charakteristických hloubek a známých veličin jsou pak analyticky odvozeny vztahy, které vedou až k určení mechanických konstant s ohledem na deformace kolem indentoru. Nevýhodou této metody je použití konstanty κ , která, jak se v této práci ukázalo, se pro různé materiály neodpovídá přibližně dvěma hodnotám, ale pohybuje se i v jejich širokém okolí. Pokud je toto pravda, tak se tato metoda, stává velmi nevhodnou pro rychlou a snadnou analýzu nových materiálů zatím neznámých vlastností.

5.5.5 Pile-up

Pokud se znovu podíváme na snímky AFM z obrázku, uvidíme, že u dvou vzorků s nejmenším obsahem dusíku je dobře viditelný pile-up na okrajích indentu. Podle článku [19] se dá náchylnost materiálu k vytvoření pile-up deformací charakterizovat poměrem h_f/h_{max} . Pokud je tato hodnota větší než 0,7 začínají se tyto efekty vytvářet. V následující tabulce jsou hodnoty průměrné hodnoty h_f , h_{max} a jejich poměry pro největší vpichy našich vzorků.

vzorky	h_f [nm]	h_{max} [nm]	h_f/h_{max}
5Zr-5Cu	207	296	0,70
5Zr-3Cu-2N	121	234	0,52
5Zr-2Cu-3N	103	206	0,50
5Zr-1Cu-4N	86	173	0,50

Tabulka 7: Naměřené hodnoty h_f , h_{max} a jejich poměr

Hranice 0,7 dosáhl pouze vzorek bez dusíku. Ostatní vzorky s různým množstvím přidaného dusíku měly pak hodnoty poměru kolem 0,5. Druhý vzorek má ale také viditelný pile-up. Z toho vyplývá, že hranice 0,7 nebude platit pro náš vzorek. Tato hodnota byla odvozena ze simulací indentace tuhým kuželem do materiálu s Youngovým modulem 70 GPa a Poissonovým číslem 0,25. Hodnoty poměrů ale odpovídají pozorování, že vzorek bez dusíku vykazoval větší pile-upy než ostatní vzorky. U dvou nejtvrdších vzorků ale pile-up už byly málo nebo vůbec patrné kvůli zdrsnění povrchu. Také to odpovídá pozorování, že vzorek 5Zr-3Cu-N měl hodnoty tvrdosti z Hysitronu mnohem blíže k hodnotám vypočítaným z AFM.

5.5.6 Vliv drsnosti povrchu

Výsledky měření mohou být jistě ovlivněny velkou drsností povrchu. U dvou vzorků s největším obsahem dusíku byla drsnost Ra asi 3 a 6,5 nm. Charakteristické rozměry povrchových útvarů či zrn dosahují odhadem až nízkých stovek nm. Velikost ztupení hrotu pak vždy vycházelo kolem 30 nm. Rozměry špičky hrotu tedy byly srovnatelné s nerovnostmi. Toto považuji za hlavní důvod odchýlení vypočítaných hodnot pro vzorek s největším množstvím dusíku.

5.6 Volba výsledné metody

Výsledky podle Choie se ukázaly jako nevhodné z hlediska konstanty κ , která jak se ukázalo, je závislá na materiálu a neomezuje se jen na dvě hodnoty. Konstantu by samozřejmě bylo možné určit fitem, při porovnání s výsledky přímého měření vpichů například z AFM. Při takovém postupu ale tato metoda nemá slibovanou funkci automatické kompenzace pile-up deformací a stává se tak nevhodnou.

Metoda podle O-P ukázala velmi dobré výsledky málo závislé na zatěžovací síle. Při vhodné volbě na Poissonově čísle závislého korekčního koeficientu β , kterou se ukázala být korekce podle Haye, je tato metoda velmi rychlá a výhodná, jelikož je standardní součástí nanoindentačních systémů. Opět porovnáním s daty AFM je možné snadno kompenzovat pro pile-upy. Při obrácení procesu se také nabízí možnost využít hodnoty podle O-P a AFM ke zjištění běžnými metodami obtížně určitelného Poissonova čísla, který vyjádříme ze vztahu pro výpočet β . Tento postup je vhodný zejména při výskytu přiměřených pile-upů, kdy můžeme korigované hodnoty dát do rovnosti s výsledky AFM. Pro efektivní analýzu je podle mého názoru nejvhodnější nejrozšířenější metoda podle O-P díky své dostupnosti a rychlosti. Je ale nutné vzít v úvahu, že sami autoři originální metody z roku 1992 v roce 2004 publikovali článek [19], ve kterém mimo jiné psali o nutnosti použití korekce pomocí konstanty β . V následující tabulce jsou vypsány výsledné hodnoty tvrdosti a Youngova modulu pro vzorky vypočítané jako medián deseti hodnot odpovídajících různým zatěžovacím silám.

E_r [GPa] / H [GPa]	Choi ($\kappa = 5,17$)	O-P	kor. O-P (Hay)	AFM
5Zr-5Cu	117,9 / 8,1	100,2 / 5,4	92,4 / 4,8	86,0 / 4,7
5Zr-3Cu-2N	144,2 / 13,5	125,9 / 9,2	117,6 / 8,0	116,8 / 8,8
5Zr-2Cu-3N	186,6 / 18,2	156,6 / 11,8	147,1 / 10,4	-/-
5Zr-1Cu-4N	293,9 / 24,4	189,7 / 11,4	181,7 / 10,5	-/-

Tabulka 8: Výsledné hodnoty E_r a H (medián ze všech sil)

6 Závěr

Cíle této bakalářské práce, které byly definovány ve třetí kapitole, byly splněny. Chtěl bych nyní projít a krátce okomentovat všechny z nich a shrnout tak obsah, postup a výsledky této práce.

Shrnutí poznatků o tenkovrstvých i objemových kovových sklech byly obsaženy v prvních dvou kapitolách, kde byly zmíněny obecné informace o jejich struktuře a povaze. Vybrané metody analýzy dat byly podrobně popsány ve čtvrté kapitole.

Magnetronové naprašování bylo zběžně popisováno v druhé kapitole. V několika odstavcích byly stručně popsány nejdůležitější pojmy a principy této technologie. Toto bylo znovu zmíněno v páté kapitole v části o přípravě vzorků, kde byly uvedeny konkrétní podmínky použité při přípravě čtyř vzorků, jež byly následně zkoumány. Charakterizaci tenkých vrstev jsem se věnoval ve čtvrté kapitole, kde byly vysvětleny pojmy EDS a XRD, které byly použity na určení atomárního složení a struktury vzorků. Mikroskopické zobrazovací metody AFM a SEM, které byly užity ke zkoumání indentů, zde také měli popis.

Automatické skripty jsem napsal v softwaru Matlab tak, aby po vložení příslušných dat samy vyhodnotily mechanické konstanty, konkrétně tvrdost a Youngův modul. Snímkování pomocí AFM jsem provedl pro všechny vzorky, abych je později mohl použít jako referenci pro data získaná ze skriptů. Projektované plochy indentů mohou totiž sloužit jako referenční hodnoty pro výsledky beroucí do úvahy pile-up deformace.

Výsledky získané ze skriptů jsou porovnávány a vyhodnocovány při diskuzi v páté kapitole. Předmětem diskuze bylo hodnocení jednotlivých metod a porovnání výsledných dat z hlediska složení a struktury zkoumaných vzorků. Vypočítaná data ze skriptů i z AFM pro nejtvrďší vzorky se ukázala jako nevěrohodná z důvodu velkých odchylek a nesmyslných hodnot pro různá zatížení. Tyto nepříjemnosti přisuzuji velké drsnosti vzorků s velkým obsahem dusíku v kombinaci s jejich velkou tvrdostí. Pro příští experimenty bych, v případě, že by nebylo možné snížit drsnost povrchu, pro tyto materiály navrhoval použití větších zatěžovacích sil, které by zvětšili indenty a zpřesnili tak výsledky analýzy indentačních dat, ale i přímé měření rozměrů indentů, přestože by to přineslo další komplikace jako například nutnost uvážení poddajnosti indentovacího zařízení. Nejvhodnější metodou se ukázala metoda podle O-P. Po změření Poissonova čísla či jeho vyhledání v literatuře může být započítána korekce pomocí konstanty β , která hodnoty velmi přiblíží těm skutečným. Konkrétně pro naše vzorky korekce snížila hodnoty Youngova modulu až o téměř 8% a tvrdost až o 11%.

7 Seznam literatury

- [1] YAN, Yunhe & XU, Shuqiong. Preparation, properties and applications of metal glass. *MATEC Web of Conferences* [online], 2018 [vid. 2021-05-28]
- [2] CHEN, M. A brief overview of bulk metallic glasses. *NPG Asia Mater* 3, [online], 2011 s. 82–90 [vid. 2021-05-28]
- [3] LEWANDOWSKI, J.J., W.H. WANG, and A.L. GREER: Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philos. Mag. Lett.* [online]. 2005, roč. 85, č. 77 [vid. 2021-05-28].
- [4] NA, J.H., E.S. PARK, Y.C. KIM, E. FLEURY, W.T. KIM a D.H. KIM. Poisson's ratio and fragility of bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research* [online]. 2008, roč. 23, č. 2, s. 523–528 [vid. 2021-05-30].
- [5] XUE, Peng, Yongjiang HUANG, Shu GUO, Hongbo FAN, Zhiliang NING, Jianfei SUN a Peter K. LIAW. Understanding the structure-Poisson's ratio relation in bulk metallic glass. *Journal of Materials Science* [online]. 2018, roč. 53, č. 10, s. 7891–7899 [vid. 2021-05-28].
- [6] P.J KELLY, P.J. , R.D ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* [online]. 2000, roč. 56, č. 3, s. 159-172 [vid. 2021-05-29].
- [7] SUCHANECK, G., W.-M. LIN, V.S. VIDVARTHI, G. GERLACH, J. HARTUNG. Multi-target reactive sputtering—A promising technology for large-area Pb(Zr,Ti)O₃ thin film deposition. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, roč. 27, č. 13 – 15, s. 3789-3792 [vid. 2021-06-02].
- [8] SARAOKINOS, K., J. ALAMI, S. KONSTANTINIDIS. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology* [online] 2010, vol. 204, č. 11, s. 1661-1684 [vid. 2021-05-28].
- [9] SUCHANECK G., W.-M. LIN, V.S. VIDVARTHY, G. GERLACH, J. HARTUNG. Multi-target reactive sputtering—A promising technology for large-area Pb(Zr,Ti)O₃ thin film deposition. *Journal of the European Ceramic Society* [online] 2007, vol. 27, č. 13–15, s. 3789-3792 [vid. 2021-05-28].
- [10] ZEMAN, P., M. ZÍTEK, ZUZJAKOVÁ a R. ČERSTVÝ. Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, roč. 696, s. 1298–1306 [vid. 2019-06-03].

- [11] HOUSKA, Jiri, Pavla MACHANOVA, Michal ZITEK a Petr ZEMAN. Molecular dynamics and experimental study of the growth, structure and properties of Zr–Cu films. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, roč. 828, s. 154433 [vid. 2019-05-28].
- [12] BAHNG, Gun-Woong. Part C.: Measurement Methods for Material Properties - Hardness. *Springer Handbook of Material Analysis* 2006, s. 311-333 [vid. 2021-05-29].
- [13] BRUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology. *Springer*, [online] 2007. 1916 ISBN 978-3-540-29855-7. Part B, Chapter 11, 12, 15. [vid. 2021-05-29].
- [14] MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING INC. Handbook of Analytical Methods for Materials – Atomic Force Microscopy s. 5-9, Scanning electron microscopy s. 38-42, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy s. 15-17. [online], 2016. [vid. 2021-05-29].
- [15] JALILI, Nader, Karthik LAXMINARAYANA. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences, *Mechatronics* [online] 2004, roč. 14, č. 8, s. 907-945 [vid. 2021-05-28].
- [16] WANG, Zhong LIN, Jean L. LEE. Chapter 9 - Electron Microscopy Techniques for Imaging and Analysis of Nanoparticles. *Developments in Surface Contamination and Cleaning* (Second Edition) [online] 2008, William Andrew Publishing, s. 395-443 [vid. 2021-05-29].
- [17] SAKHAROVA, N.A. J.V. FERNANDEZ, J.M. ANTUNES, M.C. OLIVIERA. Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study, *International Journal of Solids and Structures*, [online] 2009 Volume 46, Issue 5, Pages 1095-1104. [vid. 2021-06-03].
- [18] LIU, Mao & LIN, Jhe-yu & LU, Cheng & TIEU, Kiet & ZHOU, Kun & KOSEKI, Toshihiko. Progress in Indentation Study of Materials via Both Experimental and Numerical Methods. *Crystals* [online] 2007, 7. 258. 10. [vid. 2021-06-03].
- [19] OLIVER, W.C. C a G.M. PHARR. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* [online]. 2004, roč. 19, č. 1, s. 3–20. [vid. 2021-05-25].
- [20] OLIVER, W.C. a G.M. PHARR. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* [online]. 1992, roč. 7, č. 6, s. 1564–1583. [vid. 2021-05-25].

- [21] CHOI, Yeol, Ho Seung LEE a Dongil KWON. Analysis of sharp-tip-indentation load-depth curve for contact area determination taking into account pile-up and sink-in effects. *Journal of Materials Research* [online]. 2004, roč. 19, č. 11, s. 3307–3315. [vid. 2019-05-28].
- [22] LARSSON, P-L, A.E. GIANNAKOPOULOS, E. SODERLUND, D.J. ROWCLIFFE, and R. VESTERGAARD. *Int. J. Solids Structures* 33 [online]. 1996, 221. [vid. 2021-05-25].
- [23] HAY, Jack C., A. BOLSHAKOV a G. M. PHARR. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data. *Journal of Materials Research* [online]. 1999, roč. 14, č. 6, s. 2296–2305. [vid. 2019-05-28].
- [24] HAVIAR, Stanislav, Tomáš KOZÁK, Michael MEINDLHUMER, Michal ZÍTEK, Kateřina OPATOVÁ, Ludmila KUČEROVÁ, Jozef KECKES a Petr ZEMAN. Nanoindentation and microbending analyses of glassy and crystalline Zr(–Hf)–Cu thin-film alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2020, roč. 399, č. April, s. 126139. [vid. 2019-05-28].
- [25] KANOUN, M. B., S. GOUMRI-SAID. Effect of alloying on elastic properties of ZrN based transition metal nitride alloys. *Surface and Coatings Technology* [online], 2014, 255, s. 140–145. [vid. 2019-05-28].
- [26] ABADIAS, G., V. I. IVASHCHENKO, L. BELLIARD, P. DJEMIA. Structure, phase stability and elastic properties in the Ti_{1-x}Zr_xN thin-film system: *Experimental and computational studies*. *Acta Materialia* [online], 2012, 60(15), 5601–5614. [vid. 2021-06-07].
- [27] ČSN EN ISO 14577-1. Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda, *Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví* [online], 2015 [vid. 2021-06-07]

8 Přílohy

8.1 Kódy skriptů

Analýza podle O-P:

```
function OP3
global hc S Er0
load OP-34

n=10;                %počet indentací
[Er0, A0] = modulus_area(hc, S, 0);
err0 = std(Er0)/mean(Er0)
mean(Er0)

Cfit = fminsearch(@fitfunc, [0 0 0]')

[Er, A] = modulus_area(hc, S, Cfit);
err = std(Er)/mean(Er)
mean(Er)
f1 = figure;
plot(hc, A0, 'k', 'MarkerSize', 10);
xlabel('hc');
ylabel('A');
hold on
plot(hc, A, 'r', 'MarkerSize', 10);

f2 = figure;
plot(hc, Er0, 'k', 'MarkerSize', 10);
xlabel('hc');
ylabel('Er');
hold on
plot(hc, Er, 'r', 'MarkerSize', 10);
A
Er
end

function z = fitfunc(Cfit)
    global hc S Er0
    ncoef = length(Cfit);
    pow = 2.^(-[0:ncoef-1]);
    Fit = (hc*ones(1, ncoef)).^(ones(length(S), 1)*pow);
    A = Fit*Cfit + 24.5*hc.^2;
    Er = sqrt(pi)/2*S./sqrt(A);
    z = sum((Er - Er0(end)).^2);
    %z = std(Er);
end

function [Er, A] = modulus_area(hc, S, Cfit)
    ncoef = length(Cfit);
    pow = 2.^(-[0:ncoef-1]);
    Fit = (hc*ones(1, ncoef)).^(ones(length(S), 1)*pow);
    A = Fit*Cfit + 24.5*hc.^2;
    Er = sqrt(pi)/2*S./sqrt(A);
end
```

Analýza tuposti hrotu:

```
depth=Depthnm;
load=LoadN;

i=40;
der=0;
while der<0.5||depth(i)<0 %určení oblasti dat před indentací
    i=i+1;
    der=(load(i+20)-load(i-20))/(depth(i+20)-depth(i-20));
end

depth1=depth(i:end);
load1=load(i:end);

i=55;
der2=1;
while der2>-5 %určení oblasti zatěžovací křivky (druhá
derivace)
    i=i+5;
    der=(mean(load1(i+30:i+50))-
mean(load1(i+5:i+25)))/(mean(depth1(i+30:i+50))-mean(depth1(i+5:i+25)));
    der1=(mean(load1(i-30:i-10))-mean(load1(i-55:i-35)))/(mean(depth1(i-30:i-
10))-mean(depth1(i-55:i-35)));
    der2=(der-der1)/(mean(depth1(i+5:i+50))-mean(depth1(i-55:i-10)));
end

depth1=depth1(1:i); %omezení dat jen na zatěžovací křivku
load1=load1(1:i);

p=polyfit(depth1,sqrt(load1),1); %koeficienty lineárního fitu hloubky a
odmocniny zátěže
hb=-p(2)/p(1); %průsčik fitu s osou hloubky (prvotní
odhad)

j=0;
hbd=1;
while hbd>0.01 %určení hb
    hb1=hb;
    depth1=depth1(2:end); %postupné zkracování začátku křivky
    load1=load1(2:end);
    p=polyfit(depth1,sqrt(load1),1);
    hb=-p(2)/p(1);
    hbd=hb1-hb;
    j=j+1;
end
hbb=depth1(1);
x=round(hb):1:100;
plot(depth,sqrt(load),x,polyval(p,x))
```

Analýza podle Choi:

```
depth=Depthnm;
load=LoadN;
hmax=max(depth);
hf=length(depth);
hb=abs(hb);
beta=1.05;

i=40;
der=0;
while der<0.5 || depth(i)<0 %určení oblasti dat před indentací
    i=i+1;
    der=(load(i+20)-load(i-20))/(depth(i+20)-depth(i-20));
end

depth1=depth(i:end);
load1=load(i:end);

depth=depth1;
load=load1;

i=55;
der2=1;
while der2>-5 %určení oblasti zatěžovací křivky (druhá
    derivace)
    i=i+5;
    der=(mean(load1(i+30:i+50))-
mean(load1(i+5:i+25)))/(mean(depth1(i+30:i+50))-mean(depth1(i+5:i+25)));
    der1=(mean(load1(i-30:i-10))-mean(load1(i-55:i-35)))/(mean(depth1(i-30:i-
10))-mean(depth1(i-55:i-35)));
    der2=(der-der1)/(mean(depth1(i+5:i+50))-mean(depth1(i-55:i-10)));
end

depth1=depth1(1:i);
load1=load1(1:i);

x=1:round(depth1(length(depth1)));
p=polyfit(depth1,load1,2);
y=polyval(p,x);

SLgrad=gradient(y);
SL=SLgrad(length(y));

d=0;
while d~hmax
    i=i+1;
    d=depth(i);
end

depthu=depth(i:end);
loadu=load(i:end);

s=zeros(100,1);
a=zeros(100,1);
for i=1:100
    l=loadu.^(1/(1+i/100));
    p=polyfit(depthu,l,1);
    a(i)=p(1);
    er=1-polyval(p,depthu);
    err=0;
    for k=1:length(depthu)
```



```

        err=err+er(k)^2;
    end
    s(i)=err;
end

[mi,i]=min(s);
m=1+i/100;

alpha=a(i)^m;

SU=alpha*m*(hmax-hf)^(m-1)

x=0:hmax-hf;
y=(alpha)*x.^m;

W=(3/(m+1))*((hmax-hf)/(hmax+hb));

if W>0.15
    kappa=5.17;
else
    kappa=7.3;
end

f=(beta*kappa*(m+1))/(3*pi*tan(1.227))*(SL/SU)*((hmax+hb)/(hmax-hf));
Ac=pi*((tan(1.227))^2)*(f^2)*(hmax+hb)^2
H=max(load)/Ac
Er=((pi*tan(1.227))/beta)*f*(SU/SL)*H

```