

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

FAKULTA STROJNÍ



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2022

**JAN
DÁŇA**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Dáňa** Jméno: **Jan** Osobní číslo: **491174**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav fyziky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Příprava a vyhodnocení nitridové vrstvy na povrchu titanu pomocí metody PACVD.

Název bakalářské práce anglicky:

Preparation and evaluation of the nitride layer on the titanium surface using the PACVD method.

Pokyny pro vypracování:

Seznámit se zařízením PACVD, uvedení do provozu (vytápění, plynové hospodářství, atd.), vypracovat postup přípravy povlaku (různé nastavení), příprava povlaku na titanu grade 2. Vyhodnotit připravené povlaky a popsat jejich charakteristiku.

Postup:

1. Literární rešerše na téma nanášení tenkých vrstev a povlaků s důrazem na metodu PACVD
2. Návrh experimentu
3. Experiment
4. Vyhodnocení, porovnání výsledků
5. Závěry

Seznam doporučené literatury:

- [1] Hugh O. Pierson; Handbook of Chemical Vapor Deposition; William Andrew, 2nd edition, ISBN: 0815514328
- [2] Shafiel; Effects of the gas mixture on the characteristics of PACVD TiN coating of hot-work tool steel; Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 15, No. 5, pp. 308-311 (2014)
- [3] B Vautherin; Manufacturing of composite titanium-titanium nitride coatings by reactive very low pressure plasma spraying; Journal of Physics: Conference Series 550 (2014)
- [4] Petr Kulhánek; Teorie plazmatu, AGA, 2017

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D. ústav fyziky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **12.04.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **15.07.2022**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

Ing. Petr Vičák, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jmen předmětů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce panu Ing. Zdeňku Toldemu, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce, cenné rady a poskytnuté podklady.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím citované odborné literatury.

Datum:

Podpis:

Anotační list

| | |
|------------------------------|---|
| Jméno autora: | Jan Dáňa |
| Název práce česky: | Příprava a vyhodnocení nitrídkové vrstvy na povrchu titanu pomocí metody PACVD. |
| Název práce anglicky: | Preparation and evaluation of the nitride layer on the titanium surface using the PACVD method. |
| Rozsah práce: | počet stran: 48 počet obrázků: 22 počet tabulek: 14 |
| Akademický rok: | 2021/22 |
| Ústav: | Ústav fyziky |
| Studijní program: | Teoretický základ strojního inženýrství |
| Vedoucí práce: | Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D. |

Klíčová slova česky: PACVD, povrchová úprava, titan, vrstva nitrídku titanu

Klíčová slova anglicky: PACVD, surface finish, titanium, titanium nitride layer

Anotace česky:

Bakalářská práce se zabývá nanosením tenké vrstvy nitrídku titanu na titanový povrch technologií PACVD. Součástí práce bylo teoretické seznámení se se zařízením pro depozici a jeho uvedení do provozu. V teoretické části je dále popsán princip metody PACVD. Praktická část se zaměřuje na nastavení parametrů procesu a jeho průběh. Na závěr je deponovaná vrstva analyzována.

Anotace anglicky:

The bachelor's thesis is about deposition of thin layer of titanium nitride on the surface of titanium using the PACVD method. Part of the work was a theoretical introduction to the deposition equipment and it's commissioning. The principle of the PACVD method is further described in the theoretical part. The practical part is focused on setting the parameters of the process and it's progress. Deposition layer is analysed in the end.

Obsah

| | |
|---|----|
| Poděkování | 3 |
| Prohlášení..... | 3 |
| Anotační list..... | 4 |
| Obsah..... | 5 |
| 1. Úvod..... | 7 |
| 2. Teoretická část..... | 8 |
| 2.1 Titan..... | 8 |
| 2.2 Nitrid titanu | 11 |
| 2.3 Plazma..... | 12 |
| 2.4 Technologie povlakování..... | 13 |
| 2.4.1 PVD (Fyzikální depozice z plynné fáze)..... | 14 |
| 2.4.2 CVD (Chemická depozice z plynné fáze)..... | 15 |
| 2.4.3 PACVD (Plazmatem aktivovaná chemické depozice z plynu)..... | 18 |
| 2.4.4 Plazmová nitridace titanu | 20 |
| 2.5 Fyzikální mechanismus vzniku vrstvy | 20 |
| 2.6 Zkoušky hodnotící vlastnosti tenkých vrstev | 22 |
| 3. Praktická část | 26 |
| 3.1 Cíl vlastního pokusu..... | 26 |
| 3.2 Popis experimentálního zařízení | 26 |
| 3.2.1 Údržba zařízení | 27 |
| 3.3 Příprava vzorků | 29 |
| 3.4 Průběh experimentu a nastavení parametrů..... | 31 |
| 3.5 Vyhodnocení zkoušek | 33 |
| 3.5.1 Struktura povrchu | 33 |

| | |
|----------------------------|----|
| 3.5.2 Tvrdost povrchu..... | 37 |
| Výsledky a diskuze..... | 41 |
| Závěr..... | 43 |
| Seznam obrázků..... | 44 |
| Seznam tabulek..... | 45 |

1. Úvod

V této bakalářské práci se zabývám metodou PACVD (Plazmatem aktivovanou chemickou deponací z plynu). Jedná se o technologii, která umožňuje nanést tenkou vrstvu na základní materiál. Cílem práce bylo seznámit se s experimentálním zařízením pro metodu PACVD. Pomocí tohoto stroje pak deponovat vrstvu nitridu titanu na titanový povrch. Zjistit vliv změny teploty procesu a plynu, kterým byl dodáván dusík. Nakonec zhodnotit nanesenou vrstvu zkouškami. Pozoroval jsem strukturu povrchu, změnu tvrdosti a chemické složení povrchu.

Metoda PACVD patří mezi technologie, které využívají chemické reakce mezi deponovaným a základním materiálem k vytvoření nové povrchové vrstvy. Oproti ostatním metodám založeným na tomto principu je výhodná, protože provádí deponaci za nižších teplot. Důvodem je dodání energie plynu vytvořením plazmatu elektrickým polem, místo samotného zahřívání. Ionizované částice plynu chemicky reagují se základním materiálem a vytváří na povrchu sloučeninu těchto materiálů.

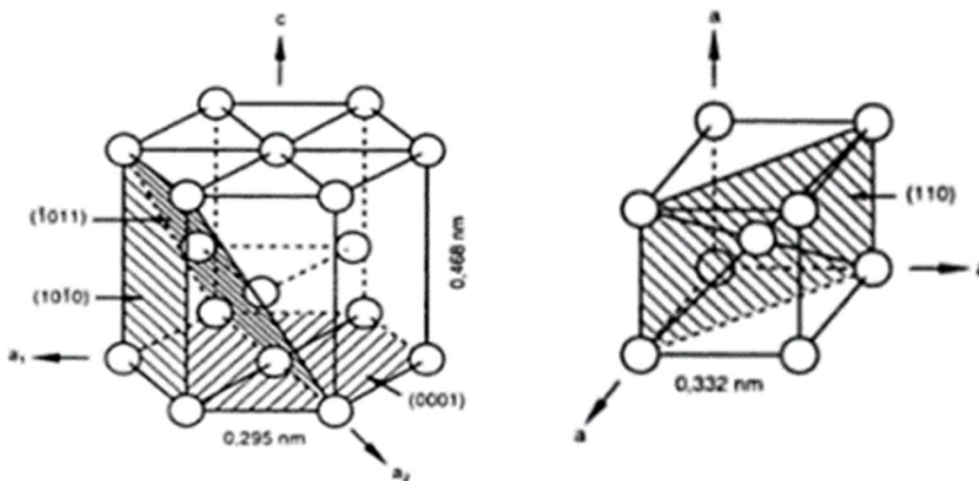
Jako základní materiál byl použit titan. V průmyslu se začal používat, kvůli náročné výrobě využívat až v polovině dvacátého století. Disponuje velmi dobrými mechanickými vlastnostmi. Díky nízké hustotě a vysoké pevnosti je využíván v letectví a kosmonautice. Zároveň je chemicky stálý, proto se používá při konstrukci potrubí ve slané vodě a v chemickém průmyslu. Využívá se také jako implantát za kostní tkáň. Je biokompatibilní a jeho mechanické vlastnosti se přibližují hodnotám lidských kostí. Jeho nevýhodou jsou špatné vlastnosti povrchu. Proto je nutné před použitím nanést povrchovou vrstvu s vhodnějším chováním. Titan ale není tepelně odolný, takže při zahřátí na vysokou teplotu dochází ke změně vnitřní struktury. Proto je vhodnější využít k depozici metodu PACVD, která pracuje za nižší teploty než jiné CVD metody.

2. Teoretická část

2.1 Titan

Titan je šedý kov ocelového vzhledu. Byl objeven roku 1791 chemikem Williamem Gregorem. Izolovat se jej podařilo až v roce 1910 M. Hunterem zahříváním chloridu titaničitého. Tento moderní materiál se začal průmyslově vyrábět teprve v polovině dvacátého století. Jedná se o sedmý nejrozšířenější kov v zemské kůře, jeho obsah je okolo 6 gramů na kilogram zeminy. Nejprve byl využíván pouze vojensky. Oblast jeho používání se však rychle rozšiřovala a spolu s ní také výzkum nových slitin a jejich vlastností. Titan a jeho slitiny jsou vyhledávanými materiály pro svou nízkou váhu, korozní odolnost, pevnost a biokompatibilitu. Nevýhodou těchto materiálů jsou špatné tribologické vlastnosti, například vysoký koeficient tření, špatná odolnost vůči mechanickému opotřebení a náchylnost k zadření a odírání. Při využívání titanu a titanových slitin, kdy dochází k posuvnému kontaktu povrchu s okolím je nutné provést povrchovou úpravu.

Titan se může vyskytovat ve 2 alotropických modifikacích. Čistý titan má za pokojové teploty hexagonální těsně uspořádanou krystalovou mřížku. Tento materiál je známý jako $Ti \alpha$. Po zahřátí na rekrystalizační teplotu čistého titanu (883 °C) dochází ke změně krystalové mřížky na kubickou prostorově středěnou. Tato krystalová struktura titanu se označuje $Ti \beta$. Oba druhy krystalových mřížek jsou zobrazeny na obrázku 1. [1]



Obrázek 1: Hexagonální, těsně uspořádaná mřížka Ti α (vlevo) a kubická, prostorově středěná mřížka Ti β . [2]

Mřížkový parametr udává nejmenší vzdálenost dvou uzlových bodů krystalové mřížky ve směru souřadných os a má zásadní vliv na kvalitu adheze. Proto jsem přidal hodnoty mřížkového parametru hexagonální mřížky Ti α do tabulky 1. Mřížkový parametr kubické mřížky Ti β má velikost 0,332 nm. [3]

| Rovina | Rozměr [nm] |
|--------|-------------|
| a_1 | 0,295 |
| a_2 | 0,295 |
| c | 0,468 |

Tabulka 1: Hodnoty mřížkových parametrů titanu α . [4]

Titan je díky vynikajícím mechanickým vlastnostem, využíván v široké škále odvětví. Zejména v letectví a kosmonautice, kde je titan žádaný kvůli vynikajícímu poměru hustoty a pevnosti. Dále se díky své chemické odolnosti využívá ke konstrukci lodí, podmořských potrubních systémů a v petrochemickém průmyslu. Je také využíván jako netoxický, inertní materiál pro zdravotnické implantáty, jako kloubní náhrady a zubní náhrady. Pro správnou funkci kloubních implantátů je důležité, aby Youngův modul pružnosti obou materiálů byl co nejblíže. Hodnota modulu pružnosti lidské kosti se pohybuje v rozmezí 5-23 GPa.

V tomto ohledu jsou titanové slitiny vhodnější pro výrobu implantátů v porovnání s ostatními používanými materiály, jako například slitiny kobaltu a chromu nebo nerezová ocel. Hodnoty modulu pružnosti titanových slitin dosahují pouhých 50 GPa. Vyššímu využití titanových slitin pro tvorbu implantátů zabraňují jejich špatné tribologické vlastnosti. Řešením těchto nedostatků je deponování tenké vrstvy na povrch, čímž by si implantát zachoval vhodné mechanické vlastnosti a získal tribologické vlastnosti deponované vrstvy. [5], [6]

Komerčně čistý titan se podle množství příměsí dělí na grade 1 až 4 podle normy ASTM B265. Mezi takové zbytkové příměsi patří železo, uhlík, kyslík, dusík nebo vodík. Tyto rozdíly jsou důsledkem různých technologických postupů při výrobě. Jejich množství je zobrazeno v tabulce 2. Mechanické vlastnosti titanu jsou závislé na čistotě. V této práci se zabývám titanem grade 2 a proto jeho mechanické vlastnosti popisuji v tabulce 3. Tato modifikace titanu se nejčastěji využívá v tepelných výměnících a potrubních systémech. [1], [7]

| Typ čistého titanu | Fe | O | N | C | H |
|--------------------|------|------|------|------|-------|
| Titan grade 1 | 0,15 | 0,12 | 0,05 | 0,06 | 0,013 |
| Titan grade 2 | 0,20 | 0,18 | 0,05 | 0,06 | 0,013 |
| Titan grade 3 | 0,25 | 0n25 | 0,05 | 0,06 | 0,013 |
| Titan grade 4 | 0,30 | 0,35 | 0,05 | 0,06 | 0,013 |

Tabulka 2: Zastoupení příměsí u komerčně čistého titanu v procentech. [1]

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Název | Titan grade 2 |
| Tepnota tání [°C] | 1660 |
| Hustota [g/cm ³] | 4,5 |
| Youngův modul pružnosti [GPa] | 103 |
| Tvrдость [GPa] | 1,8 |

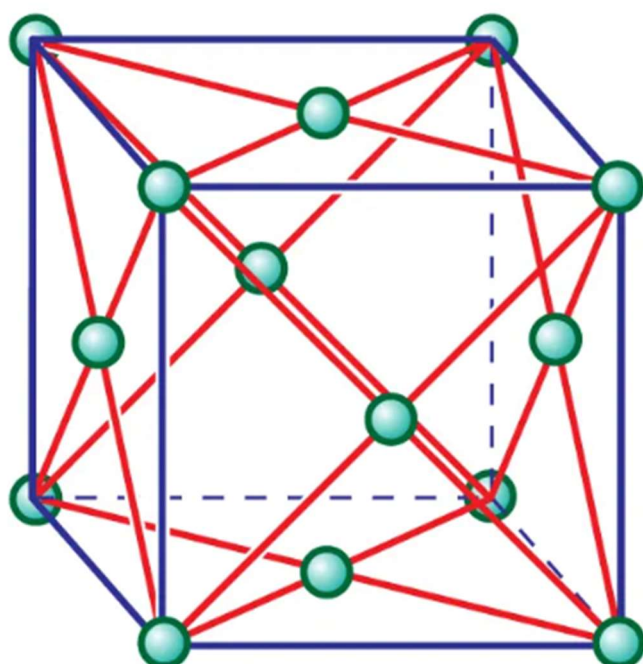
Tabulka 3: Mechanické vlastnosti titanu grade 2. [7]

2.2 Nitrid titanu

Nitrid titanu je extrémně pevný keramický materiál, který je díky svým vlastnostem využíváný pro povlakování titanových slitin, ocelí, karbidů nebo hliníku. Nanesení vrstvy nitridu titanu vytvrdí povrch a díky jeho otěruvzdornosti ochrání základní materiál proti mechanickému poškození. Díky své hnědé, až zlatavé barvě, je využíváný také pro estetické účely. Dále je používáný jako netoxický, inertní povrch pro zdravotnické implantáty, jako kloubní a zubní náhrady. Nitrid titanu má kubickou plošně středěnou krystalovou mřížku. Fyzikální a mechanické vlastnosti nitridu titanu jsou popsány v tabulce 4.

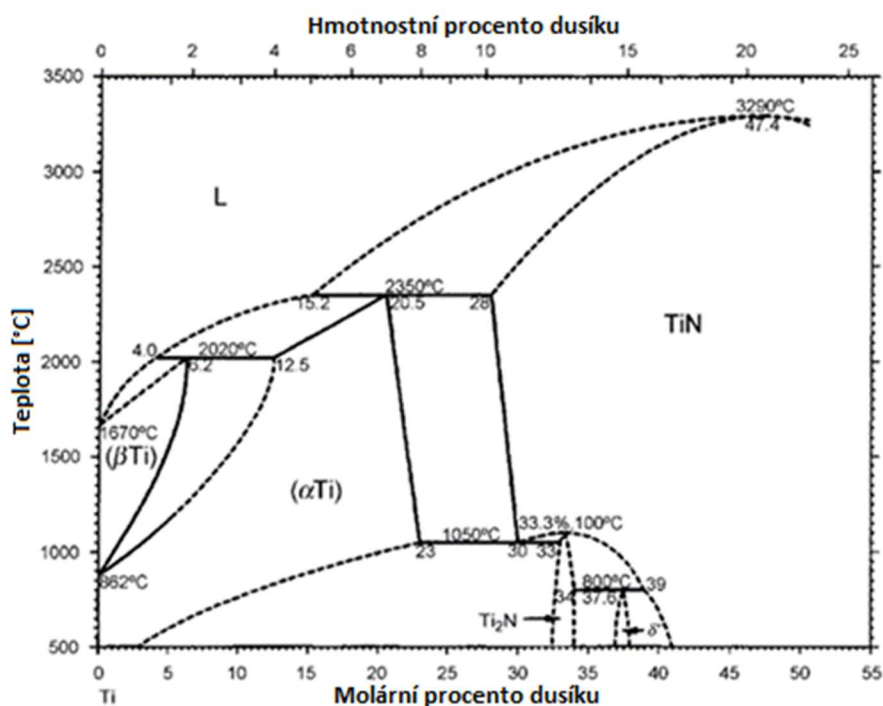
| | |
|-------------------------------|---------------|
| Název | Nitrid Titanu |
| Teplota tání [°C] | 2950 |
| Hustota [g/cm ³] | 5,4 |
| Youngův modul pružnosti [GPa] | 450-590 |
| Tvrдость [GPa] | 18-21 |
| Mřížkový parametr [pm] | 424,1 |

Tabulka 4: Mechanické parametry nitridu titanu TiN. [8], [9]



Obrázek 2: Kubická plošně středěná krystalová mřížka nitridu titanu. [10]

Struktura materiálu závisí na mnoha faktorech jako je teplota krystalizace a podíl příměsí. Pro demonstraci jsem uvedl binární diagram Ti-N. Z tohoto diagramu je možné vyčíst, za jakých podmínek vzniká Ti α , Ti β , TiN nebo například Ti₂N. [2], [3]



Obrázek 3: Binární diagram Ti-N. [11]

2.3 Plazma

Plazma je čtvrté skupenství hmoty, doplňuje řadu látka-kapalina-plyn. Dodáním energie plynu, dochází k ionizaci. Látku nazveme plazmatem, když se v ní objeví volné nosiče náboje. Ty vznikají po kolizích elektronů a fotonů s dostatečnou energií s molekulami dodávaného plynu. Z důvodu výskytu těchto částic má plazma jedinečné vlastnosti. Jako jediné skupenství reaguje na změny elektrického nebo magnetického pole a je schopno generovat tato silová pole. Jako první se studiem plazmatu zabýval Irving Langmuir. Ten plazma popsal jako oblast výboje v plynu, jejíž vlastnosti nezávisí na okolní stěně nebo elektrodě a splňuje následující podmínky. V plazmatu se vyskytují volné nosiče elektrického náboje. Na změny elektrického a magnetického pole reaguje jako celek a zároveň tato pole vytváří. Tedy vykazuje kolektivní chování. Je kvazineutrální, tzn. že se

v plazmatu vyskytuje stejné množství kladně a záporně nabitých částic. Většinu hmoty ve vesmíru chápeme jako plazma. Ionizovaný plyn tvoří mlhoviny, hvězdy a vyplňuje meziplanetární prostor ve formě slunečních větrů. [12], [13]

Existuje mnoho způsobů, jak částicím dodat energii nutnou pro vznik plazmatu. Například se jedná o dodání tepelné energie, při hoření dochází k exotermické chemické reakci molekul. Při té vzniká energie, která ionizuje okolní plyn. Jiným způsobem zažehnutí plazmatu je komprese plynu. Nejběžnější metodou pro generování a udržování plazmatu v technologických aplikacích je použití elektrického pole pro dodání energie ušlechtilému plynu. Jedná se o nereaktivní plyny, jejichž vnější elektronová slupka je zcela zaplněna elektrony. Přesto vždy obsahují i volné elektrony. Při urychlení elektrickým polem dojde ke kolizím s molekulami plynu. Při srážce elektrony zachovají většinu své energie kvůli nízké hmotnosti. Po srážce vzniknou další volné elektrony, které jsou opět urychlovány. Stálé plazma vznikne ve chvíli, kdy dojde k bilanci mezi kladně nabitými ionty a volnými elektrony. Pro vytvoření elektrického pole je možné použít stejnosměrný nebo střídavý proud, rádiové vlny, mikrovlny nebo elektromagnetickou indukci. [14]

2.4 Technologie povlakování

Drtivá většina výrobků se během pracovního cyklu dostane do kontaktu s okolním prostředím. Tím dochází k opotřebení, vzniku koroze nebo jiné degradaci materiálu. Kontaktní plochu-povrch součástky lze upravit nanesením tenké vrstvy jiného materiálu. Tímto se nezmění vlastnosti dílu, který bude schopen vykonávat funkci, pro kterou byl navržen. A navíc bude chráněn před předpokládanými vnějšími vlivy, kterým bude výrobek vystaven. Jedná se o velmi perspektivní odvětví, neboť rozvoj povrchových úprav rozšiřuje konstrukční možnosti a tím nabízí další alternativy pro návrháře. Současně je využívání povrchových úprav šetrné k životnímu prostředí. Mimo jiné zpomaluje degradaci výrobků, čímž zvyšuje životnost, což vede k úsporám materiálu, zvyšuje jakost nebo esteticky obohacuje okolí.

Technologie povlakování se dělí do dvou základních skupin. Metody PVD (Fyzikální depozice z plynné fáze) a CVD (Chemická depozice z plynné fáze). Tyto hlavní skupiny se dále dělí na další technologie, jejichž popisu se věnuji v následující části práce. [9], [12]

2.4.1 PVD (Fyzikální depozice z plynné fáze)

Tato technologie představuje jednoduchou, ekologicky přijatelnou techniku nanesení povlaku. Nanesený materiál se vyznačuje kompaktností a silnou adhezí k substrátu. Tato metoda využívá fyzikální metody k vytvoření povlaku, tedy nedochází k reakci mezi deponovanými sloučeninami a povrchem základního materiálu. Nejdříve dochází k vypaření zdrojů deponovaného materiálu, pokud jsou v kapalném nebo plynném skupenství, a následně jsou molekuly plynů ionizovány. Tento proces probíhá ve vakuu za nízkého tlaku 0,1 - 10 Pa. Nejpoužívanějšími zařízeními využívanými k vypařování jsou magnetrony nebo nízkonapěťový oblouk. K iontům je následně vpuštěn reaktivní plyn a dochází k reakci a vzniku sloučeniny. Povlak nanášený metodou PVD vzniká kondenzací par sloučeniny na substrátu. Velmi důležité je zajistit dostatečnou ionizaci molekul a rovnoměrné rozdělení iontů v prostoru a na povrchu substrátu. Složení povlaku můžeme dále ovlivnit i poměrem reaktivního a pracovního plynu. Vlastnosti povlaku záleží na kombinaci základního a deponovaného materiálu, na nastavení parametrů děje a na dalších faktorech. Obecně lze povlak popsat jako velmi přílnavý, mechanicky i chemicky odolný, ekologický a nízkonákladový. Tato metoda umožňuje vytvoření široké škály barev. [12], [15]

PVD lze dále dělit na vakuové napařování, reaktivní napařování, reaktivní napařování, magnetronové napařování, iontové pokovování, vakuové odpařování a další. Tyto metody nebudu využívat při praktické části, proto jsou zde stručně popsány pouze nejběžnější z nich.

Vakuové napařování je velmi jednoduchý proces, který je využíván už velmi dlouho. Dochází k zahřívání kovu nebo slitiny a dochází k přeměně na plynné skupenství. Tyto páry kondenzují na podložce. Z důvodu zvýšení rychlosti

odpařování a omezení oxidace na základním materiálu proces probíhá ve vakuu nebo za nízkého tlaku v prostředí inertních plynů. Povlaky vytvořené touto metodou jsou rovnoměrné, souvislé a lesklé. Je využívána v optice, elektrochemickém průmyslu nebo při vytváření dekorativních povrchů.

Reaktivní napařování se využívá při přípravě povlaků na sloučeninách s vysokým bodem tání. Například jde o nitridy, karbidy atd. Místo přímého odpaření jako v metodě vakuového napařování dochází k chemické reakci mezi kovem a plynem. Vzniklá sloučenina poté kondenzuje na podložce. Povlaky lze aplikovat na geometricky složité tvary, povlaky jsou rovnoměrné a přilnavé.

Reaktivní napařování na rozdíl od napařování využívá plazmatu k urychlení iontů pracovního plynu. Energetické ionty rozprašují materiál katody (terče). Jejich účinkem jsou z povrchu vytrhávány atomy terče, které se průchodem oblasti ionizovaného pracovního plynu samy ionizují a dopadají na povrch základního materiálu. Plazma je směsí inertního a reaktivního plynu, což umožňuje depozici povlaků různého chemického složení. Napařování může probíhat i za pokojových teplot, ale i za těchto podmínek lze deponovat i žáruvzdorné povlaky. Využívá se především na přípravu nitridů a karbidů přechodových kovů. [9], [16]

2.4.2 CVD (Chemická depozice z plynné fáze)

Jedná se o univerzální, dynamickou metodu, která se neustále rozšiřuje a zdokonaluje. První pokusy o využití probíhaly v devadesátých letech devatenáctého století. Carol F. Powell, Joseph H. Oxley a John M. Blocher využili CVD pro povlakování vlákna žárovky nanesením uhlíku, což zlepšilo pevnost a odolnost vlákna. Metoda se začala industriálně využívat až po konci druhé světové války. Za zmínku stojí tyto milníky: v roce 1960 došlo k využívání CVD v polovodičovém průmyslu. Také se začalo experimentovat s využíváním karbidu titanu na nástrojích ze slinutého karbidu, které se industriálně začaly využívat v roce 1968. Plazmatem aktivované CVD se poprvé objevilo v roce 1974.

Chemická depozice z plynu je proces vytváření tenkých filmů za využití fyzikálních a chemických reakcí. Jedná se o univerzální metodu, kterou lze produkovat téměř libovolnou vrstvu. Kromě kovových a nekovových látek lze také

aplikovat karbidy, nitridy nebo oxidy. Využívá se při povlakování součástí vyžadujících vysokou otěruvzdornost, jako ložiska, obráběcí nástroje a další. Také při výrobě polovodičů, v optickém průmyslu nebo při aplikaci korozivzdorných povlaků, se lze s touto metodou setkat. [9]

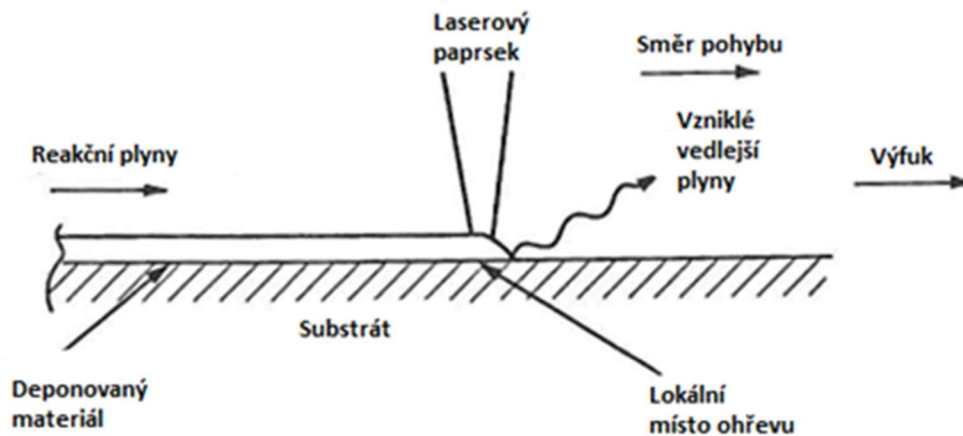
Na rozhraní plynů a povrchu substrátu dochází k chemickým reakcím. Celý tento proces probíhá v plazmatu, které kontinuálně dodává energii systému. Během tohoto děje dochází ke vzniku pevné látky na povrchu substrátu. Schopnost povlakování nedokonalých povrchů a složitých tvarových dílů patří mezi výhody CVD. Depozice probíhá rychle a v určitých případech je možné vytvořit vrstvu tlustou až v řádu centimetrů. Obecně se jedná o ekonomicky přijatelnou variantu, zařízení jsou relativně jednoduchá a není zapotřebí ultravysoké vakuum. Zároveň je CVD variabilní, nabízí mnoho možností pro alternaci kompozice vrstvy. Tyto metody probíhají za vysokých teplot dosahujících až 1050 °C. Tato skutečnost vylučuje využití škály materiálů, které nemají dostatečnou tepelnou odolnost. Metoda vyžaduje chemické prekurzory v plynném skupenství, které jsou náročné na manipulaci, což zvyšuje komplexitu procesu. Zároveň při používání vznikají vedlejší produkty, které jsou toxické a korozivní. Z tohoto důvodu je zapotřebí vlastnit a udržovat zařízení schopná odolávat těmto agresivním látkám, což je drahé. V porovnání s PVD je tato metoda ekologicky méně šetrná. [15], [17]

Existuje mnoho podskupin, na které lze CVD metody povlakování rozdělit. Skupiny se liší metodou využitou k aplikaci energie k aktivování CVD reakce. V této práci se zabývám metodou PA CVD (Plazmatem aktivovaná chemická depozice z plynu), kterou podrobněji popisují v další podkapitole.

Klasická CVD nebo také termální CVD je nejstarší CVD metodou. Energie je do soustavy přidána zvýšenou teplotou. Tato teplota se pohybuje v rozmezí 800 °C až 2000 °C. Teplo je generováno odporovým vytápěním vysokofrekvenční indukci, sálavým vytápěním, ohřevem desky nebo kombinací těchto možností. Lze využít dva typy zařízení, horkostěnný reaktor nebo reaktor se studenou stěnou. Výhodou horkostěnných reaktorů je možnost velmi přesného nastavení a kontroly teploty procesu. Tato zařízení ale vyžadují periodické a pečlivé čištění.

U chladných stěn nedochází k povlakování stěn reaktoru, protože depozice se odehrává na povrchu se zvýšenou teplotou. [15], [17]

L CVD (Laserem aktivovaná chemická depozice z plynu) využívá k aktivaci reakce energii laseru. Dále dělíme na termální a fotolytickou L CVD. Termální L CVD využívá energii laseru k ohřátí substrátu. Nastavením vlnové délky lze docílit toho, že nedojde k zahřátí plynu. Vrstva vzniká v místě se zvýšenou teplotou, lze tedy nanést tenké proužky materiálu. Využívá se k depozici tenkých proužků v polovodičovém průmyslu, k vytvoření vzorů nebo k vytváření vláken z karbidu křemíku. [17]



Obrázek 4: Znárodnění principu vzniku povlaku metodou L CVD. [17]

Fotolytická CVD (Světelně aktivovaná chemická depozice z plynu) k aktivaci reakce využívá ultrafialové záření. Tento děj probíhá tak, že foton excituje atom, iont nebo molekulu na vyšší energetickou úroveň. Tedy není zapotřebí dodávat teplo a reakce může probíhat i za pokojové teploty. Zároveň lze materiál aplikovat na širokou škálu substrátů. Ty mohou být matné pohlcující i transparentní. Nevýhodou je pomalá rychlost depozice. Z tohoto důvodu tato metoda není vhodnější než ostatní technologie. [17]

MOCVD (metaloorganický CVD proces) se od ostatních metod liší využitím organokovových sloučenin jako prekurzorů. Jedná se i alkyly neb hydridy, které se rozkládají při teplotách nižších než 800 °C. Vybavení a chemikálie potřebné

k tomuto procesu jsou drahé, z tohoto důvodu se technologie využívá při depozici na díly vyžadující vysokou kvalitu povrchu. Uplatňuje se například při výrobě velmi kvalitních laserů, tranzistorů, infra-červených detektorů a solárních panelů.

[12], [17]

2.4.3 PACVD (Plazmatem aktivovaná chemická depozice z plynu)

PACVD nebo také PECVD je výsledkem snahy o snížení pracovní teploty metod CVD. Jedná se o hybrid mezi CVD a PVD. Potřebná energie pro chemickou reakci je dodávána plazmatem, které je generováno nízkotlakým elektrickým výbojem. Molekuly plynu pro svou aktivaci nepotřebují vysokou teplotu a reakce probíhají za nižších teplot (od 200 °C do 600 °C). Snížení teploty umožňuje upravovat substráty z materiálů, u kterých by došlo ke strukturním změnám při povlakování konvenčními CVD metodami. Zároveň nižší teplota deponace redukuje pnutí, které snižuje kvalitu povrchové vrstvy v ostatních CVD metodách. Při nižší teplotě je redukován rozdíl teplotní expanze mezi substrátem a vrstvou, díky tomu jsou vzniklá napětí nízká. Zároveň při nízkých teplotách dochází k formaci amorfních vrstev, které mají jemnozrnnou strukturu, což vede ke zlepšení vlastností. Rychlost depozice je v porovnání s ostatními CVD metodami zvýšená. Zároveň jsou vrstvy jednotné. PA CVD je vhodné pro vytváření vrstev s extrémně nízkým koeficientem tření. Nevýhodou je desorpce reakčních zplodin, tedy nežádoucí látky jsou přítomny v deponovaném povrchu. [17]

| Materiál | Teplota depozice [°C] | |
|-----------------|-----------------------|---------|
| | Termální CVD | PACVD |
| Polysilikon | 1000-1250 | 750 |
| Nitrid křemíku | 900 | 300 |
| Oxid křemičitý | 800-1100 | 300 |
| Karbid titanu | 900-1100 | 500 |
| Nitrid titanu | 900-1100 | 500 |
| Karbid wolframu | 1000 | 525-325 |

Tabulka 5: Porovnání teplot depozice metodou termální CVD a metodou PACVD. [17]

Průběh metody PA CVD: Při zahřívání se atomy ionizují, postupně ztrácejí elektrony a formuje se plazma. Ta je tvořena pozitivně nabitými ionty, elektrony a neutrálními atomy, které nejsou ionizované. S dalším růstem elektrické energie dochází ke štěpení všech molekul plynu na atomy, které jsou ionizované. Nastává tedy kompletní ionizace plynu.

Plazma lze vytvořit například doutnavým výbojem, stejnosměrným elektrickým proudem, vysokofrekvenčním nebo nízkofrekvenčním střídavým elektrickým proudem. Při generování plazmatu nízkofrekvenčním výbojem ionty i elektrony reagují na konstantně se měnící směr pole, zvyšují svou energii a jejich teplota stoupá srovnatelně. K ději dochází ve vakuu, díky zvýšenému tlaku se průměrná vzdálenost, kterou částice urazí mezi kolizemi snižuje. Z tohoto důvodu jsou kolize častější a částice se rychleji zahřejí.

Po ustálení na pracovní teplotě nastává čištění povrchu substrátu. Kladně nabitě ionty dopadají na povrch základního materiálu, kde jsou zakotveny atomy nečistot. Ionty s vysokou kinetickou energií po dopadu vyrazí nečistoty z povrchu materiálu. Kladně nabitě molekuly vyskytující se v plazmatu se vyloučí na záporně nabitým povrchu substrátu. Dále dochází k fyzikálně-chemickému procesu na povrchu substrátu a je formována vrstva složená ze sloučenin vzniklých chemickou reakcí na povrchu materiálu. [9], [17], [18]

2.4.4 Plazmová nitridace titanu

Jedná se o technologii aplikování vrstvy nitridu na substrát. Další alternativní technologie jsou plynové nitridování nebo izostatické lisování za tepla. Plazmová nitridace je oproti ostatním technologiím výhodná, protože je úsporná a ekologická. Zároveň ji lze provést za nižší teploty. Lze přesně určit tloušťku vrstvy, která je homogenní po celé ploše substrátu. Zároveň je možné vlastnosti vrstvy upravit pomocí změny parametrů procesu.

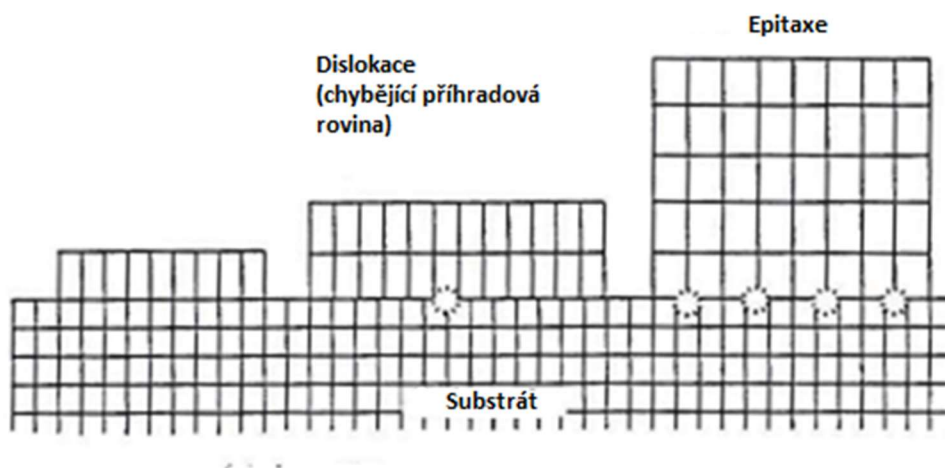
Plazmová nitridace titanu se využívá pro nanesení vrstvy, která vylepšuje špatné tribologické vlastnosti titanu a jeho slitin. Výsledný povrch je tvořen nitridem titanu s plošně středěnou krystalovou mřížkou TiN a nitridem titanu s tetragonální krystalovou mřížkou Ti₂N. Součástí vrstvy je dále oblast α-Titanu, která se nachází 15–25 μm pod složenou vrstvou nitridu titanu. Výsledná mikrostruktura závisí na složení substrátu, době trvání, tlaku, použitých plynech a na teplotě procesu.

Plazmová nitridace titanových slitin probíhá po dobu 6-80 hodin za teploty 500-1100 °C. Jako ionizovaný plyn se využívá samotný dusík nebo amoniak. Lze je aplikovat samostatně, kombinovaně a také za přítomnosti plynu s vysokým množstvím volných elektronů. Vysoké teploty procesu degradují titan. Dochází k růstu zrn a deformaci mikrostruktury substrátu, což vede ke snížení únavové pevnosti a kujnosti. Dále má vysoká teplota vliv na kvalitu adheze. Proto je snaha o provedení plazmové nitridace za nízké teploty. [19]

2.5 Fyzikální mechanismus vzniku vrstvy

Způsob, jakým je vrstva formována, není stále zcela znám a je předmětem výzkumu. Vzniklo několik teorií, které se o popis tohoto děje snaží, ale jsou nad rámec této práce. Experimentálně ale bylo zjištěno, že existují parametry, které mají zásadní vliv na povahu a vlastnosti vrstvy. Epitaxe (proces růstu tenké, krystalické vrstvy na povrchu substrátu), způsob srážení plynné fáze a teplotní roztažnost. Epitaxi můžeme rozdělit na homoepitaxi, což je proces růstu krystalické vrstvy na substrátu, který má stejný nebo velmi podobný mřížkový

parametr (délka hrany základní buňky krystalu). Pokud je mřížkový parametr rozdílný, proces nazýváme heteroepitaxí. Bylo zjištěno, že epitaxiální růst nenastane, pokud je rozdíl mezi mřížkovými parametry příliš velký. Tento problém je nutné řešit vytvořením mezní vrstvy, jejíž materiál má hodnotu mřížkového parametru mezi materiálem substrátu a zamýšleného povrchu. Na obrázku 5 je zobrazen růst krystalové vrstvy v závislosti na poměru mřížkových parametrů substrátu a deponovaného materiálu. V případě, kde mřížkové parametry jsou srovnatelné je nedokonalý růst krystalu kompenzován elastickou deformací. V případě vpravo je nedokonalé navázání krystalů kompenzováno dislokací, což snižuje adhezi vrstvy.



Obrázek 5: Znázornění růstu krystalu při homoepitaxi a heteroepitaxi. [17]

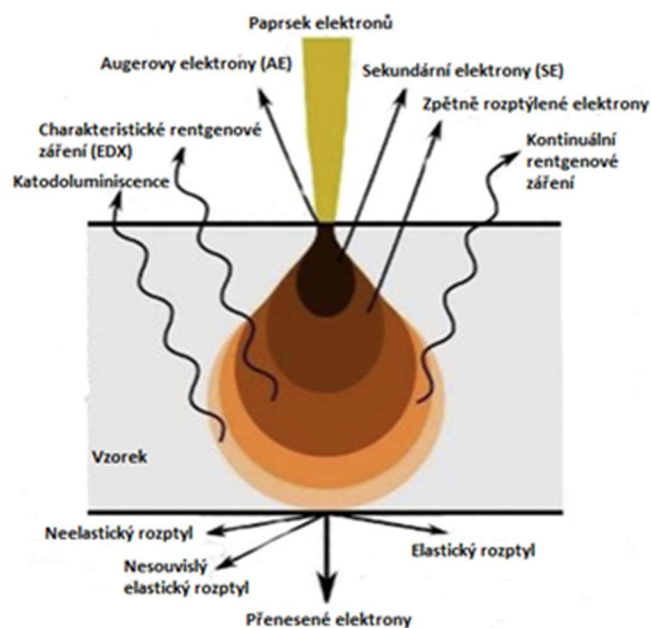
Pro optimální růst krystalické vrstvy je vhodné, aby docházelo k reakci mezi plynem a substrátem na jejich rozhraní. Pokud je při přesycení reaktivních plynů teplota příliš vysoká, dojde k reakci v plynné fázi. Tento jev je nežádoucí, zvyšuje podíl nežádoucích molekul ve vrstvě, zvyšuje drsnost a snižuje adhezi.

Vliv teplotní roztažnosti je zásadní při ochlazování. Při velkém rozdílu v koeficientech teplotní roztažnosti materiálů dochází ke vzniku napětí. To může způsobit praskání a odlupování vrstvy. [9]

2.6 Zkoušky hodnotící vlastnosti tenkých vrstev

Po deponaci tenké vrstvy na základní materiál je možné kvalitu povrchu posoudit z hlediska mnoha vlastností. Lze ověřit mechanické, fyzikální, tribologické nebo chemické vlastnosti.

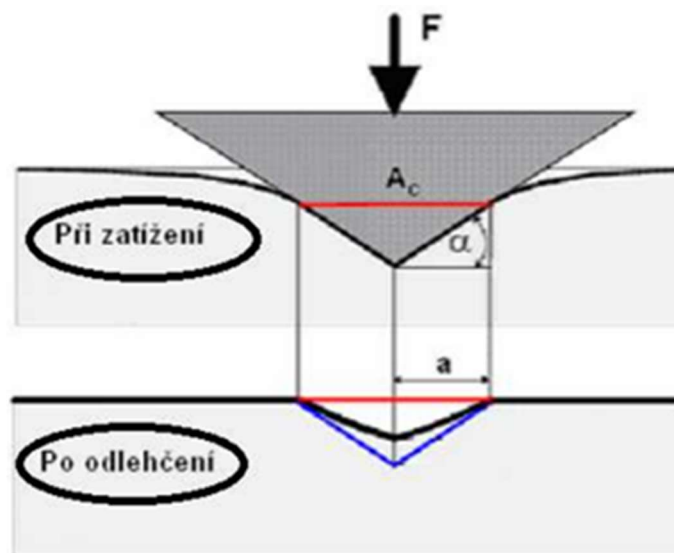
SEM (Scanning Electron Microscopy) je metoda analýzy povrchu, která využívá zaostřený vysokoenergetický paprsek elektronů k vytvoření obrazu povrchu vzorku s přesností v nanometrech. Jedná se tedy o mikroskop využívající elektrony k zobrazení povrchu. Elektrony jsou kolimovány (směr světelných paprsků je zorientován rovnoběžně) do paprsku ve zdroji elektronů. Sadou čoček je paprsek zaměřen na povrch vzorku. Po dopadu elektrony reagují s povrchem a z jejich interakce je možné získat data o tvaru povrchu. Po dopadu vysokoenergetických elektronů na povrch, dojde k odražení elektronů a vytvoření rentgenových signálů. Významné jsou tzv. zpětně rozptýlené elektrony, po dopadu ztrácí pouze malé množství energie. Pochází z hloubky v řádech mikronů pod povrchem, nesou informace o složení materiálu a obrázek povrchu. Sekundární elektrony pochází z hloubky několika nanometrů pod povrchem. Velmi přesně snímají strukturu povrchu. [20]



Obrázek 6: Působení paprsku elektronu na povrch zkušební vzorku. [21]

EDS (Energiově disperzní spektroskopie) analýza je metoda, schopná posoudit chemickou povahu zkušebního vzorku. Vzorek vystavený vysokoenergetickému zdroji, jako například paprsku elektronů z elektronového mikroskopu, emituje část přijaté energie ve formě elektronů pocházejících z elektronového obalu prvku. Jeho místo zaujme elektron z vyslaného paprsku. Tím vznikne energetický rozdíl ve formě rentgenového záření. Tento rozdíl, spektrum, je charakteristické pro různé prvky. Tento princip umožňuje zjištění složení vrstvy, která se nachází už jednotky mikronů pod povrchem. Vyzářená energie je závislá na atomovém čísle atomů vzorku. Nejlépe jsou viditelné prvky s vysokým atomovým číslem.

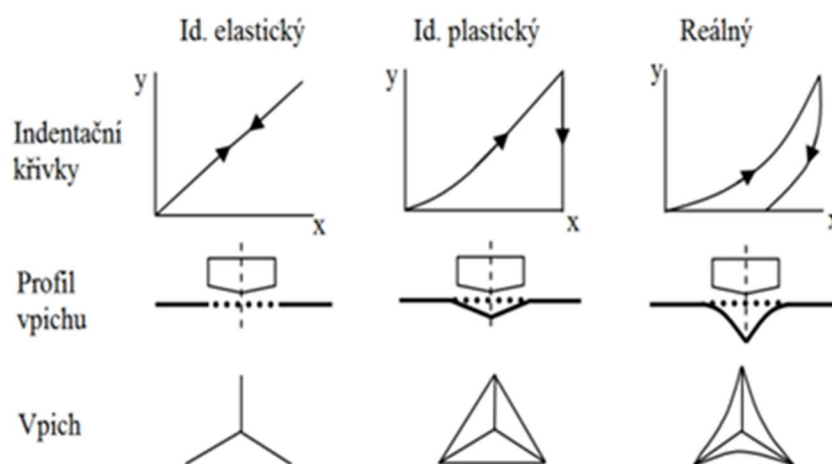
Měření nanotvrdosti funguje na stejném principu jako ostatní způsoby statického měření tvrdosti. Tedy vtisknutí indentoru do vzorku postupným aplikováním síly v kolmém směru na povrch vzorku. Odlišuje se velmi nízkou hodnotou zatížení, až 1nN. Hloubka vtisku se pohybuje v hodnotách desetin nanometrů. Tvrdost, která je naměřená v takovéto hloubce se nazývá nanotvrdostí. Nejběžnější používaný je typ indentoru je Berkovichův jehlan (obrázek 7). Při použití tohoto indentoru je vzorek zároveň plasticky a elasticky deformován.



Obrázek 7: Profil vtisku při a po zatížení. [27]

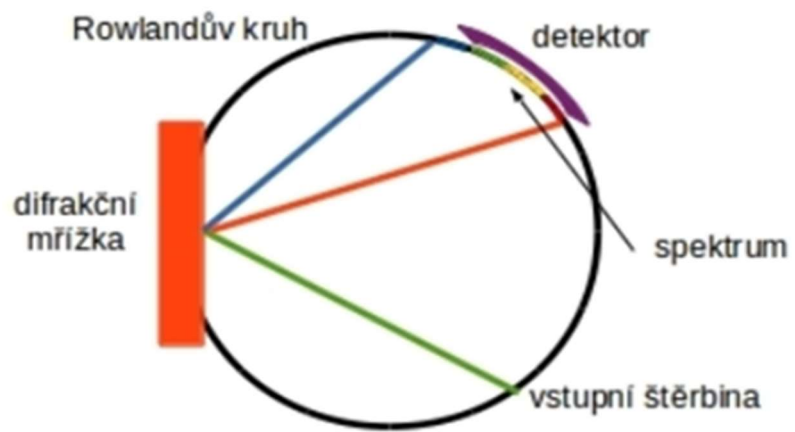
Výsledkem zkoušky jsou indentační křivky. Ty dávají do souvislosti velikost zatížení (osa y) a hloubky vtisku (osa x). Na obrázku 8 je vidět chování ideálně

plastického a ideálně elastického materiálu. Reálný materiál je ovlivňován plasticky i elasticky, takže i indentační křivka je kombinací křivek ideálních materiálů. Tato metoda je využívána ke zjištění tvrdosti tenkých vrstev, ale také pro zjištění mechanických vlastností materiálu (elastické, plastické, lomové nebo únavové). Parametr určitelný při měření nanotvrdosti je redukovaný elastický modul. Jedná se o kombinaci elastické deformace na vzorku a indentoru. Po získání hodnoty redukovaného elastického modulu je možné analyticky určit hodnotu Youngova modulu pružnosti. [23], [27]



Obrázek 8: Zobrazení tvaru indentačních křivek ideálních a reálného materiálu. [27]

Metoda GDOES (Optická emisní spektrometrie s buzením v doutnavém výboji) patří mezi klasické metody pro přímou chemickou analýzu z pevného vzorku. K buzení emisního spektra se používá doutnavý výboj. Vzorek je zapojený jako katoda a urychluje tak ionty plazmatu k povrchu. Bombardováním iontů dochází k uvolnění volných atomů a molekul. Ty se poté v plazmatu excitují (je jim dodávána energie a stávají se z nich ionty). Světlo, které se uvolní při excitaci prochází difrakční mřížkou, kde dochází k difrakci (ohybu) světla, která rozděluje paprsek na jednotlivé svazky. Směr šíření svazků závisí na vlnové délce světla, které jsou pak detekovány spektrofotometrem. Detektor a difrakční mřížka jsou umístěny na Rowlandově kruhu, jeho rozměr odpovídá ohniskové vzdálenosti difrakční mřížky. Různé prvky jsou rozpoznatelné, protože při excitaci vyzařují světlo o specifických vlnových délkách. Intenzita záření pak odpovídá množství prvku na substrátu. [25], [26]



Obrázek 9: Schématické znázornění Rowlandova kruhu. [25]

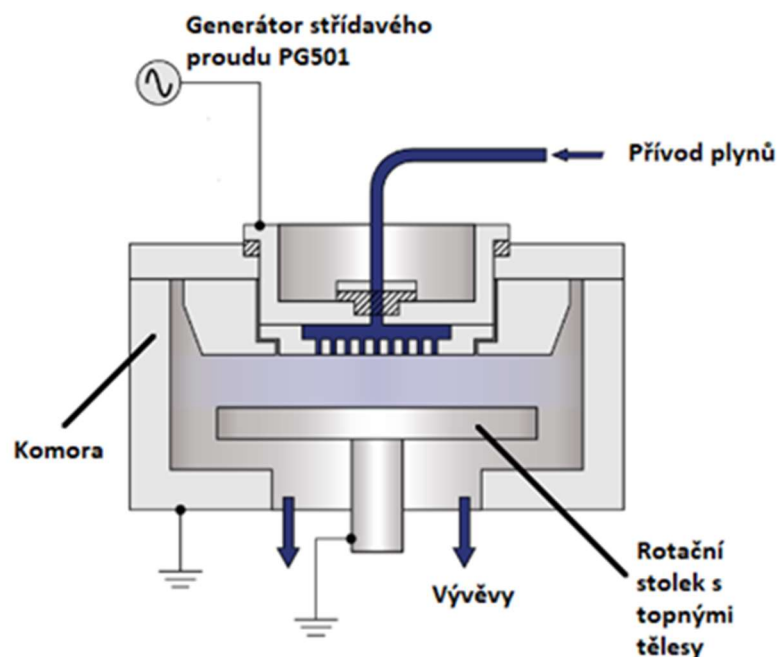
3. Praktická část

3.1 Cíl vlastního pokusu

Cílem této práce bylo seznámit se a uvést do provozu experimentální zařízení na Ústavu fyziky ČVUT Fakulty strojní pro povlakování metodou PACVD. Následně provést plazmovou nitridaci čistého titanu a titanových slitin při různé teplotě a za využití dvou zdrojů dusíku. Výsledné vzorky podrobit mechanickým zkouškám, porovnat výsledky a popsat vliv nastavení parametru na vlastnosti povrchové vrstvy.

3.2 Popis experimentálního zařízení

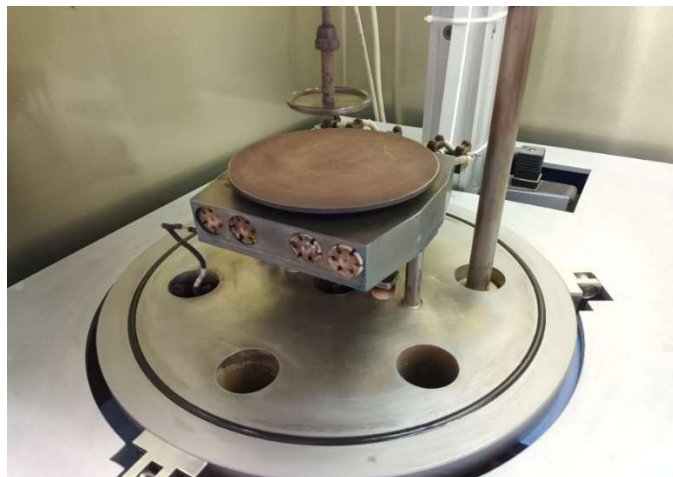
V této kapitole se budu věnovat popisu samotného zařízení využitého pro provedení plazmové nitridace, dále také provedeným úpravám a údržbě. Jedná se o experimentální nesériové zařízení schematicky znázorněné na obrázku 10.



Obrázek 10: Schématické znázornění zařízení pro metodu PACVD. [24]

Vnější částí je utěsněná komora, která tvoří hranici mezi okolním prostředím a vakuem uvnitř. Její součástí jsou dva průzory, která umožňují vizuální kontrolu probíhajícího procesu. Vakuum je vytvářeno rotační a rtuřovou vývěvou. Při

procesu byly zapnuté obě vývěvy pro dosažení hlubšího vakua. Uvnitř komory se nachází rotační měděný vyjmutelný stolek (obrázek 11). Ten je umístěn na platformě, kterou prochází čtyři odporová topná tělesa. Ve stolku je také termočlánek. Naměřená teplota se zobrazuje na řídicím panelu. Zde probíhá nastavení procesní teploty a ovládání komory a stolku. Plyn je uchováván v tlakových lahvích. Plyny prochází průtokoměry značky Bronkhorst. Průtok je nastavitelný regulátorem, který ukazuje z kolika procent průtokoměr propouští. Díky tomu jsem byl schopen zaručit požadované průtoky plynů, což je nezbytné pro opakovatelnost pokusu a vyloučení vlivu rozdílných průtoků plynu na výsledky. Střídavé napětí je dodáváno generátorem PG501. Jedná se o proudový zdroj pro buzení plazmatu. Frekvence dodávaného proudu je 11,5 MHz, výkon generátoru je 600 W.



Obrázek 11: Měděný stolek a topná tělesa.

3.2.1 Údržba zařízení

Pro průzory na vakuové komoře jsem zakoupil ochranná sklíčka. Ta jsou nezbytná, protože rozdíl potenciálů vzniká mezi celou komorou a rotačním stolcem. Urychlené ionty se vyskytují v celém objemu komory a může dojít k nanesení vrstvy na sklo. Ochranná skla jsem vložil z vnitřní strany průzorů, tak, aby chránila sklo komory. Běžné čištění zařízení jsem prováděl brusným papírem, který by skla komory poškodil. Díky tomuto ochrannému prvku se skla komory nemusí složitě čistit a stačí pouze nahradit levná sklíčka. Stejným principem dochází k nanášení materiálu i na kovový povrch komory. Ta je pevně připevněná a čištění povrchu, které je nezbytné před provedením pokusu pro eliminování

možného vlivu naneseného materiálu na nový experiment, je velmi složité. Tento problém řeší ochranná klec (obrázek 12), kterou lze vyjmout a snadno vyčistit mimo komoru.



Obrázek 12: Ochranná vyjmutelná klec, po procesu čištění.

Topné články nebyly funkční. Kvůli degradaci jejich povrchu nedocházelo k průtoku proudu z důvodu špatných kontaktů. Zároveň při zapnutí generátoru střídavého napětí docházelo k výboji elektrického proudu, který tedy nebyl veden drátem. Tyto problémy byly vyřešeny důkladným vyčištěním navinutého drátu a zároveň provedením reorganizace drátů tak, aby nedocházelo k výbojům. Problém s degradací drátů by vlivem provádění dalších pokusů a postupným zanášením povrchu nastal znovu. Pro ochranu drátů před tvorbou povrchové vrstvy jsem použil keramické korálky.

Jako velký problém se ukázala oxidace měděné rotační desky, ke které docházelo při experimentech za zvýšené teploty. Oxidaci jsem dokázal částečně regulovat tak, že se komora nechala po pokusu vychladnout v prostředí vakua na pokojovou teplotu. Toho lze dosáhnout pouze při ponechání zapnutých vývěv po velmi dlouho dobu po vychladnutí. Pokud bych udržoval vakuum při vypnutých vývěvách, nastalo by nasání oleje z vývěvy do komory. I přes tuto snahu o redukci oxidace, docházelo k degradaci destičky do takové úrovně, že ji bylo nutné po

každém procesu vyčistit, aby byl proud veden kontaktem a aby se do komory neuvolňovaly nechtěné látky. Tento jev je znázorněn na obrázku 13. Experimentální zařízení je ale potenciálně možné vybavit interním chlazením, které by oxidaci dále omezovalo. Platformou vedou trubky, které mohou vést chladící kapalinu. Pro můj experiment jsem ale této možnosti nevyužil, protože při dřívějších pokusech o zprovoznění docházelo k poškození zařízení a k přetěžování sítě. I když interní chlazení pro tento pokus nebylo použito, nabízí zajímavou variantou pro budoucí provoz stroje. Přestože nebylo zapojeno vodní chlazení, stále docházelo k výpadkům pojistek při zapnutí všech zařízení najednou. Zapojením transformátoru došlo k odstínění stolku a komory, což problém vyřešilo.



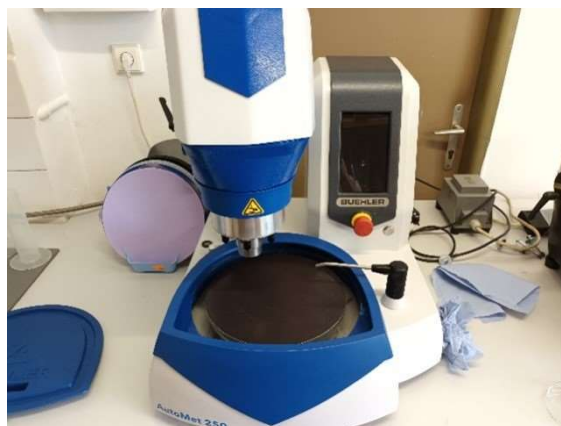
Obrázek 13: Zoxidovaného měděný stolek (vlevo) a vyčištěný stolek (vpravo).

3.3 Příprava vzorků

Jako základní materiál byly pro tuto práci vybrány titanové válečky (Ti Grade 2, TiAlV, Ti39Nb) o průměru 13 mm a tloušťce 3 mm. Vlastnosti titanu jsou popsány v kapitole 2.1.

Tyto vzorky před samotným procesem plazmové nitridace prošly následnou povrchovou úpravou. Nejdříve jsem vzorky brousil a leštil na zařízení

Buehler AutoMet 250 (obrázek 14). V tabulce 6 je popsáno nastavení přítlačné síly a čas broušení. Vzorky byly broušeny ve skupinách. Přítlačná síla uváděná v tabulce je celková použitá síla, která se rozložila na vzorcích. Vzájemný směr otáček vzorků a brusného kotouče byl sousledný, po dokončení operací vzorky měly vzorky zrcadlový, lesklý povrch bez viditelných rýh.



Obrázek 14: Buehler AutoMet 250.

| Broušení | Zrnitost brusného kotouče z karbidu křemíku | Čas [min] | Přítlačná síla [N] |
|----------|--|--------------|-----------------------|
| 1. | P80 | 3 | 100 |
| 2. | P180 | 3 | 100 |
| 3. | P320 | 3 | 100 |
| 4. | P600 | 3 | 100 |
| 5. | P1200 | 3 | 50 |
| 6. | P2500 | 5 | 50 |
| 7. | P4000 | 5 | 50 |
| Leštění | Abrazivní médium | Čas [min] | Přítlačná síla [N] |
| 1. | Brusné plátno Buehler | 20 | 100 |
| Čištění | Ultrazvuková vana | 15 | - |

Tabulka 6: Popis procesu broušení a leštění vzorků.

3.4 Průběh experimentu a nastavení parametrů

Celkem byly uskutečněny čtyři depozice metodou PACVD za různých podmínek. Dva v atmosféře dusíku a dva v atmosféře amoniaku za pokojové a za zvýšené teploty 420 °C.

Každá zkušební sada se skládala z 9 vzorků (3x Ti Grade2, 3x TiAlV, 3x Ti39Nb). Všechny vzorky byly před samotnou plazmovou nitridací vystaveny po 30 minut argonovém plazmatu. Tento děj probíhal za podmínek uvedených v tabulce 7. Teplota procesu argonového bombardování je stejná, jako teplota, za které probíhala plazmová nitridace.

| | |
|-----------------------|-------|
| Čas [h] | 0,5 |
| Tlak v komoře [Pa] | 55 |
| Dodávaný proud [A] | 0,1 |
| Dodávaný výkon [W] | 250 |
| Průtok argonu [L/min] | 0,165 |

Tabulka 7: Hodnoty parametrů, za kterých probíhalo argonové bombardování.

Ihned po ukončení působení argonového plazmatu jsem zahájil proces plazmové nitridace uzavřením přívodu argonu a vpuštěním požadovaného plynu. V tabulce číslo 8 jsou zobrazeny depoziční parametry, které zůstaly pro všechny sady titanových vzorků stejné.

| | |
|--------------------|------|
| Čas [h] | 3 |
| Tlak v komoře [Pa] | 60 |
| Dodávaný proud [A] | 0,05 |
| Dodávaný výkon [W] | 200 |

Tabulka 8: Operační parametry pokusu.

V tabulce 9 jsou znázorněna nastavení, která byla odlišná pro každou sadu zkušebních vzorků.

| Označení sady zkušebních vzorků | Použité médium | Teplota depozice | Průtok [L/min] |
|---------------------------------|-----------------|------------------|----------------|
| Sada 1 | N ₂ | Pokožová | 0,16 |
| Sada 2 | N ₂ | 420 °C | 0,16 |
| Sada 3 | NH ₃ | Pokožová | 0,14 |
| Sada 4 | NH ₃ | 420 °C | 0,14 |

Tabulka 9: Popis odlišných parametrů pro jednotlivé sady zkušebních vzorků.

V komoře vznikalo plazma, které se barevně lišilo v závislosti na použitém plynu. Plazma zářilo výrazně a bez anomálií, takže vznikala požadovaný doutnavý výboj. Na obrázku 15 je vidět rozdíl barev plazmatu při použití různých plynů. Vlevo nahoře je plazma vytvořené z amoniaku, vpravo nahoře je plazma z argonu a dole je plazma z dusíku.



Obrázek 15: Zobrazení barev plazmatu v závislosti na použitém plynu.

Po ukončení procesu vzorky vychladly uvnitř komory. Deponovaný substrát se zbarvil do zlatova, což indikuje možnost přítomnosti nitridu titanu, který má zlatou barvu. Změnu barvy jsem uvedl na obrázku 16.

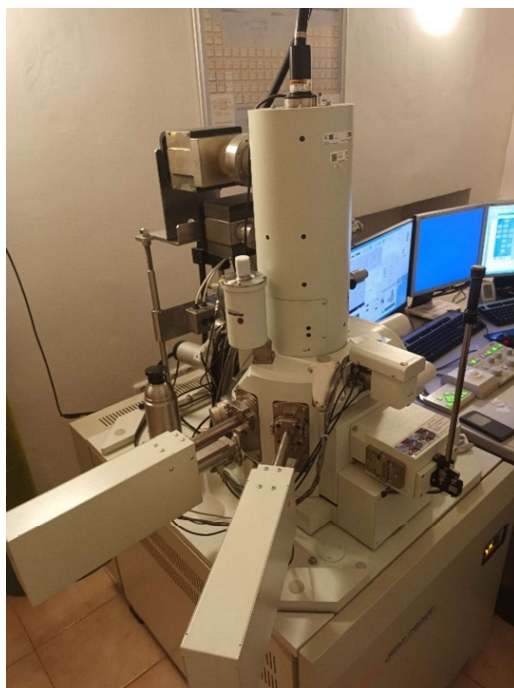


Obrázek 16: Vzorek po plazmové nitridaci (vlevo) a referenční vzorek.

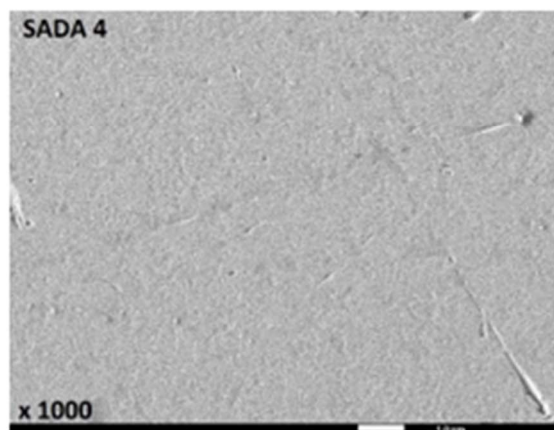
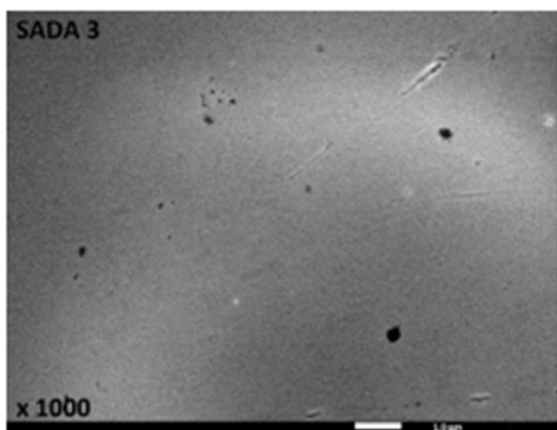
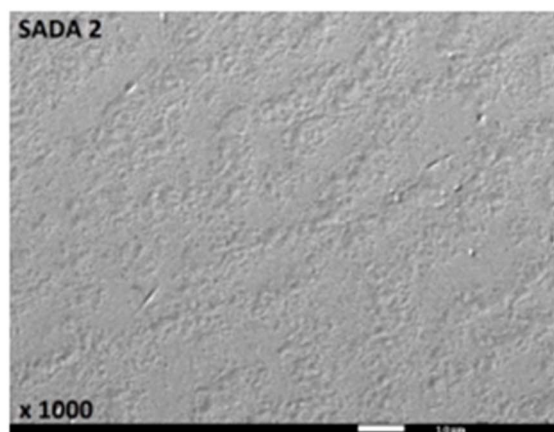
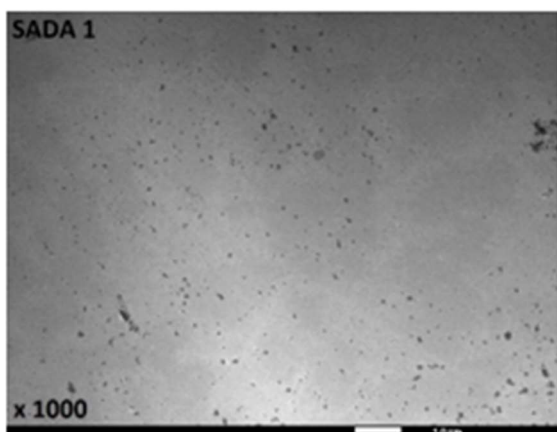
3.5 Vyhodnocení zkoušek

3.5.1 Struktura povrchu

Pro vyhodnocení byly vybrány vzorky z čistého titanu z důvodu složitosti měření. Vzorky byly pozorovány pod řádkovým elektronovým mikroskopem JEOL JSM-7600F s EDS detektorem (obrázek 17). Na pořízených snímcích (obrázek 18) je viditelná změna textury povrchu. Struktura na vzorcích, které prošly plazmovou nitridací za studena, je hladká a odpovídá leštěnému povrchu titanu. Při porovnání povrchu s exemplářem, který byl plazmově nitridován za zvýšené teploty 420 °C, je možné pozorovat změny struktury. Textura vzorků ze sad 1 a 3 je hrubší a po celé ploše se na ní vyskytují prohlubně. Tento rozdíl v struktuře povrchů indikuje, že se u sad vzorků za tepla podařilo ovlivnit povrch a nanést vrstvu nitridu.

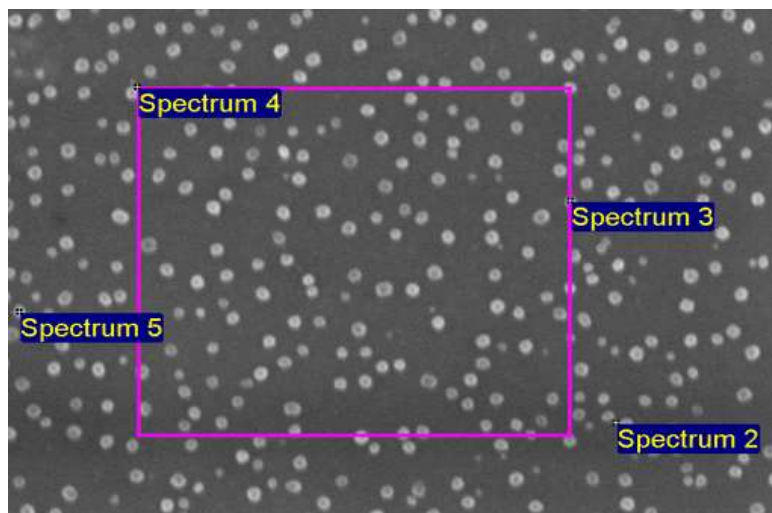


Obrázek 17: Elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F.

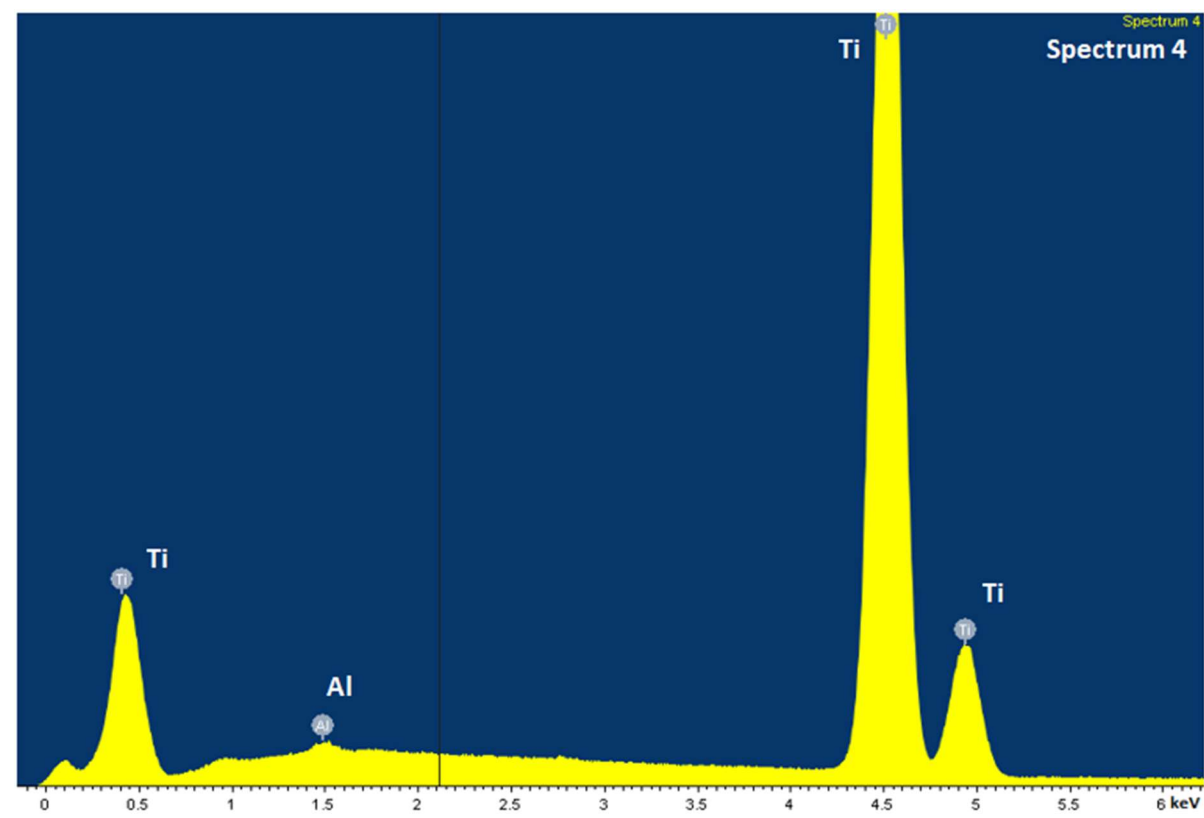


Obrázek 18: SEM obrázky povrchů titanových vzorků.

Obrázek 19 znázorňuje ohraničenou oblast, na které proběhla analýza EDS. Na obrázku 20 je vyobrazené spektrum výskytu prvků podle zachycené energie v keV. Výsledky neukazují žádný výskyt dusíku, což ale neznamená, že se na povrchu nevyskytuje. Tento fakt může poukazovat na to, že vrstva je příliš tenká na to, aby byla zaznamenána. Zároveň metoda EDS není vhodná pro detekování dusíku (kapitola 2.6). Kromě titanu EDS analýza ukázala i výskyt hliníku. Vysvětlením výskytu hliníku může být zůstatek po procesu leštění nebo usazení po bombardování elektrony hliníkové části komory. Je ale zřejmé, že se jedná pouze o stopové množství. Pro názornost uvádím EDS analýzu titanového vzorku ze sady 2. Výsledky exemplářů ze zbylých sad byly stejné.

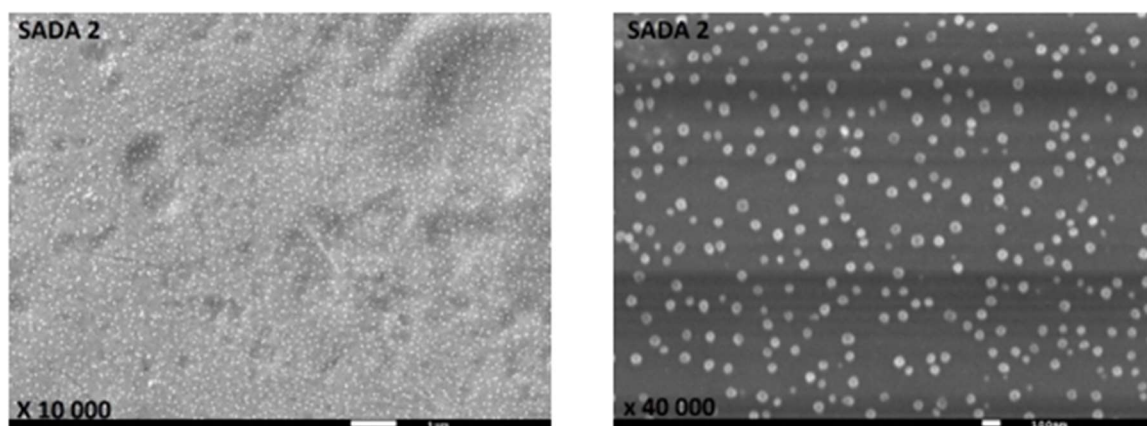


Obrázek 19: Oblast, na které proběhla EDS analýza ohraničená čtvercem.



Obrázek 20: Grafické znázornění výsledků EDS analýzy.

Při větším přiblížení se na substrátech plazmově nitridovaných za tepla objevily bodové prvky, které mají kulatý tvar (obrázek 21). Metodou EDS byla provedena lokální analýza těchto útvarů v místech znázorněných na obrázku 19 (spektrum 2, 3 a 5). Výsledky analýzy byly shodné s výsledky při použití plošné analýzy (spektrum 4).



Obrázek 21: Bodové prvky zobrazené elektronovým mikroskopem.

3.5.2 Tvrdość povrchu

Tvrdość povrchu byla hodnocena nanotvrdometrem Nanotech, který se nachází na Ústavu materiálů Fakulty strojní (dále jako FS) a zároveň ve firmě Anton Paar (dále jako AP) na zařízení Hit 300. Použitá zatěžovací síla byla 10 mN. Nastavení strojů pro provedení měření je zobrazeno v tabulce 10.

| | Maximální zatížení [mN] | Rychlost zatížení [mN/min] | Rychlost odlehčení [mN/min] |
|----|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| AP | 10 | 60 | 60 |
| FS | 10 | 60 | 60 |

Tabulka 10: Nastavení nanotvrdoměrů.

Pro složitost měření byla vybrána pouze sada vzorků na čistém titanu. Měření na každém vzorku na FS proběhlo čtyřikrát. Měření na FS byla kvůli náročnosti operace provedena na referenčním vzorku a na vzorcích ze sad 3 a 4. Ve firmě AP byla hodnota na každém vzorku změřena třikrát a byly použity všechny sady vzorků. Pro rychlejší orientaci v tabulkách tvrdosti používám v této kapitole jiný způsob značení vzorků než v kapitole předchozí. Náhradní značení vypadá následovně: Ti (referenční vzorek), Ti N2 RT (sada 1), Ti N2 420 (sada 2), Ti NH3 RT (sada 3) a Ti NH3 420 (sada 4). RT je označení pro pokojovou teplotu. Výsledky měření tvrdosti jsou zobrazeny v tabulkách 11 a 12. Průměrná hodnota tvrdosti je označena HIT, směrodatná odchylka je označena jako SD. Hodnoty tvrdosti jsou uváděny v GPa. Nejvyšší tvrdost firmou AP byla naměřena na vzorku Ti NH₃ RT (HIT=3,571±0,136 GPa), při měření na Fakultě strojní byla nejvyšší tvrdost naměřena na vzorku Ti NH₃ 420 (HIT=3,197±0,067 GPa). Při porovnání celkové maximální naměřené hodnoty s referenční hodnotou při měření na FS, došlo k nárůstu tvrdosti o 4,8 %. Maximální nárůst tvrdosti získaný měření ve firmě AP je 12,8 %. Z porovnání naměřené tvrdosti s tvrdostí nitridu titanu, která se pohybuje mezi 18-21 GPa, vyplývá, že se nepodařilo změřit nitrid titanu na povrchu vzorků.

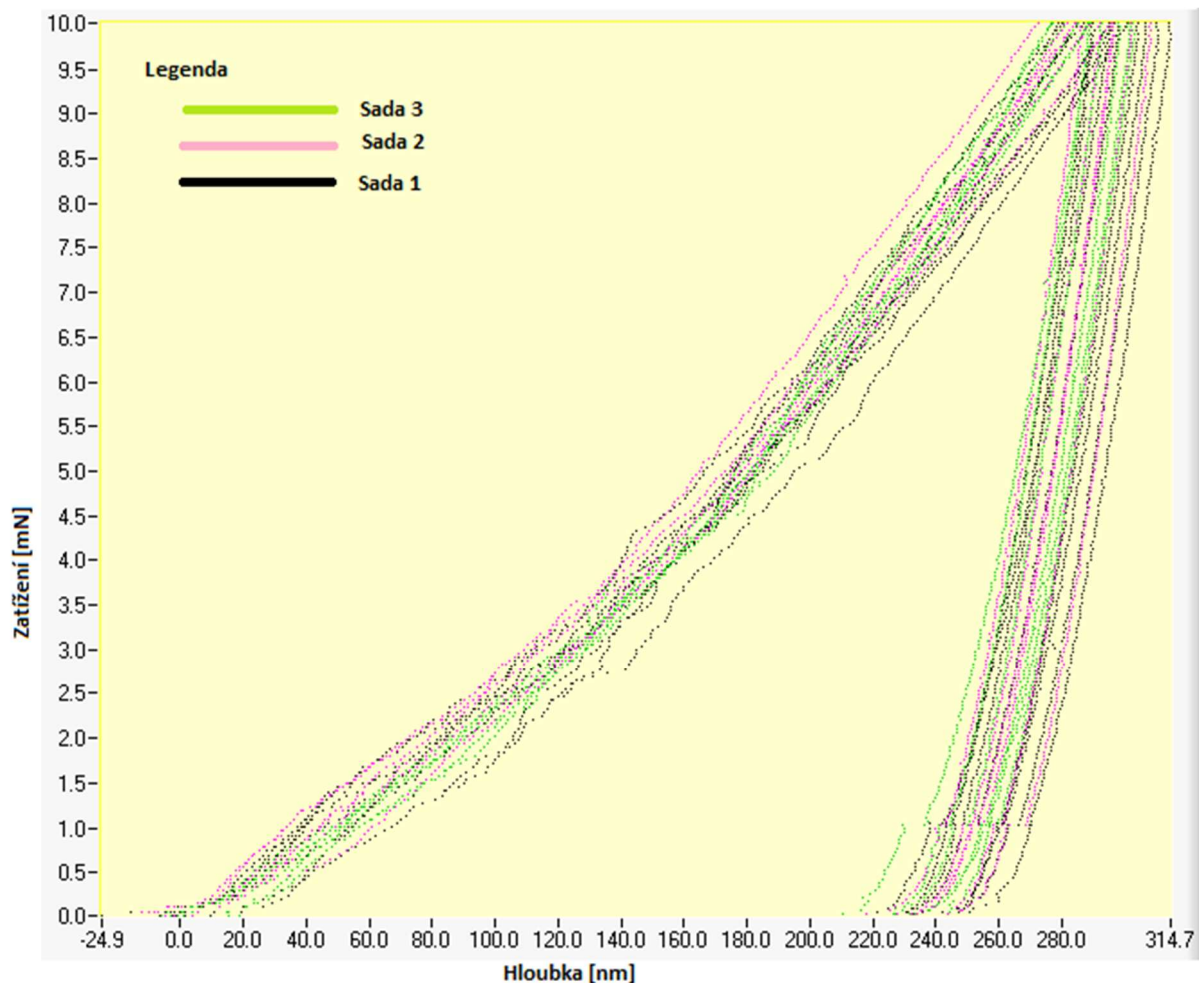
Na obrázku č. 22 je zobrazena indentační křivka, na které jsou znázorněny výsledky z měření na FS. Z obrázku vyplývá, že průběhy křivek pro různé sady substrátů splývají. Tedy potvrzuje, že žádná ze sad nevykazuje zvýšenou tvrdost.

| Číslo měření na vzorku | Ti | Ti NH ₃ RT | Ti NH ₃ 420 |
|------------------------|-------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 2,822 | 3,142 | 3.272 |
| 2 | 3,063 | 3,222 | 3.223 |
| 3 | 3,265 | 2,965 | 3.179 |
| 4 | 3,059 | 2,984 | 3.114 |
| HIT | 3,052 | 3,112 | 3,197 |
| SD | 0.151 | 0,148 | 0,067 |

Tabulka 11: Hodnoty tvrdosti naměřené na FS zařízením Nanotech.

| Číslo měření na vzorku | Ti | Ti N ₂ RT | Ti N ₂ 420 | Ti NH ₃ RT | Ti NH ₃ 420 |
|------------------------|-------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 3,203 | 3,482 | 2,861 | - | 2,628 |
| 2 | - | 3,488 | 2,971 | 3,667 | 3,002 |
| 3 | 3,130 | 3,200 | 2,735 | 3,476 | 4,269 |
| HIT | 3,166 | 3,390 | 2,861 | 3,571 | 3,300 |
| SD | 0,052 | 0,165 | 0,119 | 0,136 | 0,861 |

Tabulka 12: Hodnoty tvrdosti naměřené ve firmě AP zařízením Hit 300.



Obrázek 22: Indentační křivky vzorků měřených na FS.

V tabulce 13 jsou zobrazeny hodnoty redukovaných elastických modulů naměřených na FS. Zkratka EIT označuje průměrnou hodnotu redukovaného elastického modulu pružnosti. Nejvyšší naměřenou hodnotu při měření na FS měl vzorek Ti NH3 420 ($EIT=141,1\pm 14,1$ GPa). Vysoká hodnota směrodatné odchylky je způsobena naměřením vysoké hodnoty $EIT=162,2$ GPa při čtvrtém měření. Tato anomálie může být vysvětlena měřením na místě vzorku, kde se vyskytovala vrstva o větší tloušťce. Při porovnání nejvyšší naměřené průměrné hodnoty s referenční hodnotou z měření na stejném přístroji se jedná o nárůst 4,6 %. Nejvyšší naměřenou hodnotou firmou AP (tabulka 14), měl vzorek Ti NH3 RT ($EIT=136,6\pm 3,4$ GPa). V porovnání s referenční hodnotou z měření na stejném přístroji se jedná o nárůst 17 %.

| Číslo měření na vzorku | Ti | Ti NH ₃ RT | Ti NH ₃ 420 |
|------------------------|-------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 131,2 | 135,2 | 132,6 |
| 2 | 136,1 | 134,8 | 134,1 |
| 3 | 137,8 | 126,4 | 135,4 |
| 4 | 134,5 | 128,7 | 162,2 |
| EIT | 134,9 | 129,4 | 141,1 |
| SD | 2,8 | 7,8 | 14,1 |

Tabulka 13: Hodnoty redukovaného elastického modulu naměřené na FS.

| Číslo měření na vzorku | Ti | Ti N ₂ RT | Ti N ₂ 420 | Ti NH ₃ RT | Ti NH ₃ 420 |
|------------------------|-------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 128,3 | 120,5 | 112,1 | - | 104,6 |
| 2 | - | 124,6 | 114,3 | 139,0 | 109,6 |
| 3 | 105,7 | 125,8 | 121,9 | 134,3 | 120,7 |
| EIT | 117,0 | 123,6 | 116,1 | 136,6 | 111,6 |
| SD | 16,0 | 2,8 | 5,2 | 3,4 | 8,3 |

Tabulka 14: Hodnoty redukovaného elastického modulu naměřené firmou AP.

Hodnoty naměřené na FS a firmou AP jsou srovnatelné. Výsledky ani z jednoho zařízení nepoukazují na existenci vrstvy nitridu titanu na povrchu vzorků. Jednou z možností je, že tloušťka vrstvy je velice malá a zatížení induktoru 10 mN je příliš velké na to, aby ji rozpoznalo.

Výsledky a diskuze

V této kapitole hodnotím výsledky práce a možné faktory, které měly na výsledky vliv. Také shrnu práci vykonanou na experimentálním zařízení, jeho limitace a další možné úpravy, které lze provést.

Během práce na experimentálním zařízení pro metodu PACVD jsem musel řešit řadu problémů, abych zajistil správné fungování stroje. Úspěšně se podařilo vyřešit nefunkční topení, provedením údržby a reorganizace drátů, což vyřešilo i problém s občasným problesknutím výboje v komoře. Při běhu zařízení také docházelo k výpadku pojistek v laboratoři, tento problém vyřešilo umístění transformátoru. Pro ochranu zařízení a usnadnění údržby jsem zakoupil ochranná sklíčka. Dále existuje možnost instalace vodního chlazení, které by lépe ochránilo měděnou desku vůči oxidaci a umožnilo by větší homogenitu procesu. Dále vysoká variabilita stroje umožňuje využití různých plynů a jejich kombinací.

Data získaná mechanickými zkouškami povrchu substrátů neprokázala přítomnost dusíku v žádné formě. EDS analýza dusík nedetekovala a naměřená tvrdost zkušebních vzorků se neodchyluje od tvrdosti kontrolních titanových vzorků, které nebyly plazmově nitridované. Vizuální kontrolou zkušebních vzorků po procesu je ale pozorovatelná změna barvy povrchu. Substrát nabyl zlatavou barvu, která poukazuje na možnost přítomnosti nitridu titanu. Zároveň při pozorování na elektronovém mikroskopu je zjevně vidět změna struktury povrchu u sad zkušebních vzorků, které byly plazmově nitridovány za zvýšené teploty. Z těchto důvodů jsem došel k závěru, že se podařilo nanést velmi tenkou vrstvu nitridu titanu. Takto tenká vrstva by neprokázala vliv při měření tvrdosti, ale vliv na barvu a strukturu povrchu by měla. V současné době jsou vzorky vyhodnocovány metodou GDEOS. S pomocí výsledků budeme schopni posoudit, jestli je teorie o vzniklé, velmi tenké vrstvě pravdivá. Výsledky metody GDEOS ale nebyly v době uzávěrky bakalářské práce k dispozici.

Tato práce byla zaměřena na porovnání vlivu dvou vnějších faktorů, teploty procesu a formy plynného dusíku, na proces deponace a na nanosenou vrstvu. Vzorky, které byly plazmově nitridovány za stejné teploty s jiným zdrojem dusíku, nejevily žádné rozdílnosti. Teplota procesu ale měla pozorovatelný vliv. Za

zvýšené teploty vzorky prokazovaly vyšší přítomnost nitridu titanu. Zbarvení do zlata bylo výraznější a struktura povrchu byla změněna.

Závěr

Cílem této práce bylo seznámení se a zprovoznění experimentálního zařízení pro technologii PACVD. Pomocí tohoto zařízení připravit nitridovou vrstvu na povrchu titanu. Dále provést mechanické zkoušky a zhodnotit vlastnosti deponované vrstvy.

Zařízení se mi podařilo uvést do provozu a následně použít pro experiment. Pokus dopadl částečným úspěchem. Podařilo se deponovat viditelnou zlatavou vrstvu nitridu titanu, která byla viditelná i na elektronovém mikroskopu. Deponovaná vrstva ale byla příliš tenká na to, aby ovlivnila tvrdost povrchu.

Bylo vyzorováno, že vysoká teplota má podporující vliv na proces tvorby nitridové vrstvy. Při vysoké teplotě výsledné vzorky vykazovaly sytější barvu a na elektronovém mikroskopu jsou vidět známky změny morfologie povrchu. Vliv změny plynného média z dusíku N_2 na amoniak NH_3 se neprojevil ani vizuálně, tedy obě sady skončily srovnatelně.

Jelikož byl prokázán růst vrstvy za zvýšené teploty, pro další iteraci tohoto pokusu a dosažení výraznější, silnější vrstvy by se měl prodloužit čas deponace. Dále by měl být proces proveden za vysoké teploty i vyšší než $420\text{ }^\circ\text{C}$. Přestože se při tomto experimentu nepodařilo prokázat odlišný vliv různých plynných zdrojů dusíku na růst vrstvy. Nebyla vyvrácena možnost dosažení lepších výsledků při použití různých plynů, a proto by bylo vhodné tuto možnost dále zkoušet za použití dusíku, amoniaku, kombinace těchto plynů a také za použití budícího plynu např. argonu.

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: Hexagonální, těsně uspořádaná mřížka Ti α (vlevo) a kubická, prostorově středěná mřížka Ti β . [2]..... | 9 |
| Obrázek 2: Kubická plošně středěná krystalová mřížka nitridu titanu. [10]..... | 11 |
| Obrázek 3: Binární diagram Ti-N. [11] | 12 |
| Obrázek 4: Znázornění principu vzniku povlaku metodou L CVD. [17]..... | 17 |
| Obrázek 5: Znázornění růstu krystalu při homoepitaxi a heteroepitaxi. [17]..... | 21 |
| Obrázek 6: Působení paprsku elektronu na povrch zkušební vzorku. [21]..... | 22 |
| Obrázek 7: Profil vtisku při a po zatížení. [27] | 23 |
| Obrázek 8: Zobrazení tvaru indentačních křivek ideálních a reálného materiálu. [27] | 24 |
| Obrázek 9: Schématické znázornění Rowlandova kruhu. [25]..... | 25 |
| Obrázek 10: Schématické znázornění zařízení pro metodu PACVD. [24]..... | 26 |
| Obrázek 11: Měděný stůl a topná tělesa..... | 27 |
| Obrázek 12: Ochranná vyjmutelná klec, po procesu čištění..... | 28 |
| Obrázek 13: Zoxidovaného měděný stůl (vlevo) a vyčištěný stůl (vpravo). .. | 29 |
| Obrázek 14: Buehler AutoMet 250..... | 30 |
| Obrázek 15: Zobrazení barev plazmatu v závislosti na použitém plynu. | 32 |
| Obrázek 16: Vzorek po plazmové nitridaci (vlevo) a referenční vzorek. | 33 |
| Obrázek 17: Elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F..... | 34 |
| Obrázek 18: SEM obrázky povrchů titanových vzorků..... | 34 |
| Obrázek 19: Oblast, na které proběhla EDS analýza ohraničená čtvercem. | 35 |
| Obrázek 20: Grafické znázornění výsledků EDS analýzy..... | 36 |
| Obrázek 21: Bodové prvky zobrazené elektronovým mikroskopem..... | 36 |
| Obrázek 22: Indentační křivky vzorků měřených na FS. | 39 |

Seznam tabulek

| | |
|---|----|
| Tabulka 1: Hodnoty mřížkových parametrů titanu α . [4] | 9 |
| Tabulka 2: Zastoupení příměsí u komerčně čistého titanu v procentech. [1] | 10 |
| Tabulka 3: Mechanické vlastnosti titanu grade 2. [7] | 10 |
| Tabulka 4: Mechanické parametry nitridu titanu TiN. [8], [9] | 11 |
| Tabulka 5: Porovnání teplot depozice metodou termální CVD a metodou PACVD. [17] | 19 |
| Tabulka 6: Popis procesu broušení a leštění vzorků. | 30 |
| Tabulka 7: Hodnoty parametrů, za kterých probíhalo argonové bombardování. . | 31 |
| Tabulka 8: Operační parametry pokusu..... | 31 |
| Tabulka 9: Popis odlišných parametrů pro jednotlivé sady zkušebních vzorků. . | 32 |
| Tabulka 10: Nastavení nanotvrdoměrů..... | 37 |
| Tabulka 11: Hodnoty tvrdosti naměřené na FS zařízením Nanotech. | 38 |
| Tabulka 12: Hodnoty tvrdosti naměřené ve firmě AP zařízením Hit 300. | 38 |
| Tabulka 13: Hodnoty redukovaného elastického modulu naměřené na FS..... | 40 |
| Tabulka 14: Hodnoty redukovaného elastického modulu naměřené firmou AP. . | 40 |

Použitá literatura

- [1] PRUDÍKOVÁ, Alena. *STRUKTURA A ÚNAVOVÉ VLASTNOSTI VYBRANÉ TITANOVÉ SLITINY*. Brno, 2014. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Prof. Ing. STANISLAV VĚCHET, CSc.
- [2] *Fyzikální základy vědy o materiálu* [online]. Masarykova univerzita, 2006 [cit. 2022-01-01]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>
- [3] SENKOV, O.N, B.C CHAKOUMAKOS, J.J JONAS a F.H FROES. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium. *Materials Research Bulletin* [online]. 2001, 36(7-8), 1431-1440 [cit. 2022-01-02]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(01)00604-3
- [4] WOOD, R. The Lattice Constants of High Purity Alpha Titanium. *ResearchGate*. 2002, (80). Dostupné z: doi:10.1088/0370-1328/80/3/323
- [5] NOCIVIN, Anna, Doina RADUCANU, Bogdan VASILE, Corneliu TRISCA-RUSU, Elisabeta Mirela COJOCARU, Alexandru DAN, Raluca IRIMESCU a Vasile Danut COJOCARU. Tailoring a Low Young Modulus for a Beta Titanium Alloy by Combining Severe Plastic Deformation with Solution Treatment. *Materials* [online]. 2021, 14(13), 1-2 [cit. 2022-06-1]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14133467
- [6] ANALÝZA MECHANICKÝCH VELIČIN KOSTNÍ TKÁNĚ V SOUVISLOSTI S OSTEOPORÓZOU. Brno, 2017. Bakalářská práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Vosynek, Ph.D.
- [7] FERREIRA, J.A.M., J.D.M. COSTA a P.N.B. REIS. Fatigue and creep in titanium grade 2. *International Journal of Fatigue* [online]. Elsevier Science Limited, 1996, 18(4), 1-2 [cit. 2022-06-10]. ISSN 01421123. Dostupné z: doi:10.1016/0142-1123(96)00001-1
- [8] RAMAJUNA, N. Synthesis and characterization of low pressure chemically vapordeposited titanium nitride films using TiCl₄ and NH₃. *Materials Letters*. Elsevier, 2002, 1(2), 1. Dostupné z: doi:S0167-577X(02)00776-0

- [9] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [10] Face-centred cubic structure. In: *Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/face-centred-cubic-structure>
- [11] ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams. 3. ASM International, 1992. ISBN 9780871703811
- [12] HUŤKA, Jan. *Plazmová modifikace strojních součástí za účelem zvýšení užitných vlastností*. Liberec, 2013. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Prof. Ing. Petr Louda, CSc.
- [13] Petr Kulhánek. *Teorie plazmatu*, AGA, 2017
- [14] CONRADS, H. a M. SCHMIDT. Plasma generation and plasma sources. *IOPScience*. 441-443. Dostupné z: doi:10.1088/0963
- [15] DADOUREK, K. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. skriptum, s. 115. ISBN 678-80-7372-168-7
- [16] Meissner, Michal. *Reaktivní magnetonové nanášení fotoaktivních vrstev TiO₂ a jejich vlastnosti*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni 2007. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, Katedry fyziky.
- [17] PIERSON, Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications*. 2nd ed. Norwich: Noyes Publications, 1999. ISBN 0-8155-1432-8.
- [18] CSELLE, T., MORSTEIN, M., JÍLEK, M., HOLUBÁŘ P. *Nová průmyslová technologie povlakování*. MM Průmyslové spektrum. 4/2003, s. 48–49. ISSN 1212- 2572.
- [19] EDRISY, Afsaneh a Khorameh FAROKHZADEH. *Plasma Nitriding of Titanium Alloys*. In: MIENO, Tetsu, ed. *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions* [online]. 2016. InTech, 2016, 2016-

- 4-20, s. 68-70 [cit. 2022-02-22]. ISBN 978-953-51-2280-7. Dostupné z: doi:10.5772/61937
- [20] SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW. 2018. ISSN 1454-8003.
- [21] Electron — matter interactions. In: *ThermoFisher Scientific* [online]. [cit. 2022-07-14]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz>
- [22] HERNÁNDEZ, Luis Carlos, Luis PONCE, Abel FUNDORA, Enrique LÓPEZ a Eduardo PÉREZ. Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings. *Materials* [online]. 2011, 4(5), 929-940 [cit. 2022-07-08]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma4050929
- [23] Calculating the elastic modulus from nanoindentation and microindentation reload curves. 4. 2007. ISSN ISSN 1044-5803.
- [24] In: Oxford plasma technology [online]. [cit. 2022-07-13]. Dostupné z: <https://plasma.oxinst.com/technology/pecvd>
- [25] KUKRAL, Jan. Mezilaboratorní srovnání výsledků spektrální analýzy kovů. Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT v Praze. Vedoucí práce Prof. Ing. Goce Chadzitaskos, CSc.
- [26] Glow discharge optical emission spectroscopy: a general overview with regard to nuclear materials. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2015, (115), 967-968. Dostupné z: doi:10.17159/2411
- [27] NOVOTNÝ, Jaroslav. *Měření vlastností tenké povrchové vrstvy HDPE nanoindentací*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. Ing. David Maňas, Ph.D.