

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ

HABILITAČNÍ PRÁCE

Praha, 2021

Ing. Petr Vlčák, Ph.D.

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav fyziky

**Modifikace titanových materiálů
dusíkovým iontovým svazkem**

HABILITAČNÍ PRÁCE

Obor habilitace: Aplikovaná fyzika

CZECH TECHNICAL UNIVERSITY IN PRAGUE

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Department of Physics

**Nitrogen ion beam modification of titanium
materials**

HABILITATION THESIS

Field of habilitation: Applied physics

Prague, 2021

Ing. Petr Vlčák, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem habilitační práci vypracoval samostatně a že jsem použil podklady (literaturu, projekty, software atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Není mi znám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

.....
podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval prof. Ing. Františku Černému, DrSc. za rady, připomínky a diskuze k výzkumným tématům, jejichž řešení vedlo k výsledkům uvedených v této práci. Rád bych poděkoval také všem svým kolegům, se kterými jsem spolupracoval při řešení otázek prováděného výzkumu.

Zde prezentované výsledky byly dosaženy díky zázemí Ústavu fyziky Fakulty strojní ČVUT v Praze a díky finanční podpoře projektu GA16-22276S (Dusíkem dopované titanové materiály: Studium teplotně závislé dopace v radiačně poškozené matici) Grantovou agenturou ČR a díky projektu SGS18/173/OHK2/3T/12 (Nanokompozity na bázi titanu připravené technikami s řízenou depozicí energie iontových a elektronových svazků) podpořeného ve Studentské grantové soutěži ČVUT v Praze.

Děkuji své rodině za toleranci a podporu při psaní této práce.

Souhrn

Nitridace titanových materiálů je perspektivní technika zvyšování užitečných vlastností jejich povrchu. Konvenční, difuzní nitridace představuje časově náročnou metodu. Kromě toho vysoké procesní teploty bývají limitní pro materiály s teplotně citlivou strukturou, jakými jsou např. beta titanové slitiny. Implantace dusíkových iontů představuje pokročilou kinetickou formu nitridace, která umožňuje časové zefektivnění a dopování povrchu dusíkem při nízkých teplotách. Tato práce je zaměřena na implantaci dusíkových iontů do vybraných titanových materiálů reprezentujících α -, β - a $\alpha+\beta$ -Ti struktury. Detailně je studován vliv fluence dusíkových iontů, teploty a typu žíhání (při implantaci nebo po implantaci) na hloubkovou distribuci dusíku a na mikrostrukturální vývoj ve vztahu k vybraným užitečným vlastnostem (tvrdost, korozní odolnost). Mechanizmy strukturních změn vedoucí k modifikovaným užitečným vlastnostem jsou zkoumány ve vztahu ke sledovaným parametrům implantace. Jsou řešeny také dopady kontaminace povrchu uhlíkem na distribuci energií dusíkových iontů a jejich hloubkovou distribuci. Výzkum se věnuje také předúpravám povrchu. Předúpravy generují zbytkové pnutí, které zkresluje identifikaci/kvantifikaci intersticiálního dusíku ve struktuře, důležitého mechanismu vytvrzení citlivého na teplotu. Součástí práce je představení pokročilého využití rentgenové difrakční analýzy pro nedestruktivní stanovení kumulované distribuce fází a zdokonalení kvantifikačního schéma standardního modelu GDS pro zpřesnění měření mělkých hloubkových profilů metodou GD-OES. Práce přináší také poznatky o schopnosti iontové implantace dosahovat extrémní míry přesycení povrchu dopantem.

Summary

Nitriding of titanium materials is a promising technique for modification of the surface properties. Conventional, diffusion nitriding is a time-consuming method. In addition, high process temperatures tend to be limiting for materials with a temperature-sensitive structure, such as beta titanium alloys. Nitrogen ion implantation is an advanced kinetic form of nitriding. This method allows time efficiency and nitrogen enrichment of the surface at low temperatures. Presented work is focused on nitrogen ion implantation into selected titanium materials representing the α -, β - and $\alpha+\beta$ -Ti structures. The influence of fluence of nitrogen ions, temperature and type of annealing (during implantation or after implantation) on the nitrogen depth distribution and on the microstructural evolution in relation to the selected application properties (hardness, corrosion resistance) is studied in detail. The mechanisms of structural changes leading to modified application properties are investigated in relation to the studied implantation parameters. The effect of carbon surface contamination on the ion energy distribution and depth distribution of nitrogen ions is also studied. Moreover, the presented research deals with surface pre-treatments. Pre-treatments generate residual stresses that distort the identification/quantification of interstitial nitrogen in the structure, an important temperature-sensitive hardening mechanism. The advanced use of X-ray diffraction analysis for non-destructive determination of cumulative phase distribution and improvement of the quantification scheme of the standard GDS model for more accurate measurements of shallow depth profiles by the GD-OES method are introduced. The ability of ion implantation to achieve extreme levels of nitrogen supersaturation is shown.

Obsah

1. Úvod	8
2. Modifikace povrchových vlastností iontovými svazky – úvod do problematiky.....	9
2.1 Interakce urychlených iontů s pevnou látkou	9
2.1.1 Dosah urychlených iontů a hloubková distribuce.....	13
2.1.2 Radiací urychlená difúze	15
2.1.3 Simulace dosahu iontů	17
2.2 Iontová implantace	18
2.3 Mísení iontovým svazkem.....	21
3. Současný stav poznání povrchů titanových slitin modifikovaných iontovou implantací	25
3.1 Charakterizace titanových slitin	25
3.2 Modifikace povrchových vlastností iontovou implantací.....	27
3.2.1 Iontová implantace dusíku do titanových slitin s α a $\alpha+\beta$ strukturou.....	30
3.2.2 Iontová implantace dusíku do titanových slitin s β strukturou	32
4. Cíle práce.....	34
5. Upřesnění použité metody pro modifikaci povrchových vlastností	34
6. Metody a postupy charakterizace modifikovaných materiálů	40
6.1 Elementární chemické složení	40
6.2 Fázové složení	46
6.3 Morfologie povrchu.....	49
6.4 Povrchová tvrdost	50
6.5 Korozní vlastnosti.....	50
7. Postup experimentálních činností.....	52
7.1 Příprava vzorků a předúprava povrchu.....	52
7.2 Modifikace povrchových vlastností.....	56
8. Výsledky.....	58
8.1 Hloubková distribuce implantované příměsi	58
8.1.1 Vliv tenké kontaminační vrstvy uhlíku na hloubkovou distribuci dusíku	58
8.1.2 Iontová implantace při nízké teplotě.....	63
8.1.3 Dodatečné žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě.....	65
8.1.4 Iontová implantace při zvýšené teplotě	67
8.2 Mikrostruktura a fázové složení	69
8.2.1 Výchozí stav vzorků - vliv předúpravy.....	69
8.2.2 Iontová implantace při nízké teplotě.....	71
8.2.3 Dodatečné žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě.....	79
8.2.4 Iontová implantace při zvýšené teplotě	81

8. 3 Morfologie povrchu	85
8.3.1 Vliv předúpravy na morfologii povrchu	85
8.3.2 Vliv iontové implantace při nízké teplotě na morfologii povrchu	89
8. 3 Povrchová tvrdost	93
8.3.1 Indentační tvrdost povrchů iontově implantovaných při nízké teplotě.....	94
8.3.2 Indentační tvrdost iontově implantovaných povrchů poimplantačně žíhaných.....	96
8.4 Korozní chování	99
8.4.1 Vliv předúpravy povrchu na korozní vlastnosti.....	99
8.4.1 Korozní vlastnosti dusíkem implantovaných povrchů.....	100
9. Diskuze	104
9.1 Hloubková distribuce implantované příměsi	104
9.2 Mikrostruktura a fázové složení	109
9.3 Povrchová tvrdost	117
9.4 Morfologie povrchu a korozní odolnost	119
10. Shrnutí přínosu autora k řešené problematice	123
11. Závěr.....	126
Seznam literatury.....	128
Seznam publikací autora použitých v habilitační práci	136
Seznam obrázků	136
Seznam tabulek.....	140
Seznam symbolů a zkratk	141

1. Úvod

Zavádění urychlených iontů do povrchu materiálů představuje univerzální nástroj pro úpravu fyzikálních, chemických a strukturních vlastností povrchů, vrstev a rozhraní. Metody využívající urychlené ionty pro modifikaci vlastností materiálů jsou studovány ve fyzice pevných látek od poloviny minulého století. O atraktivitě těchto metod a jejich vysokém potenciálu v materiálovém výzkumu svědčí narůstající množství vědeckých publikací, ale i popularizačních článků v celosvětovém měřítku.

Metody využívající iontové svazky mají svoji nezastupitelnou roli v elektrotechnice, která byla silným průmyslovým motorem jejich vývoje. Tradiční aplikace směřují do polovodičového průmyslu a výroby modifikovaných povrchových vrstev a povlaků s požadovanými optickými a vodivostními/izolačními vlastnostmi. Tlak na zvyšování užitečných vlastností výrobků vede k materiálovým inovacím a vývoji nových forem materiálů. Jedním z progresivních přístupů, jak využít dostupné materiály na místo vývoje nových, je modifikace jejich povrchových vlastností dopováním příměsí ve formě urychlených iontů (tj. kinetické dopování). Nerovnovážná povaha procesu, nízká pracovní teplota a možnost dosahovat vyšší koncentrace příměsí, než je její rozpustnost v daném materiálu, činí kinetické dopování velmi perspektivní ve srovnání s konvenčními procesy dopování, jakými jsou např. nitridování, cementování nebo boridování. Interakce urychlených iontů s pevnou látkou vedou k radiačnímu poškození struktury a tvorbě nových sloučenin. Tyto jevy jsou původem modifikovaných vlastností a vedou ke změnám například mechanických vlastností, tribologických vlastností, únavové pevnosti, odolnosti proti korozi a morfologie povrchu.

Urychlené ionty předávají prostřednictvím brzdných procesů do modifikovaného materiálu velké množství energie. Proto je účinek iontové asistence na mikrostrukturální vývoj rostoucích povlaků studován od počátku vývoje povlakovacích technik. Kromě adheze mohou urychlené ionty ovlivňovat řadu vlastností povlaku rozhodujících pro jeho výkon. Jsou to např. krystalinita, textura, hustota, fázové složení, zbytkové pnutí, mísení atomů na rozhraní nebo morfologie. Snadné řízení energie, fluence a směrovosti urychlených iontů umožňuje precizní výzkum nových forem materiálů modifikovaných vlastností.

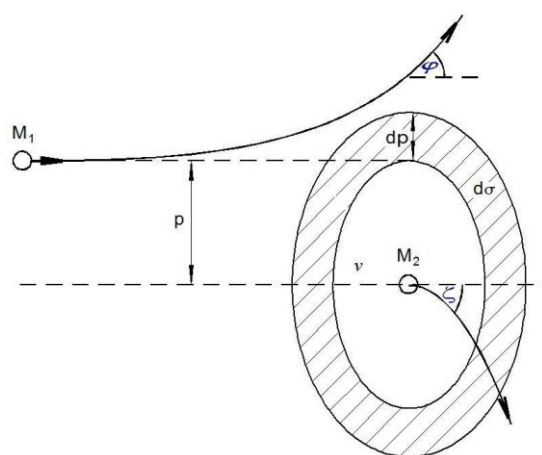
Tato práce přispívá k rozsáhlému celosvětovému výzkumu kinetických interakcí urychlených iontů jak ve vztahu k elementárnímu poznání transportních procesů a strukturnímu vývoji v pevných látkách, tak ve vztahu k úpravě povrchových vlastností titanových materiálů, radiačnímu poškození a optimalizaci parametrů urychlených dusíkových iontů pro širší využití v pokročilých technologiích povrchových úprav.

2. Modifikace povrchových vlastností iontovými svazky – úvod do problematiky

Ostřelování pevných látek urychlenými ionty s sebou přináší řadu efektů (např. obohacení požadovanou příměsí, tvorbu sloučenin, radiační poruchy, napjatost, praskání, odprašování, puchýřkování), které mohou působit jak pozitivně, tak negativně na požadované změny struktury a vlastností. Porozumění fyzikálním jevům, odehrávajícím se při dopadu a pronikání urychlených iontů do povrchu pevných látek, je předpokladem pro jejich úspěšné využití při modifikaci povrchových vlastností materiálů.

2.1 Interakce urychlených iontů s pevnou látkou

Atomy pevné látky interagují s dopadajícími urychlenými ionty. Po dopadu na povrch urychlený iont část své energie ztrácí a atom pevné látky část energie přebírá. Obr. 1 znázorňuje srážkový parametr p a srážkový účinný průřez σ , které jsou určující pro stanovení velikosti předané energie a úhlu, o který se iont odchýlí z původního směru. Tento komplikovaný děj je možné v prvním přiblížení zjednodušit představou o binární srážce interagujících bodových částic s hmotnostmi M_1 a M_2 , které se navzájem odpuzují. Kinetická energie T se při srážce přeneše na atom pevné látky a původní energie E urychleného iontu se změní na $E-T$. Současně dochází k odchýlení urychleného iontu od původního směru o úhel rozptylu φ . Předání energie provází uvedení atomu pevné látky do pohybu, jehož vektor rychlosti svírá s počátečním směrem vektoru rychlosti urychleného iontu úhel ζ . Popsaná situace platí obecně bez zahrnutí čelní srážky.



Obr. 1 Schéma srážky urychleného iontu s atomem pevné látky [1].

Při čelní srážce se atom pevné látky pohybuje v původním směru urychleného iontu. V souladu se zákonem zachování hybnosti a energie lze atomu pevné látky předat maximální energii

$$T_{max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E. \quad (1)$$

Srážkový parametr p ovlivňuje jak velikost energie předané atomu pevné látky, tak úhel, o který se odchýlí urychlený iont. Obecně platí, že se zmenšujícím se srážkovým parametrem roste úhel rozptylu φ . Nachází-li se urychlený iont při interakci ve vzdálenosti p a $p+dp$ od atomu pevné látky, je možné lokalizovat jeho interakční polohu mezikružím, které je dané poloměrem p a $p+dp$. Předaná energie atomu pevné látky je pak mezi T a $T+dT$. Plocha mezikružů představuje tzv. diferenciální účinný průřez

$$d\sigma = 2\pi p dp. \quad (2)$$

Diferenciální účinný průřez je možné zapsat jako funkci kinetické energie T za předpokladu, že lze stanovit průběh interakčního potenciálu $V(r)$. r je vzdálenost urychleného iontu od interagujícího atomu pevné látky. Srážkový účinný průřez σ potom charakterizuje interakce vedoucí k energetickým ztrátám urychleného iontu

$$\sigma = \int_{T_{min}}^{T_{max}} \frac{d\sigma(E,T)}{dT} dT. \quad (3)$$

Ze znalosti/odhadu průběhu interakčního potenciálu lze výpočtem stanovit diferenciální účinné průřezy a stanovit/odhadnout tak závislost četnosti rozptylů na velikosti úhlu rozptylu. V oboru středních energií (jednoty až stovky keV) se nezanedbatelně uplatňují interakce elektronových obalů a uvedené zjednodušující vztahy nepostihují popis interakcí s dostatečnou přesností. Matematický popis interakčního potenciálu je v uvedeném rozsahu energií velmi složitý. Přesto bylo zavedeno několik analytických popisů, které postihují průběh interakčního potenciálu pouze v omezeném intervalu vzdálenosti interagujících částic. S ohledem na elektronovou i jadernou povahu interakce je zaveden tzv. stíněný potenciál. Pro výpočet stíněného potenciálu se k silovému působení jader uvažuje také jejich odstínění elektronovým obalem. Z tohoto důvodu je zavedena stínící funkce $\Phi(r/a)$, kde a značí stínící poloměr. Stíněný potenciál podle Tomase-Fermiho $V_{TF}(r)$ poskytuje použitelné hodnoty v širším oboru hodnot r [1].

$$V_{TF}(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / r) \Phi_{TF}(r/a) \quad (4)$$

V některých případech se výhodně stínící funkce nahrazuje inverzními mocninovými funkcemi, např.:

$$\Phi(r/a) = (k_s/s)(a/r)^{s-1}, \quad (5)$$

kde s nabývá hodnot 1, 2, 3 atp. a k_s reprezentuje numerické konstanty. Pro vysoké energie, kdy se jádro atomu a urychleného iontu k sobě přibližují velmi blízko, se volí $s = 1$. To vede k jednoduchému vyjádření coulombovského interakčního potenciálu

$$V_B(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / r) \exp(-r/a_B), \quad (6)$$

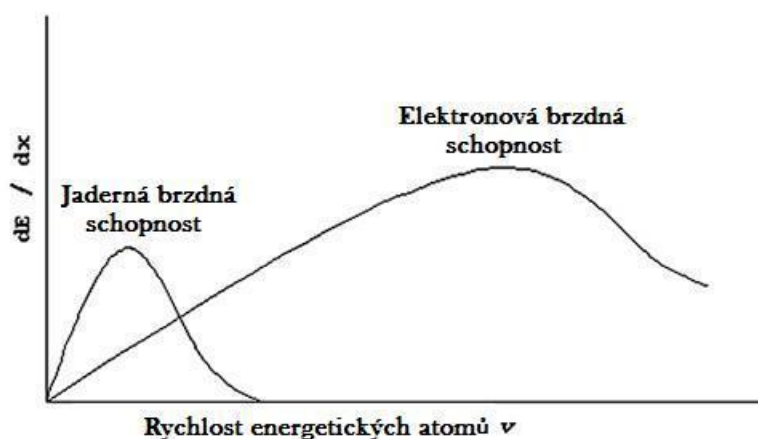
kde a_B je stínící poloměr podle Bohra. V oboru středních a nízkých energií se volí $s > 1$. Pro střední energie se volí $s = 2$ a vztah vede na inverzní kvadratický potenciál

$$V_k(r) = Z_1 Z_2 e^2 a e^{-1}/r. \quad (7)$$

V tomto tvaru má stejnou hodnotu, derivaci a křivost jako exponenciální coulombovský potenciál (6).

Brzdné procesy

Urychlený iont v důsledku interakcí s atomy pevné látky ztrácí svou energii v postupných srážkách, resp. v sekvenci vzájemných kolizí. Podle povahy srážky se rozlišují základní typy brzdných procesů. Tzv. pružné srážky vedou k předávání energie mezi stíněními jádry interagujícího iontu a atomu. Tento typ srážek se uplatňuje při *jaderném brzdění*, což je majoritní mechanismus ztráty energie iontů s nízkými energiemi. Tzv. nepružné srážky vedou k interakci elektronových obalů urychleného iontu a atomu pevné látky a vyvolávají tzv. *elektronové brzdění*. Tento typ brzdného procesu dominuje při vysokých energiích iontů a vyvolává ionizaci atomů pevné látky. Zmíněné typy brzdných procesů se simultánně podílejí na energetických ztrátách urychlených iontů zejména v oboru středních energií, jak znázorňuje obr. 2 [2].



Obr. 2 Ilustrativní znázornění průběhu základních typů brzdné schopnosti v závislosti na rychlosti urychleného iontu [2].

Energetické ztráty způsobuje rovněž *výměna náboje* mezi urychleným iontem a interagujícím atomem pevné látky. Minoritní podíl brzdné schopnosti (energetické ztráty) výměnou náboje bývá důvodem k jeho zanedbávání při vyjádření celkové brzdné schopnosti. Celková brzdná schopnost $(dE/dx)_c$ je definována jako celkový úbytek energie urychleného iontu na jednotku délky jeho dráhy v pevné látce [1, 2]. Celkovou brzdnou schopnost se zanedbáním brzdění výměnou náboje je možné vyjádřit jako součet jaderné brzdné schopnosti $(dE/dx)_j$ a elektronové brzdné schopnosti $(dE/dx)_e$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \left(\frac{dE}{dx}\right)_j + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e. \quad (8)$$

Brzdění urychleného iontu souvisí se zastoupením atomů v jednotce objemu pevné látky (hustotě). Z tohoto pohledu lze celkovou brzdnou schopnost uvádět ve tvaru [1]

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = N_0 S_j(E) + N_0 S_e(E). \quad (9)$$

Zde N_0 je množství atomů v 1 cm^3 pevné látky a $S_j(E)$ je brzdný účinný průřez při jaderném brzdění a $S_e(E)$ je brzdný účinný průřez při elektronovém brzdění. Brzdný účinný průřez udává množství energetických ztrát během srážek iontu s atomy pevné látky s pravděpodobností danou diferenciálním účinným průřezem. Jaderná brzdná schopnost pak může být vyjádřena ve tvaru

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_j = N_0 \int_0^{T_{max}} T d\sigma(E, T). \quad (10)$$

Např. Nielsen [1] s použitím inverzního kvadratického potenciálu (7) uvedl zjednodušený vztah pro výpočet jaderné brzdné schopnosti

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_j = \frac{-2\pi N_0 e^{-1} Z_1 Z_2 e^2 a_B M_1}{M_1 + M_2}. \quad (11)$$

Pro výpočet elektronové brzdné schopnosti je rozhodující, zda jde o nízké, či vysoké energie. Při vysokých energiích se urychlený iont pohybuje v pevné látce jako holé jádro, které následuje jeho elektronový obal. Iont svou energii ztrácí interakcemi s elektrony atomů pevné látky ve velmi malé míře s ohledem na malou hmotnost elektronů. To je i důvod proč k odchylování iontu od jeho původního směru dochází velmi omezeně. Diferenciální účinný průřez $d\sigma$ lze v tomto případě vyjádřit vztahem

$$d\sigma = Z_1^2 Z_2^2 e^4 \left(\frac{M_1}{m}\right) \frac{dT}{ET^2}, \quad (12)$$

kde m je hmotnost interagujícího elektronu atomu pevné látky. Elektronová brzdná schopnost se znalostí příslušného diferenciálního účinného průřezu se pak stanoví analogicky podle vztahu (10). Dolní mez integrálu odpovídá ionizační energii I atomu pevné látky a horní mez odpovídá maximální energii, která může být elektronu předána (tj. $4Em/M_1$). Konkrétní vztah pro elektronovou brzdnou schopnost s uvažováním excitace elektronů pevné látky s hustotou elektronů $N_0 Z_2$ má tvar

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N_0}{mv^2} \ln\left(\frac{2mv^2}{I_e}\right), \quad (13)$$

kde v je rychlost urychleného iontu a I_e je střední excitační energie.

Při popisu elektronové brzdné schopnosti při nízkých energiích se uvažuje, že jsou elektrony v pevné látce sdíleny jednotlivými atomy a tvoří tzv. elektronový plyn. V tomto případě je účinný brzdný průřez úměrný rychlosti urychleného iontu [3]

$$S_e(E) = -\frac{1}{N_0} \left(\frac{dE}{dx}\right)_e = kE^{1/2}, \quad (14)$$

zde $k = \frac{k C_R N_0}{C_E^{1/2}}$ (15)

a $k = \xi_e \frac{0,0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}}$. (16)

Koeficienty ξ_e , C_R a C_E závisí na hmotnostech a atomových číslech urychleného iontu a atomu pevné látky. Lze je vyjádřit níže uvedenými vztahy [3].

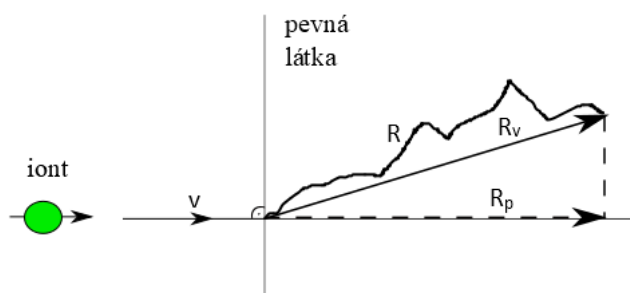
$$\xi_e = Z_1^{1/6} \quad (17)$$

$$C_R = 4\pi a^2 N_0 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (18)$$

$$C_E = \frac{a}{e^2} \frac{M_2}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)} \quad (19)$$

2.1.1 Dosah urychlených iontů a hloubková distribuce

Interagování urychleného iontu s atomy pevné látky vede ke ztrátám jeho energie a brzdění. Nemá-li iont dostatečné množství energie, nepřekoná silová působení okolních atomů ani žádný z nich nepřemístí a zaujme místo ve struktuře pevné látky. Dráha, kterou iont při interakcích s atomy vykoná, se nazývá dosah (dolet) R . Z povahy aplikovatelných měřicích metod je tento údaj prakticky neměřitelný. Jeho předpověď je ale možné získat pomocí matematických simulačních výpočtů. Technický význam má zejména tzv. promítnutý dosah R_p který dává informaci o hloubce ovlivněné zóny. Lze ho snadno určit měřením ve směru normály povrchu. Promítnutý dosah lze definovat jako průmět vektorového dosahu R_v do směru normály povrchu pevné látky, jak je znázorněno na obr. 3 [1].



Obr. 3 Schéma zobrazující dosah R , promítnutý dosah R_p a vektorový dosah R_v při brzdění urychleného iontu v pevné látce.

Srážkový proces má náhodný charakter. Proto úhrnný počet srážek a množství předané energie na srážku je individuální pro jednotlivé urychlené ionty. Je tedy zřejmé, že se musí lišit i jejich dosahy. Dosahy všech interagujících iontů tak tvoří množinu statistických dat s určitým typem rozdělení. Četnost urychlených iontů (implantované příměsi) v hloubkách ve směru normály povrchu tvoří rozdělení promítnutých dosahů R_p . Vztáhne-li se četnost iontů (implantované příměsi) ke všem atomům ve struktuře pevné látky, bude tato závislost tvořit koncentrační profil. U pevných látek s nahodile uspořádanou strukturou (polykrystalické a amorfí látky) je rozdělení dosahů podstatně ovlivňováno energií, hmotností, atomovým číslem, úhlem dopadu a fluencí urychlených iontů a teplotou, hmotností, hustotou a atomovým číslem atomů pevné látky. V případě, že se jedná o monokrystalickou pevnou látku, může nastat významný nesoulad mezi rozdělením dosahů

měřených na monokrystalech, do nichž vnikaly ionty vždy s jiným úhlem dopadu, resp. do jinak orientované mřížky. U monokrystalů je v důsledku periodicity v uspořádanosti atomů krystalová mřížka v nízkoindexovém směru zastoupena řadami atomů, které se kryjí. Tyto řady atomů vytváří tzv. kanály, které představují pro ionty snadno prostupné prostředí s vícenásobně delší dráhou doletu. V případě, že je krystalová mřížka monokrystalu v nízkoindexovém směru orientovaná na směr dopadajících iontů dochází k popsanému procesu pronikání iontu hluboko do monokrystalu. Tento proces se nazývá kanálování. Z výše uvedeného vyplývá, že u monokrystalů bude dosah iontů krom zmíněných parametrů rovněž ovlivňován orientací krystalové mřížky vůči směru dopadajících iontů. Analytický výpočet rozdělení dosahu iontů je s ohledem na zmíněné parametry a procesy velmi komplikovaný. Z tohoto důvodu se předpoklady zjednodušují, což v mnohých případech poskytuje vyhovující výsledky s dostatečnou přesností [4].

Hlubková distribuce a koncentrační profil

Hlubková distribuce iontů je dána rozdělením promítnutých dosahů. Dosah R je možné stanovit na základě znalosti celkové brzdné schopnosti [1]

$$R = \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)_c} \quad (20)$$

Promítnutý dosah R_p lze analyticky stanovit aproximativním vztahem (21), pro ionty s hmotností M_1 interagující s atomy látky s hmotností M_2 ($M_1 > M_2$), u nichž se uplatňují převážně jaderné brzdné síly [1].

$$R_p = R \left(1 + \frac{M_2}{3M_1}\right)^{-1} \quad (21)$$

Koncentrační profil implantované složky je dán rozdělením četnosti implantovaných iontů podél hloubky od povrchu vztahené k celkovému počtu atomů. Nejjednodušší aproximací je Gaussovo normální rozdělení, které často vyhovuje s dostatečnou přesností. Je určeno pouze dvěma parametry, střední hodnotou R_p a směrodatnou odchylkou ΔR_p (popř. σ_p). Zde je pro tyto parametry zavedeno označení shodné s označením v tabulkách dosahů urychlených atomů [5]. Atomární koncentraci implantované složky $N(x)$ aproximovanou Gaussovým normálním rozdělením promítnutých dosahů monoenergetických iontů lze stanovit podle vztahu (22) [5].

$$N(x) = \frac{\phi}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (22)$$

Směrodatnou odchylku lze analyticky vyjádřit pro nízké energie iontů s hmotností M_1 a hmotností atomů pevné látky M_2 ($M_1 > M_2$) přibližným vztahem

$$\Delta R_p \approx 0,35 R_p \frac{2(M_1 M_2)^{1/2}}{M_1 + M_2} \quad [6]. \quad (23)$$

V některých případech, při mírném působení sekundární efektů na deformaci koncentračních profilů, mohou poskytovat výstižnější popis hloubkové distribuce rozdělení s momenty vyšších řádů jako je Edgeworthovo nebo Pearsonovo rozdělení [5]. Sekundární efekty, jako je například rozprašování pevné látky, difúze implantované složky a unikání implantované složky z povrchu (exodifúze), nejsou zahrnuty v analytických popisech a často působí neshody s experimentálními koncentračními profily. Nesoulad roste s vlivem sekundárních efektů, které se uplatňují zejména se zvyšující se fluencí Φ (tj. množstvím implantovaných iontů za celou dobu implantace na jednotku plochy) a teplotou pevné látky při iontové implantaci. Rozprašování pevné látky je charakterizováno výtěžkem rozprašování Y (tj. počtem vyražených atomů pevné látky na jeden dopadlý iont). Rozprašování ovlivňují zejména energie, hmotnost a úhel dopadu urychlených iontů a hmotnost atomů, struktura a teplota pevné látky. Difúze při implantaci ovlivňuje nejen distribuci implantované složky, ale i její koncentraci. Difuzní procesy se uplatňují tím více, čím vyšší je teplota pevné látky při implantaci [7]. Některé práce prokázaly difuzní pochody, přestože implantování urychlených iontů probíhalo při nízkých teplotách [8]. Brzdné procesy při interakcích urychlených iontů s atomy pevné látky vedou k poruchám krystalové struktury (radiačním poruchám). Vysoká koncentrace radiačních poruch vede k migraci implantované složky i při nízkých teplotách a k deformacím hloubkové distribuce [9].

2.1.2 Radiací urychlená difúze

Energetické ztráty udávají dosah a hloubkovou distribuci implantovaných iontů, jak plyne ze stručného úvodu do kinetických interakcí v kapitole 2.1. Mnohé výzkumy však dokládají, že dosah iontů je v mnoha případech ovlivňován difuzí a sekundárními dopady iontové implantace [10-13]. Vzhledem k tomu, že kinetické dopování probíhá při nízkých teplotách, termální difuzní pochody se uplatňují až při dostatečném zvýšení teploty pevné látky. Zvláštním případem jsou tzv. tepelné klíny kolizních kaskád, ve kterých energie urychleného iontu již nestačí na přemístění atomů balistickým procesem a spouští difuzní pochody. Uvolnění energie v tepelném klínu dosahující aktivační energie pro uplatnění termální difúze je lokální. Vliv termální difúze v tepelném klínu na deformaci hloubkové distribuce je podle dostupné literatury nejednoznačný [8-11, 14]. D. E. Tsatis však termální difuzi v dobře rozvinutém tepelném klínu přisuzuje významný vliv na migraci atomů při mísení iontovým svazkem a zabýval se tímto mechanismem podrobněji [15]. Obecně mohou být difuzní pochody spouštěny teplotním gradientem, koncentračním gradientem, gradientem chemického potenciálu a vnějšími poli. Difuzní tok lze makroskopicky vyjádřit Fickovými zákony. Pro jednorozměrný případ, ve kterém hnací silou difúze je koncentrační gradient a difuzní koeficient D nezávisí na x , lze změnu koncentrace difundující příměsi v hloubce x a čase t popsat 2. Fickovým zákonem ve tvaru

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} [16]. \quad (24)$$

V případě, že je uvažován jediný mechanismus difúze lze použít známý vťah pro stanovení difuzního koeficientu

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{Q}{kT} \right], \quad (25)$$

kde D_0 je frekvenční faktor, k Boltzmanova konstanta, T teplota a Q aktivační energie [16]. Je známo několik mechanismů difúze, které vedou k transportu atomů krystalovou mřížkou. Bodové poruchy a cyklická záměna atomů patří mezi nejvýznamnější. Který z mechanismů difúze bude mít dominantní vliv na transport atomů látkou, závisí zejména na energetických poměrech a na výskytu převládajícího typu, např. bodových poruch. Podmínkou difúze realizovanou bodovými poruchami je dodání energie o velikosti odpovídající alespoň aktivační energii Q difundujícím atomům, která zahrnuje energii na vytvoření poruchy E_n^F a energii na migraci poruchy E_n^M . Kolizní procesy při brzdění urychlených iontů v pevné látce způsobují změny v uspořádanosti atomů a tvorbu bodových poruch, zejména intersticiál a vakanci. To vede k významnému zvýhodnění difúze bodovými poruchami, neboť poruchy jsou generovány urychlenými ionty (radiační poruchy) a aktivační energie je tvořena pouze energií na migraci poruch. Z toho lze učinit závěr, který je v souladu s řadou teoretických a experimentálních studií [9, 17, 18], že difúze vyvolaná radiačními poruchami nastává při nižších teplotách než difúze realizovaná poruchami obecně. Migrace atomů vyvolaná pohybem bodových poruch, které jsou generované interakcemi urychlených iontů s pevnou látkou, se označuje jako radiačně stimulovaná difúze (Radiation Enhanced Diffusion - RED). Pro případ uplatnění mechanismu difúze bodovými poruchami lze difuzní koeficient stanovit obecným vztahem

$$D = a_0^2 \sum_n f_n c_n v_n, \quad (26)$$

kde a_0 značí mřížkový parametr, n druh bodové poruchy, f_n korelační faktor, c_n koncentraci poruch a v_n frekvenci přeskočení poruch [19]. Frekvenci přeskočení poruch (mobilitu) lze pro případ mechanismu RED stanovit vztahem (27) [19], který formálně odpovídá vztahu (25).

$$v_n = v_{0n} \exp \left[-\frac{E_n^M}{kT} \right] \quad (27)$$

v_{0n} je frekvenční faktor a E_n^M energie na migraci daného typu poruchy n . Koncentrace intersticiálně umístěných atomů c_I případně vakanci c_V generovaných urychlenými ionty (tj. radiačně) lze vyjádřit vztahem (28) za předpokladu dynamicky ustáleného stavu systému se zanedbatelnou koncentrací pastí uvažovaných poruch $c_s \rightarrow 0$ [19].

$$c_I \approx c_V \approx \left(\frac{K_{I,V}}{\alpha(v_I + v_V)} \right)^{1/2} \quad (28)$$

$K_{I,V}$ vyjadřuje rychlost tvorby intersticiálně umístěných atomů/vakancí a faktor α vyjadřuje množství rekombinací mezi intersticiálně umístěnými atomy a vakancemi. Výsledný vztah pro difuzní koeficient radiačně stimulované difuze D_{irr} je potom možné vyjádřit ve tvaru

$$D_{irr} = a_0^2 \left(\frac{K_{I,V}}{\alpha(v_I + v_V)} \right)^{1/2} (f_I v_I + f_V v_V). \quad (29)$$

Výzkumy přinášejí experimentální poznatky ze studia bodových poruch generovaných bombardováním pevných látek urychlenými ionty, jako například [20, 21, 22]. Analýzou difuzního procesu v závislosti např. na teplotě při bombardování ionty lze experimentálně stanovit některé parametry ve výrazu (29), jako např. K_n , f_n , v_n nebo v_{0n} . Kolize urychlených iontů při interakcích s atomy pevné látky vedou k radiačnímu poškození, tedy i bodovým poruchám. Mnohé experimenty dokládají [12, 23], že při vyšších fluencích se generuje velké množství radiačních poruch, které způsobují v důsledku RED nezanedbatelnou deformaci koncentračních profilů směrem k povrchu i při nízkých teplotách dosahovaných v průběhu kinetického dopování. Pro případ neohraničené pevné látky a aproximace koncentračního profilu normálním Gaussovým rozdělením lze aplikováním 2. Fickova zákona (24) pro řešení radiačně stimulované difuze obdržet výraz pro koncentraci difundující příměsi v hloubce x a čase t

$$N(x, t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi(\Delta R_p^2 + 2D_{irr}t)}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4D_{irr}t} \right] [24, 25]. \quad (30)$$

Pro případ pevné látky ohraničené povrchem je řešení rovnice (24) komplikované. Vliv radiačně stimulované difuze na deformaci koncentračního profilu implantované příměsi se zvyšuje s fluencí a s teplotou obohacované pevné látky [23, 26]. Newton a kol. [27] ve svém výzkumu ukázal, že při překročení hraniční teploty začne převládat rekombinace vznikajících vakancí a intersticiálně umístěných atomů a koncentrace těchto poruch klesá. Při nízkých teplotách, které vedou k omezené pohyblivosti, se naopak tyto poruchy koncentrují, vytvářejí mohutné klastry, které brání v pohybu nově vznikajících poruch. Chemický potenciál složek má také významný vliv na mobilitu atomů v radiací poškozené pevné látce. Tento jev má zvláště významné důsledky v materiálovém výzkumu při mísení atomů iontovým svazkem technologií Ion Beam Mixing (IBM) [26-28].

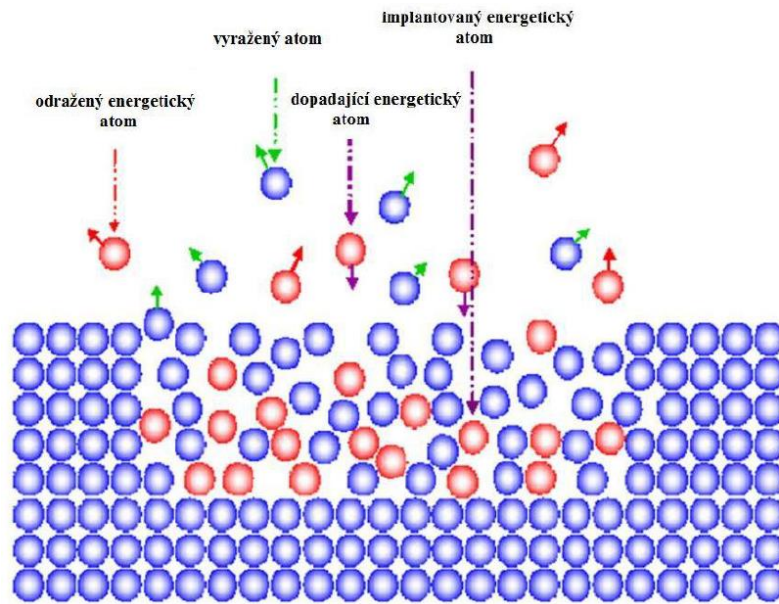
2.1.3 Simulace dosahu iontů

Výzkum orientovaný na kinetické dopování využívá numerické simulace pro predikci jevů uplatňujících se při interakcích urychlených iontů s pevnou látkou. Je aplikován atomistický model, kde je dynamicky simulována měnící se dráha iontu brzděného atomy pevné látky. Jsou počítány nejen trajektorie urychlených iontů ale také interagujících atomů. Dynamické simulace tedy umožňují předpovídat jak distribuci implantovaných iontů a přemístěných atomů pevné látky, tak i distribuci poruch jako jsou vakance a intersticiály. Simulační programy jsou založeny na

algoritmech metody Monte Carlo. Nejznámějšími jsou simulační programy SRIM [29] a TRIDYN [30], které jsou hojně využívány v experimentálních studiích ke korelaci teoretických koncentračních profilů s experimentálními pro stanovení vlivu jevů působících deformace koncentračních profilů [12, 13, 23, 31]. Ve výzkumných člancích se lze setkat i s jinými programy jako je např. program SASAMAL [32] nebo PERST [33], které podávají srovnatelné výsledky jako program SRIM. Vývoj simulačních programů reflektuje poznatky experimentálních výzkumů. Je snaha do simulačních výpočtů zahrnout jevy, které působí neshody s experimenty. Bývají zahrnovány např. dynamická změna chemického složení pevné látky, rozprašování nebo reemise implantovaných iontů. Difuzní procesy však bývají zahrnovány výjimečně. Brání tomu složitý matematický popis a nedostupnost potřebných parametrů materiálové kombinace. V některých případech slouží simulace pro predikci neznámých parametrů (např. koncentrace intersticiál, vakancí, výtěžku rozprašování) pro analytický popis nebo simulaci jiného jevu. Yu a kol. [34] ve svém výzkumu radiačních defektů v žíhaném křemíku využil výsledky simulace nízkoenergetické implantace programem LEACS v simulaci vývoje radiačních defektů po tepelném zpracování programem AMAS.

2.2 Iontová implantace

Iontová implantace představuje proces zavádění urychlených iontů (příměsí) do pevné látky (substrátu) – tj. kinetické dopování. Urychlené ionty se mohou po dopadu na povrch odrážet nebo pronikat do materiálu. Pronikající ionty interagují s atomy substrátu a ztrácí svoji energii v důsledku brzdných procesů v tzv. pružných a nepružných srážkách. Atomy substrátu přejímající energii iontů mohou být z povrchu rovněž vyráženy, tj. rozprašovány. Jaderný brzdný proces vede k pružným srážkám, které vyvolávají posouvání atomů substrátu z jejich mřížkových poloh, tj. radiační poškození. Se zvyšujícím se množstvím implantovaných iontů a s růstem jejich hmotností se zintenzivňuje radiační poškození materiálů, které může vést až k amorfizaci implantované zóny. Přenos energie do povrchové vrstvy s důsledkem vytvoření radiačních poruch umožňuje využít iontovou implantaci pro modifikaci povrchových vlastností bez nutnosti změny chemického složení. Pro tyto účely jsou výhradně implantovány ionty nereaktivních prvků. Popsané děje odehrávající se v povrchové oblasti po dopadu urychlených iontů jsou schematicky znázorněny na obr. 4. Elektronový brzdný proces vede k nepružným srážkám, které vyvolávají ionizaci atomů substrátu. U kovů, kde je ionizace účinně potlačována elektrony z vodivostního pásu, jsou nepružné srážky při modifikaci vlastností nevýznamné. U polymerů a keramiky však mohou nepružné srážky vyvolat pozorovatelné změny jejich struktury a vlastností.



Obr. 4 Schematické znázornění dopadajících iontů na povrch a jejich interakce s atomy pevné látky [2].

Metoda iontové implantace umožňuje zavádět do pevných látek příměsi ve formě urychlených iontů. Ze své podstaty tedy představuje nerovnovážnou metodu dopování a umožňuje dosahovat vyšších koncentrací příměsí, než je jejich rozpustnost v látce. Energie, na kterou jsou ionty urychleny, je jedním z určujících parametrů pro dosahovanou hloubku jejich penetrace. Běžně aplikované energie, desítky až stovky keV, zajišťují penetraci iontů řádově desítky až stovky nanometrů. V současné době je možné vyšších energií v oboru MeV dosahovat pouze v urychlovačích, jejichž uspořádání a omezená dostupnost jsou velká omezení pro praktické aplikace většího rozsahu. Implantovaný prvek, urychlovací napětí ($[U_A] = \text{kV}$), hustota iontového proudu ($[j_i] = \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, popř. $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) a doba implantace ($[t] = \text{min.}$ popř. hod.) jsou základními procesními parametry. Významným parametrem udávajícím množství implantovaných iontů na jednotku plochy za celou dobu implantace je fluence Φ ($[\Phi] = \{\text{počet iontů}\} \cdot \text{cm}^{-2}$). Technicky významné strukturální změny pro aplikace ve strojírenství jsou vyvolávány koncentracemi příměsí v řádu jednotek až desítek atomových procent, čemuž odpovídají fluence v rozmezí 10^{16} až 10^{18} cm^{-2} . Hloubková distribuce implantovaných iontů je popsána Gaussovým normálním rozdělením s uspokojivou shodou s experimenty při nízkých a středních fluencích. Vysoké fluence však vedou k významným deformacím hloubkových koncentračních profilů směrem k povrchu. Původ pozorovaných změn v distribuci implantovaných iontů je zejména v rozprašování povrchu, v migraci iontů po radiačních poruchách (radiací stimulovaná difúze – RED) a ve změně dosahu iontů v důsledku strukturálních změn (tvorba nových fází a změny uspořádanosti – dynamická změna složení a struktury substrátu).

Kinetické dopování představuje nástroj obohacení pevné látky prakticky jakýmkoliv prvkem bez ohledu na rozpustnost a termodynamické aspekty. Nízká teplota zpracování,

konstruování průběhu koncentrace a dobré řízení procesních parametrů jsou důvody, které motivují výzkum uplatnění této pokročilé techniky dopování v nepolovodičových aplikacích, kde klasické metody dopování nevyhovují z důvodu strukturálních a geometrických změn, nebo kde je riziko delaminace povlaků nepřijatelné. Velmi krátká doba zabudování implantovaných iontů do struktury (řádově 10^{-12} s) a dosahování vysoké koncentrace (řádově desítky atomových procent) umožňují zcela transformovat složení a strukturu povrchových vrstev a vytvářet povrchové slitiny nebo kompozitní vrstvy integrované v modifikovaném materiálu. Vhodnou konstrukcí koncentračního profilu implantovaného prvku je možné v implantované zóně dosahovat plynulé změny fyzikálních, chemických a užitných vlastností materiálů. Výzkum nepolovodičových aplikací se zaměřuje na modifikaci korozních, mechanických a tribologických vlastností strojírenských materiálů [35-37]. Tradiční velký zájem o modifikaci kovů je doplňován o stále více používané polymery a keramiky [38, 39].

Iontová implantace se řadí mezi paprskové technologie. Umožňuje zpracování jen té části povrchu, na který je směřován přímočaře iontový svazek. To představuje velké omezení při zpracování 3D tvarů a je nutné v případě potřeby zajistit vhodné polohování součástí. Možným řešením této nevýhody je vnoření součásti do plazmatu, z něhož jsou na povrch ionty urychleny záporným předpětím. Pro tento speciální případ iontové implantace z plazmatu se ustálil název Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) někdy též Plasma Source Ion Implantation (PSII). Iontová implantace z plazmy vyniká snadnou aplikovatelností a univerzálností při zpracování složitých tvarů, součásti jsou však během procesu zahřívány tím více, čím déle implantace trvá a dopadající ionty bývají urychlovány na nižší energie. Nicméně v případech dopování povrchu příměsí, kde nejsou obavy z nežádoucích dopadů plynoucích ze zvýšených teplot, se stává iontová implantace z plazmy moderní alternativou konvenčních metod dopování (jako jsou nitridace, cementace atd.), jak potvrzují četné publikace [40-42] a některé průmyslové aplikace.

Základní přednosti kinetického dopování jsou:

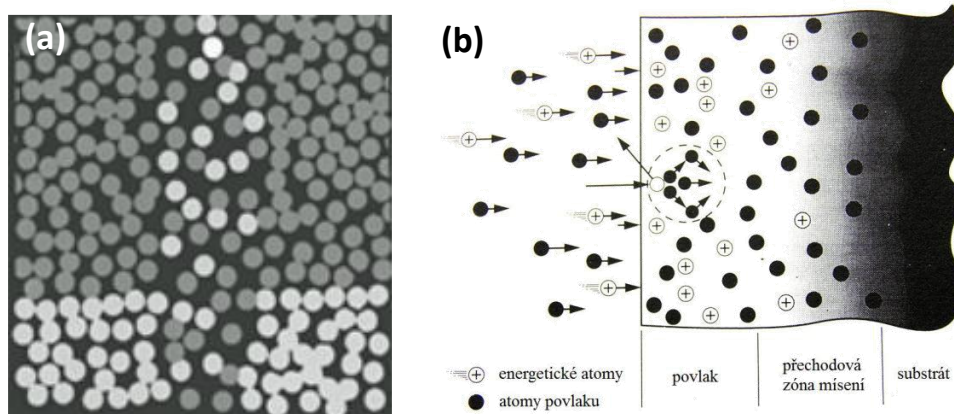
- Obohacování materiálů libovolnými dopanty bez přihlídnutí k rozpustnosti a difúzi.
- Nízkoteplotní zpracování. Úpravou procesních parametrů (zejména iontového proudu), lze během procesu dopování dosahovat nízkých teplot i pod 100 °C.
- Dobré operativní řízení procesních parametrů. Zejména úpravou energie iontů a fluence lze konstruovat tvar koncentračních profilů, tj. hloubku a koncentraci dopantu.
- Obohacená zóna je součástí základního materiálu, nehrozí delaminace.
- Objemové vlastnosti materiálů zůstávají zachovány.

Mezi nevýhody patří:

- Obtížné zpracování tvarově složitých součástí z důvodu přímočarého šíření iontového svazku. Je nutné zajistit vhodné polohování.
- Mělké obohacení povrchové oblasti. Dosah urychlených iontů (desítky až stovky nanometrů) bývá pro klasické strojírenské aplikace směřující do tribologie nevyhovující.
- Vysokovakuový proces a omezení rozměru součásti rozměry vakuové komory.
- Vysoké náklady na pořízení.

2.3 Mísení iontovým svazkem

Mísení iontovým svazkem (Ion Beam Mixing – IBM) je proces, ve kterém urychlené ionty při bombardování povrchu vyvolávají mísení atomů cizího materiálu se základním materiálem substrátu. Mísení je důsledek brzdných procesů, jejichž prostřednictvím je cizím atomům na povrchu udělována dodatečná energie k pronikání. Původ cizích atomů na povrchu substrátu může být neřízený v podobě adsorbovaných nebo kondenzujících kontaminantů, nebo řízený v podobě deponované tenké vrstvy nebo soustavy vrstev. Tento proces má ze své povahy původ v interakcích urychlených iontů s pevnou látkou a uplatňuje se tedy v menší či větší míře vždy. V některých případech může být mísení iontovým svazkem (IBM) chápáno jako metoda a je potom primárně využito pro obohacení povrchové oblasti příměsí. V tomto pojetí je možné metodu IBM provozovat simultánně nebo sekvenčně spojením procesu povlakování a bombardování ionty. Sekvenční IBM pracuje v krocích, které následují za sebou. Na substrát je nejdříve nanášena příměs v podobě tenké vrstvy některou depoziční metodou a poté je povrch vystaven iontovému svazku. Ionty předávající značné množství energie do povrchové oblasti způsobují přeskupování atomů. Mnohačetné přesuny na rozhraní povlak/substrát vyvolávají mísení atomů povlaku a substrátu, jak znázorňuje obr. 5a. Při bombardování systému povlak/substrát dochází současně k odprašování nanášené tenké vrstvy, k mísení atomů na rozhraní a k pronikání urychlených iontů do substrátu. Vzniká povrch modifikovaného složení a vlastností, které přecházejí gradientně v původní složení a vlastnosti substrátu. Simultánní IBM pracuje v režimu, kdy deponování tenké vrstvy probíhá současně s bombardováním urychlenými ionty, jak je schematicky znázorněno na obr. 5b. Rozhodující pro dosažení simultánního režimu IBM je nastavení vhodného poměru R ; hustoty toku deponovaných atomů J_A a hustoty toku bombardujících iontů J_I . Je-li $J_A > J_I$ a výtěžek rozprašování (počet rozprašených atomů na jeden dopadající iont) $Y < 1$, dochází k postupnému růstu povlaku a v případě, že tloušťka přesáhne dosah bombardujících iontů a dosah kolizních kaskád, k mísení na rozhraní přestane docházet. Poměr hustot toků R ; a výtěžek rozprašování atomů povlaku (příměsí) Y jsou rozhodující parametry ovlivňující růst povlaku, a tedy mísení atomů. Cílem metody IBM je vytvářet obohacenou povrchovou oblast bez zbytkového povlaku.



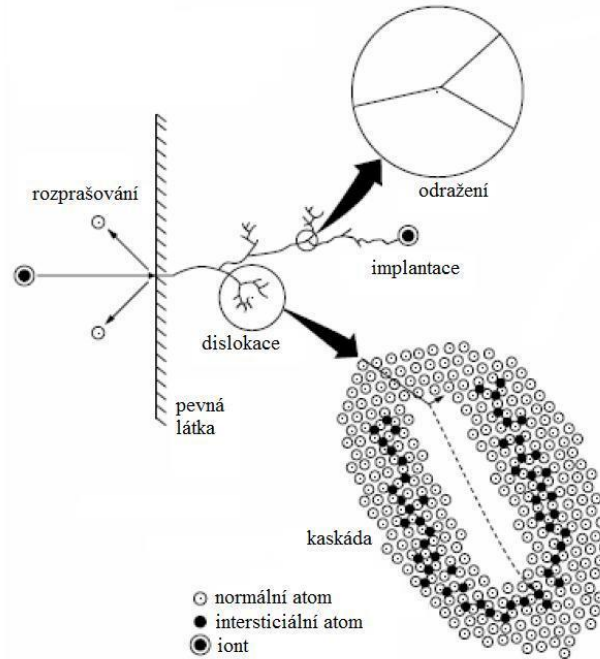
Obr. 5 a) Schéma sekvenční varianty IBM, b) schéma simultánní varianty IBM [43].

Mísení atomů příměsi iontovým svazkem je primárně vyvoláno balistickým charakterem interakce, který je úměrný energii E , fluenci Φ a hmotnosti bombardujících iontů M_1 . Množství mísených atomů Q na rozhraní dvou materiálů lze charakterizovat aproximativní formulí

$$Q = \left\{ \Phi \left(\frac{dE}{dx} \right)_j \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (31)$$

kde člen $(dE/dx)_j$ vyjadřuje jaderné energetické ztráty. Fluence je úměrná času trvání procesu mísení t , za předpokladu, že hustota toku bombardujících iontů ($[J_1] = \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) je konstantní. V takovém případě je proces IBM proporcionalní $t^{1/2}$ podobně jako termální difúze [43].

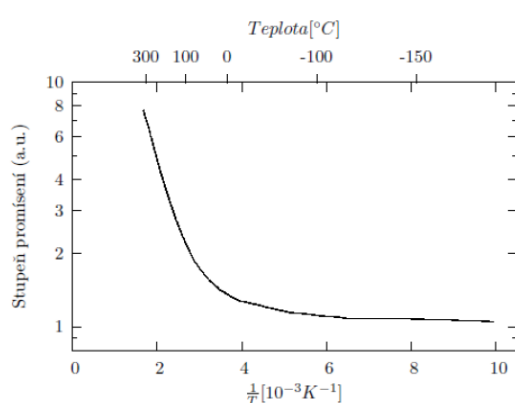
Ionty bombardující povrch předávají svou energii atomům materiálu. Střet urychleného iontu s atomem vyvolá tzv. balistickou interakci vedoucí k trvalému přemístění atomu povlaku z jeho původní mřížkové polohy (obr. 6). Přesuny atomů na rozhraní spouštějí proces mísení. Jsou-li balistické interakce dominujícím mechanismem mísení, je tento proces označován jako balistické mísení (Ballistic Mixing – BM). Více frekventovaný termín zmíněného procesu je mísení odrazem (Recoil Mixing – RM) nebo rovněž implantace odrazem (Recoil Implantation – RI). Migrace atomů na rozhraní dvou materiálů způsobená odrazem je nejefektivnější při čelní srážce. Pravděpodobnější jsou však nepřímé srážky, které vedou k předání nižší energie odraženému atomu, jehož trajektorie pohybu nebývá kolmá k rozhraní. To snižuje výsledný podíl procesu Recoil Implantation na celkovém mísení atomů na rozhraní.



Obr. 6 Schéma balistické interakce [43].

Balistické interakce iontu s pevnou látkou spouští mnohačetné nízkoenergetické přesuny atomů. Urychlený iont předá odrazem energii atomu povlaku. V důsledku toho atom opustí mřížkovou polohu a sráží se s ostatními atomy látky. To vede k vícenásobným srážkám s lavinovitým charakterem, které se nazývají kolizní kaskády. Mísení mající původ v kolizních kaskádách je nazýváno kaskádové mísení (Cascade Mixing – CM).

Kinetická energie předaná atomům balistickými interakcemi je hnací silou mísení atomů metodou IBM. Termodynamické účinky však mohou za určitých podmínek mísení značně ovlivnit. Na systému Cr/Si po ozáření Xe ionty o energii 300 keV a fluenci $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ byl demonstrován vliv teploty na stupeň mísení [43]. Z obr. 7 je evidentní, že do určité teploty je stupeň mísení na teplotu málo citlivý, zatímco při překročení mezní teploty dochází k významné závislosti. Je-li metoda IBM provozována v teplotním rozmezí, ve kterém je stupeň mísení na teplotě silně závislý, metoda je v tzv. teplotně závislém režimu. V opačném případě se jedná o teplotně nezávislý režim. Chemické účinky při mísení látek lze charakterizovat změnou volné entalpie ΔH . Termodynamické vlastnosti složek mohou v některých případech převládnout nad balistickými účinky mísení iontovým svazkem. Je-li změna volné entalpie mísících látek kladná, mísení složek iontovým svazkem je možné dosáhnout pouze v teplotně nezávislém režimu. Zvýšení teploty během procesu IBM nebo i po něm by vyvolalo chemické pochody, které způsobí rozdělení smíchaných složek (demixing) [43, 44].



Obr. 7 Závislost stupně promísení na teplotě pro IBM Cr/Si systému [43].

Je zřejmé, že na přenosu hmoty při mísení iontovým svazkem se podílí více mechanismů, z nichž balistický proces nemusí být dominantním. Teoretické predikce podpořené experimentálním pozorováním IBM vedou k závěrům, že na mísení atomů se podílejí i termofyzikální jevy jako migrace atomů v tepelných klínech, migrace radiačních poruch nebo chemický potenciál mísených látek. Přestože experimentální výzkum IBM v intenzivnější formě probíhá od osmdesátých let minulého století, stále panují neshody o převládajícím mechanismu mísení. Nordlund a kol. [45] provedl analýzu experimentálních a teoretických výsledků mísení vybraných kovů kryptonovým iontovým svazkem. Výzkum ukázal, že převládajícím mechanismem mísení u kovů s FCC mřížkou s vysokou hustotou (Ni, Pt, Pd) je migrace atomů v tepelných klínech (heat spikes). Hnací silou je zde difúze iniciována gradientem chemických potenciálů látek. Corts a kol. [46] a Shi a kol. [44] potvrzují převažující vliv tepelných klínů i v jiných materiálových systémech (Sb/Al, Ni₃N/Al a TiN/Al). Corts a kol. však připouští, že v systémech typu AlN/kov převládá balistický mechanismus mísení. Miotello a kol. ve svém výzkumu [8] přikládá zásadní význam migraci radiačních poruch, po kterých difundují atomy látky. Děj je znám pod termínem radiací urychlená difúze (Radiation Enhanced diffusion – RED) a má významný podíl na relokaci atomů v materiálech vystavených iontovému bombardu. V systému Ti/Si ozařovaném Kr ionty s energií 30 keV a fluencí $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bylo pozorováno mísení na rozhraní, i když tloušťka svrchní Ti vrstvy přesahovala dosah iontů stanovený simulačním programem SRIM [8]. Přestože vliv chemických potenciálů mísených složek je v tomto případě nezpochybnitelný, autoři přikládají zvláštní význam migraci Ti atomů do Si substrátu v důsledku radiačních poruch. Stejná skupina autorů ve své další práci [47] rozebírá problematiku chemických hnacích sil mísení ve stejném materiálovém systému bombardovaném však dusíkovými ionty. Autoři ve svém výzkumu demonstrovali dominantní transport Si oproti Ti, stejně jako preferovanou tvorbu sloučeniny TiN oproti Si₃N₄. Z uvedeného rozboru je zřejmé, že dominantní mechanismus mísení je specifický pro danou kombinaci mísených složek, druh bombardujících iontů a procesní parametry, jako jsou např. energie iontů, iontový proud, doba a teplota při iontovém bombardování.

Dosah příměsi zavedené metodou IBM je nižší ve srovnání s dosahem implantované příměsi. Právě mělká modifikovaná oblast se zdá být hlavním omezením IBM v řadě aplikací. Pro speciální použití zejména v materiálových inovacích a pokročilých formách, tzv. chytrých materiálových řešení, si tato metoda nalézá své místo. První aplikace spadají do oblasti mikroelektroniky. IBM bylo aplikováno pro vytvoření modifikované odolné struktury Cu kontaktů přepínačů [48]. Další slibné aplikace směřují do oblasti korozní ochrany [49, 50]. V materiálovém výzkumu je IBM využíváno pro vytváření speciálních struktur se specifickými vodivostními, magnetickými, optickými, fotokatalytickými a mechanickými vlastnostmi [51-53]. Disipace energie v tepelných klínech vede k lokálnímu zvýšení teploty s rychlostí změny násobně větší ve srovnání s metodami výroby amorfních kovů. Te je důvod potenciálního využití IBM jako metody přípravy vrstev amorfních kovů a dalších metastabilních sloučenin [54, 55].

Klady a zápory metody IBM je účelné uvést ve srovnání s iontovou implantací. Mezi klady patří:

- Schopnost zavést větší koncentraci příměsi oproti aplikované fluenci iontů.
- Schopnost relativně snadno zavádět hůře technicky ionizovatelné látky.

Zápory jsou:

- Nižší tloušťka obohacené zóny díky nepřímé cestě předání energie formou recoil implantation.
- Technologicky náročný proces pro nalezení optimálních parametrů vzhledem k variabilitě současně se podílejících mechanismů mísení.
- Složité uspořádání kombinující iontový zdroj a povlakovací metodu.

3. Současný stav poznání povrchů titanových slitin modifikovaných iontovou implantací

3.1 Charakterizace titanových slitin

Titan a jeho slitiny se staly technicky významným materiálem v mnoha průmyslových odvětvích. Díky vývoji metalurgických pochodů a zefektivnění hromadné výroby jsou dnes dostupným konstrukčním materiálem. Výhodná kombinace vlastností, jako je nízká měrná hmotnost, vysoká pevnost, vysoká korozní odolnost v mnoha korozních prostředích a dobrá biokompatibilita, zaručuje těmto materiálům uplatnění zejména v leteckém, chemickém, a potravinářském průmyslu a v lékařské protetice. Pro některé aplikace jsou pevnostní charakteristiky dostatečné i při zvýšených teplotách. Proto se titanové slitiny uplatňují i při výrobě turbín a částí motorů. Aplikací potenciál titanových materiálů má rostoucí trend i v souvislosti se zvyšováním jejich mechanických vlastností (pevnost, únavová pevnost a tažnost) alternativními způsoby

zpracování, jako jsou torze za vysokého tlaku (High-Pressure Torsion - HPT) [56] nebo úhlové kanálové protlačování (Equal Channel Angular Pressing - ECAP) v kombinaci s dalším tvářecím procesem [57]. Předpokládá se, že zavedením moderních nízkonákladových aditivních technologií do výroby dojde k dalšímu zvýšení podílů titanových výrobků i v nákladově citlivých odvětvích jako je například automobilový a biomedicínský průmysl [58].

Vlastnosti titanu a jeho slitin lze v široké škále ovlivňovat chemickým složením a termomechanickým zpracováním, které silně působí na stav a typ struktury. Titan krystaluje ve dvou alotropických formách α a β . Fází α , která je nízkoteplotní, je označována hexagonální těsně uspořádaná krystalová struktura (Hexagonal Close-Packed - HCP). Fáze β , kubická prostorově centrovaná krystalová struktura (Body-Centered Cubic - BCC) je vysokoteplotní a vyskytuje se nad přechodovou teplotou, která je pro čistý titan 883 °C. Přechodovou teplotu lze ovlivňovat přidáváním příměsí. Příměsí, které zvyšují přechodovou teplotu, stabilizují strukturní fázi α . Takové příměsí se označují jako alfa-stabilizátory a jsou jimi např. Al, C, O a N. Beta-stabilizátory snižují přechodovou teplotu a stabilizují strukturní fázi β . Příměsí této skupiny jsou např. Mo, Nb, Ta, V. Prvky, jako např. Sn a Zr, jsou neutrální, prakticky neovlivňují teplotu fázové přeměny, mohou zlepšovat rozpustnost přísad a technologické vlastnosti (tvářitelnost, svařitelnost atp.) Podle zastoupení strukturního typu fází se titanové slitiny rozdělují do několika základních skupin. Titan a jeho slitiny legované pouze alfa stabilizujícími prvky obsahují pouze strukturní fázi α – jsou označovány jako alfa slitiny. Typickým představitelem je slitina Ti-5Al-2,5Sn nebo Ti-8Al-8Zr. Slitiny s nízkým zastoupením beta fáze cca do 10 % (obsahují cca 1-2 hm. % beta stabilizujících prvků) se nazývají pseudo alfa titanové slitiny. Tyto slitiny jsou reprezentovány například slitinovými systémy Ti-8Al-1Mo-1V a Ti-8Al-11Zr-1Nb-Mo-Si. Vyšší zastoupení β fáze přibližně do 30 % vede ke směsné struktuře. Slitiny s takovou strukturou se označují jako $\alpha+\beta$ titanové slitiny. Jejich typickými představiteli jsou např. slitiny Ti-6Al-4V a Ti-7Al-4Mo. Vhodné termomechanické zpracování s rychlým zchlazením při dostatečné koncentraci beta stabilizujících prvků může vést k ještě vyššímu zastoupení β fáze ve struktuře. Takové slitiny jsou pak označovány jako beta titanové slitiny. Mo, Ni, V a Ta jsou isomorfní beta stabilizující prvky s neomezenou rozpustností ve fázi beta. Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu a H jsou eutektoidní beta stabilizující prvky s omezenou rozpustností ve fázi beta. Beta titanové slitiny lze rovněž dělit podle zastoupení a stability strukturní fáze β na stabilní, metastabilní a pseudo β -Ti slitiny. Pseudo β -Ti slitiny mají nízkou stabilitu β fáze po rozpouštěcím žíhání a zchlazení ve vodě díky kritické koncentraci beta stabilizujících prvků [59, 60]. Tento typ slitin je reprezentován Ti-10V-2Fe-3Al a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe slitinami, které jsou určeny pro aplikace v letectví díky jejich vysoké pevnosti, výborné odolnosti proti únavovému lomu a dobré vytvrditelnosti. Stabilní β -Ti slitiny jsou schopny zadržet β fázi i při zvýšených teplotách, při kterých dosahují vynikající pevnosti (např. pracovní teplota

slitiny Ti-35V-15Cr dosahuje 485 °C) [59, 60]. Metastabilní β -Ti slitiny představují atraktivní alternativu k $\alpha+\beta$ -Ti slitinám díky rozsáhlým možnostem jejich tepelného zpracování, širokému rozsahu hodnot pevnosti, vysokému potenciálu vytvrzování a skvělé tažnosti jako důsledku jejich BCC krystalové struktury [59, 61, 62]. Kromě toho jsou extrémně tvárné a poskytují skvělou odolnost proti únavovému poškození [63]. Tyto slitiny mají vysoký aplikační potenciál v řadě průmyslových odvětví v čele s leteckým průmyslem [61, 64]. Beta titanové slitiny díky nízkému modulu pružnosti, který je blízký modulu pružnosti kosti, jsou velmi perspektivní rovněž pro biomedicínské aplikace zejména zaměřené do ortopedie. V souvislosti s bioaplikacemi titanových materiálů je zvláště výhodná jejich vysoká korozní odolnost, která je dána vysokou afinitou titanu ke kyslíku [65]. Titan v prostředí obsahující kyslík okamžitě vytváří chemicky velmi stálé povrchové oxidy (zejména TiO a TiO₂). Nativní oxidická vrstva tlustá pouze několik nanometrů poskytuje titanu a jeho slitinám výbornou korozní ochranu i v některých agresivních prostředích obsahujících např. chloridové ionty.

3.2 Modifikace povrchových vlastností iontovou implantací

Značným omezením titanových materiálů jsou jejich tribologické vlastnosti. Vysoké tření titanových komponent při vzájemném pohybu součástí vyvolává tepelné namáhání, nadměrné opotřebování a degradaci povrchu s elektrochemickou nestabilitou (náchylnost ke koroznímu ději). Relativně nízká tvrdost (~5 GPa slitina Ti6Al4V a ~2 GPa komerčně čistý titan grade II [66, 67]), vysoký koeficient tření a vysoká reaktivita povrchu v kontaktu s dalšími materiály, zejména kovy, se zdají být hlavní příčiny špatných tribologických vlastností. Pro vylepšení těchto omezení byl v minulých desetiletích započat intenzivní výzkum povrchových úprav titanových materiálů. Pro zlepšení povrchových vlastností byly navrženy různé koncepty zpracování:

1. Depozice tvrdých a ořezu odolných monovrstvých, multivrstvých nebo směsných povlaků na bázi TiN, CrN, WC a DLC poskytujících významné zlepšení povrchové tvrdosti a chemické ochrany [68-71]. Typickými představiteli depozičních metod těchto povlaků jsou metody chemické depozice par (Chemical Vapour Deposition – CVD) [72] nebo metody fyzikální depozice par (Physical Vapour Deposition – PVD) [69, 70] a magnetronové naprašování (Magnetron sputtering – MS) [73]. Ostré rozhraní v chemickém složení a vlastnostech mezi povlakem a substrátem jsou důvody potenciálního selhání zejména při střídavých podmínkách zatěžování vzájemně se pohybujících součástí.
2. Povlaky s gradientní strukturou na rozhraní povlak/substrát nanášené procesy kombinující deponování povlaku a iontový bombard. Mísení atomů v prvních fázích rostoucího povlaku „rozmyvá“ ostré rozhraní povlak/substrát, což ve výsledku přispívá

k lepší adhezi. Nicméně důsledkem iontového bombardování je rovněž tlakové pnutí. To snižuje adhezi a v případě, že dosáhne kritické hodnoty převyšující adhezni síly, vyvolává delaminaci povlaku. Typickými metodami umožňujícími tuto konfiguraci modifikace povrchových vlastností jsou např. iontové plátování (Ion Plating – IP) [74], depozice s podporou iontového svazku (Ion Beam Assisted Deposition – IBAD) [75] nebo do určité míry také chemická depozice par s asistencí plazmatu (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD) [76] nebo magnetronové naprašování.

3. Dopování titanových materiálů příměsemi (např. C, N) vytvářejícími stabilní chemické sloučeniny (např. karbidy, nitridy). Značnou výhodou této strategie je, že dopovaná vrstva je integrovaná v titanové matici a poskytuje výbornou povrchovou ochranu a adhezi. Klasické metody dopování jsou reprezentovány termální nitridací a cementací. Vysoké procesní teploty a relativně nesnadné řízení procesu těchto klasických metod vedou ke hledání nových způsobů dopování. Alternativní metody dopování představují technologie založené na bombardování povrchu ionty jako je iontová implantace, plazmová nitridace, nebo iontová implantace z plazmy.

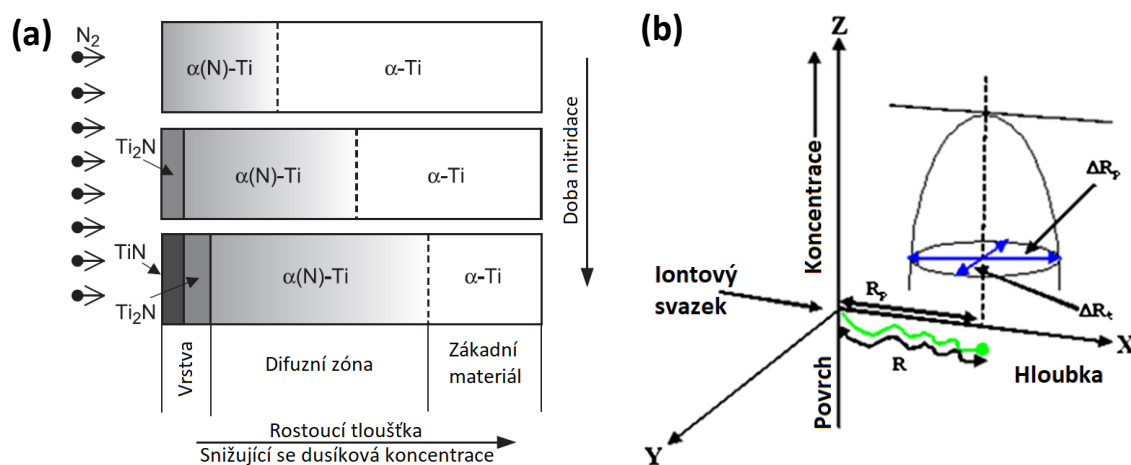
O implantaci iontů do titanových materiálů bude pojednáno v následujících odstavcích.

Aktuálnost a perspektivu dopování titanových materiálů urychlenými ionty dokládá zájem o tuto problematiku řady výzkumných laboratoří po celém světě [31, 37, 67, 77]. Jsou zkoumány účinky implantovaných prvků (např. Ag, Al, C, Nb, Sn, O a N) na mikrostrukturní vývoj modifikované zóny ve vztahu k hloubkové distribuci příměsí. Studium tvorby a stability nových sloučenin a jejich vliv na mechanické, korozní a tribologické vlastnosti má přímý dopad na technické aplikace. Nejčastěji bývají vyšetřovány tvrdost, korozní odolnost, koeficient tření, a opotřebení. Od devadesátých let 20. století se tento výzkumný směr začal prudce rozvíjet. Publikace z tohoto období se věnují zejména tribologickému chování frekventovaně používané slitiny Ti6Al4V. Například Alonso a kol. [78] se zabýval nízkoteplotní implantací uhlíkových, dusíkových a kyslíkových iontů do uvedeného materiálu s energiemi do 180 keV a fluencemi do $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ve všech variantách modifikací bylo pozorováno zvýšení povrchové tvrdosti. Autoři nárůst spojují s nově vzniklými fázemi karbidů, nitridů a oxidů identifikovaných metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). Koeficient tření se po implantaci snížil přibližně z hodnoty 0,11 pro neimplantovaný materiál na hodnotu 0,05. Výsledky ukázaly, že druh implantovaného prvku neměl na koeficient tření po fázi záběhu větší vliv. Tribologický test probíhal na testeru pin-on-disc při zatížení 106,8 N a pokojové teplotě za přítomnosti lubrikantu (bovinní sérum). Tělísko protikusu bylo zhotoveno z polymeru UHMWPE (Ultra-HighMolecular Weight Polyethylene). Odolnost proti opotřebení však byla vyhodnocena po tribologickém testu s upravenými podmínkami (hliníkové tělísko, zatížení 2,38 N, bez lubrikace)

na základě objemového úbytku. Výrazný pokles opotřebení byl zaznamenán po implantaci dusíku ve srovnání s ostatními implantovanými prvky a nemodifikovaným povrchem, které měly srovnatelné opotřebení. Autoři však neprovedli kvantifikační fázovou analýzu a detailní propojení vlivu mikrostruktury a chemického složení na pozorované chování užitečných vlastností. Implantací niobových a hliníkových iontů do slitiny Ti-Al-Zr se zabývali např. Zu a kol. [77] a Liu a kol. [79]. Liu a kol. implantoval hliníkové ionty s energií 150 keV nebo niobové ionty s energií 100 keV do slitiny Ti-Al-Zr. Maximální aplikované fluence $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ pro hliníkové ionty a $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pro niobové ionty vedly k typickým implantačním profilům s maximální koncentrací pod 40 at. % pro oba prvky. Fázové složení vyšetřované metodou rentgenové difrakce (X-ray Diffraction – XRD) prokázalo vznik fází Ti_3Al , NbTi_4 a metalického Nb. Hliníkem implantovaná slitina obsahovala v modifikované zóně hexagonální α -Ti fázi, u které je Al jejím stabilizátorem. Po implantaci niobu došlo v modifikované zóně k transformaci matricové fáze na směsnou $\alpha+\beta$ -Ti, což bylo vyvoláno beta stabilizujícím účinkem niobu. Dále byl demonstrován nárůst korozní odolnosti pro oba implantované prvky s narůstající tendencí pro povrch obohacený niobem. Práce neposkytuje informace, zda nově vzniklé sloučeniny tvořily homogenní vrstvu či byly pouze rozptýleny v matricovém materiálu. Pozitivní vliv niobové iontové implantace na zlepšení kluzných vlastností titanové slitiny (až čtyřikrát oproti referenčnímu vzorku) je prezentován např. v práci Zu a kol. [77].

Značná pozornost je věnována implantaci dusíkových iontů. Dusíkové ionty jsou oproti dusíkovým neutrálům ochotny snadno vytvářet nitridy, které jsou chemicky stálé s excelentními mechanickými vlastnostmi. U klasické termální nitridace se tvorba nitridů v pořadí $\text{TiN} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{Ti}(\text{+N}) \rightarrow \text{Ti}$ řídí koncentračním gradientem od povrchu směrem do středu součásti, jak znázorňuje obr. 8a [80]. U iontové implantace se na tvorbě nitridů podílí významně také kinetické a termodynamické aspekty. Díky nižší entalpii je tvorba TiN více termodynamicky upřednostňována než Ti_2N [67]. Řada výzkumných prací potvrzuje přítomnost TiN v nízkoteplotně implantovaných titanových materiálech namísto Ti_2N [23, 81]. Bylo pozorováno, že jemně rozptýlený TiN se tvoří přednostně v oblasti, kde koncentrace dusíku převyšuje limit rozpustnosti. Velikost krystalitů se pohybuje v rozmezí 3 až 50 nm [67]. Vzhledem k tomu, že typický koncentrační profil implantovaného dusíku má tvar podobný Gaussovu rozdělení (obr. 8b), koncentrace dusíku je nerovnoměrně rozložena. To má za následek také dusík rozptýlený v krystalové mřížce titanu, tj. tuhý roztok $\text{Ti}(\text{+N})$. Intersticiálně rozmístěný dusík a ostatní radiační poruchy jsou původem vnitřního pnutí (internal stress), které přispívá ke zlepšeným vlastnostem povrchu po iontové implantaci. Díky nerovnoměrnému rozptýlení implantovaného dusíku s téměř Gaussovskou distribucí při nižších a středních fluencích lze v modifikované zóně předpokládat

především směs TiN a Ti(+N). Nicméně tvorba kontinuální vrstvy TiN byla pozorována např. Schmidtem a kol. při fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [82].



Obr. 8 a) Schéma dusíkem obohacené zóny termálně (difúzně) nitridovaného povrchu [80], b) schéma dusíkem obohacené zóny (koncentrační profil) iontově implantovaného povrchu [2].

3.2.1 Iontová implantace dusíku do titanových slitin s α a $\alpha+\beta$ strukturou

Výzkumné práce zaměřené na dopování titanových materiálů urychlenými ionty dusíku jsou směřovány na komerčně nejpoužívanější slitiny s α - a $\alpha+\beta$ -Ti strukturou. Pokročilé metody dopování dusíkovými ionty, kterým je v této souvislosti věnována pozornost, jsou iontová implantace a plazmová iontová implantace (Plasma Immersion Ion Implantation – PIII nebo též Plasma Based Ion Implantation – PBII). Budzynski [83] a další [78, 84-86] vyšetřovali vliv dusíkové iontové implantace s fluencemi v rozmezí přibližně od $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ do $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a energiemi do 200 keV na povrchové vlastnosti zmíněných typů titanových slitin. Autoři shodně potvrzují pozoruhodné zvyšování povrchové tvrdosti, odolnosti proti opotřebení a odolnosti proti korozi se zvyšující se fluencí dusíkových iontů ($> 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Svá pozorování vysvětlují tvorbou nehomogenní povrchové vrstvy složené z tvrdých TiN_{1-x} fází. Liu a kol. [87] a Schmidt a kol. [88] potvrzují, že iontová implantace dusíku do dvoufázového $\alpha+\beta$ Ti-Al-V slitinového systému stabilizuje α -Ti fázi a tvoří sloučeniny nitridů s různým složením a stechiometrií.

Teplota při iontové implantaci může mít zásadní vliv nejenom na tvorbu a degradaci nitridů, ale také na hloubkovou distribuci dusíku a užité vlastnosti. Některé výzkumy zahrnují zvýšenou teplotu při iontové implantaci dusíku a zkoumají její vliv na výsledné povrchové vlastnosti. Lei a kol. [89], Ueda a kol. [90] a Silva a kol. [91] zjistili, že plazmová iontová implantace při teplotách 800 a 900 °C vede k tvorbě směsné struktury nitridů s převažujícím zastoupením TiN a Ti_2N , které jsou původem zlepšených povrchových vlastností (tvrdost, koeficient tření, odolnost proti opotřebení a korozi). Oliveira a kol. [92] se zabýval vlivem implantace iontů z plazmy při dvou teplotách 800 a 900 °C na creepové chování slitiny Ti6Al4V. Testy creepu ukázali výrazné snížení

rychlosti do ustáleného stavu creepu (steady-state creep rate) a znatelné zvýšení doby do lomu při vyšší teplotě plazmové iontové implantace. Toto chování autoři vysvětlují zejména tlustší nitridovou vrstvou, ke které přispěla zvýšená difúze při implantaci při zvýšené teplotě. Creep byl testován při mechanickém napětí 319 MPa a teplotě 600 °C. Zmíněné práce však nevyšetřují mikrostrukturální vývoj při implantaci při zvýšené teplotě do detailu a dosažená data nekorelují s nízkoteplotní implantací. Substechiometrickou tvorbou nitridů při iontové implantaci při zvýšené teplotě se zabývali Berberich a kol. [93] a Mändl a kol. [94], jejichž výsledky nejsou zcela ve shodě. Berberich a kol. [93] zkoumal mechanismus degradace povrchového vytvrzení při zvýšených teplotách ve slitině Ti6Al4V synchrotronovou radiační difrakcí (Synchrotron Radiation Diffraction - SRD). Během tepelného zpracování byla pozorována fázová transformace TiN do Ti₂N. In situ SRD experimenty ukázali, že TiN fáze je stabilní do 650 °C. Při vyšší teplotě se tvořila Ti₂N, stabilní až do 770 °C. Mändl však pozoroval přítomnost obou fází (TiN a Ti₂N) při teplotě 560 °C. Další výzkumné práce [92, 95, 96] shodně prezentují přítomnost obou fází při teplotách nad 700 °C. Firouzi-Arani a kol. se ve své práci [97] zabýval povahou substechiometrického složení nitridové vrstvy po iontové implantaci. Tenká titanová fólie byla implantována 30 keV dusíkovými ionty s fluencí $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ při zvýšených teplotách do 550 °C. Tato studie na rozdíl od ostatních prací uvádí v modifikované zóně jak přítomnost TiN, tak přítomnost Ti₂N a nestechiometrických nitridů. Z výsledků citovaných prací lze usoudit, že změna koncentračního gradientu vlivem migrace dusíkových atomů při zvýšené teplotě je nezbytná pro fázové přeměny nitridů, a ne teplotní stabilita nitridů sama o sobě. Hloubkovou distribuci dusíku a migraci atomů může do určité míry rovněž ovlivňovat krystalografická orientace zrn matricového materiálu. Preferovaná orientace zrn (textura) a uspořádanost struktury ovlivňuje rovněž tvorbu a orientaci tvořících se nitridů. Uspořádanost struktury v modifikované zóně je silně ovlivněna tlakovým pnutím, které vyvolávají implantované ionty dusíku [98, 99]. Podle Shashkova a kol. [99] a Robertse a kol. [100] tlakové pnutí vyvolává skluzový mechanismus a polygonizační proces. Jiné práce [101-103] uvádějí, že nová uspořádanost modifikované zóny je důsledek tzv. výběrového procesu zrn (seed selection proces). Tímto procesem je označován stav, kdy implantované ionty v důsledku kolizí převážně ničí frakci zrn matricové struktury. Jsou zachována pouze zrna s krystalografickou orientací, ve kterých jsou radiační poruchy minimalizovány kánalováním iontů. Z tohoto pohledu je velmi zajímavé zjištění Rauschenbacha and Helminga [104]. Ti pozorovali nejintenzivnější složku povrchové textury, rovinu (111) TiN, kolmou ke směru iontové implantace. Přestože studium textury rentgenovou difrakcí ve vícefázových materiálech je problematické, byla vyvinuta obecná metoda umožňující určení textury sekundární alfa fáze v titanových slitinách s bimodální strukturou [105].

Z citovaných prací je zřejmé, že zmíněné aspekty mikrostrukturálního vývoje modifikované zóny ovlivňují velikost krystalitů a zrn, jejich uspořádanost a vnitřní pnutí, což má přímou vazbu na pozorované změny mechanických vlastností. Je evidentní, že tepelné zpracování dusíkem iontově implantovaných titanových materiálů vede ke strukturním změnám modifikované povrchové oblasti a tvorbě převažujících fází TiN a Ti₂N v závislosti na teplotě. Literatura není jednotná, co se týče zastoupení fází v závislosti na teplotě [93, 94]. Existence TiN a Ti₂N fází je pravděpodobně způsobena dvěma procesy se sekvencí tvorby nitridů i) $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$ a ii) $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \text{TiN}$, které se mohou vyskytovat současně. Je možné, že při nízkých teplotách je první proces dominantním, zatímco při zvýšených teplotách počáteční reakce prvního procesu je rychlejší, zatímco druhá reakce $\text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$ je zpožděná. Literatura ukazuje, že iontová implantace dusíku do titanových materiálů při zvýšené teplotě nebyla doposud zcela prozkoumána experimentálně ani teoreticky. Vlivy teploty při iontové implantaci na tloušťku modifikované zóny (tj. vývoj dusíkové hloubkové distribuce v důsledku difúze a radiačních defektů) a textury titanových materiálů nejsou dosud známy a studovány. Zvýšená teplota a radiační poruchy činí modelování teoretických koncentračních profilů více komplikované. Teoretické modely pro porovnání s experimentálními daty nejsou zatím dostupné. Znalosti a porozumění základním mechanismům modifikace povrchových vlastností uplatňovaných při iontové implantaci při zvýšené teplotě jsou zásadní pro její budoucí možné využití v průmyslových aplikacích.

3.2.2 Iontová implantace dusíku do titanových slitin s β strukturou

Zatímco vliv nitridace urychlenými ionty dusíku na mikrostrukturu a vlastnosti α - a $\alpha+\beta$ -titanových slitin je intenzivně studován, pouze velmi omezený výzkum byl zatím proveden na slitinách s β -Ti strukturou, které jsou relativně nové a intenzivně vyvíjené. Gordin a kol. ve své studii [106] ukázal perspektivu nízkoteplotní nitridace beta titanových slitin. Slitina Ti-25Nb-25Ta byla implantována dusíkovými ionty s energií 100 keV a fluencí $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Nízká teplota při implantaci okolo 50 °C byla udržována díky chlazenému držáku vzorků. Práce se zaměřuje spíše na změny aplikačních vlastností než na charakterizaci mikrostrukturálního vývoje. Autoři uvádějí výrazné zvýšení tvrdosti, korozní odolnosti a snížení koeficientu tření a snížení uvolňování kovových iontů. Zlepšení užitečných vlastností přikládají tvorbě bariérové vrstvy složené z nitridů slitinových prvků. Další dosud publikované práce, které se zabývají také vlivem dusíkové příměsi na mikrostrukturální vývoj β -Ti slitin, jsou zatím zaměřeny na klasickou termální nitridaci. Nedávné studie ukazují výrazné odlišnosti při nitridaci β -Ti slitin ve srovnání s α - a $\alpha+\beta$ -Ti slitinami plynoucí z jejich fázové odlišnosti a teplotní stability. Nakai a kol. [107] pozoroval v přechodové oblasti od nitridovaného povrchu směrem do centra součásti precipitáty α -Ti fáze. Nitridace byla provedena klasickým termálním způsobem při teplotě 750-900 °C na slitině Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr. Nežádoucí fázová transformace $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ je důsledek vysoké teploty. Kromě toho precipitační

teplota křehké ω fáze (250 – 450) °C leží v teplotním intervalu termální nitridace. Negativní dopad teplotou indukovaných fázových transformací při nitridaci Ti-15Mo-5Zr-3Al β -Ti slitiny na únavovou pevnost byl publikován Shibatou a kol. [108]. Strukturní analýza ukázala, že klasická nitridace vedla k hluboké difúzní zóně se snižující se koncentrací rozptýleného dusíku (silného stabilizátoru α -Ti fáze) skládající se z α -Ti strukturní složky obohacené dusíkem (α -Ti(+N)). Akita a kol. [109] ve své práci naopak uvádí přínosný účinek tuhého roztoku α -Ti(+N) v přechodové zóně na únavovou pevnost nitridované Ti-15Mo-5Zr-3Al slitiny. Za negativum působící snížení únavové pevnosti Akita naopak považuje křehkou povahu TiN precipitátů pozorovaných v přechodové zóně, která byla tvořena převážně α -Ti fází. Nicméně další snížení únavové pevnosti bylo pozorováno po rozpouštěcím žíhání na odstranění TiN precipitátů. Rozpouštěcí žíhání na odstranění TiN vedlo nejenom k poklesu tvrdosti, ale také ke zhrubnutí zrna a zvětšení přechodové zóny s rozptýleným dusíkem. Na tvorbu nitridových precipitátů v α -Ti(+N) přechodové zóně může mít patrně vliv koncentrace beta stabilizujících slitinových prvků a jejich rozložení. Gordin a kol. [110] pozoroval dva typy přechodové zóny v nitridovaném Ti-Mo slitinovém systému. Při nízkém obsahu molybdenu (slitina Ti-8Mo) byla přechodová zóna tvořena tuhým roztokem α -Ti(+N) s koncentrací dusíku do 18-20 at. %. Vyšší obsah molybdenu výrazně potlačil difúzi dusíku. Lokální zvýšení koncentrace molybdenu vedlo k tvorbě nestechiometrických dendritů TiN_x v β -Ti matici a vymizení α -Ti(+N). Gordinovy výsledky potvrzují přesycení α -Ti fáze dusíkem, které je hnací silou tvorby TiN. Omezenou rozpustnost dusíku v β -Ti struktuře a tvorbu α -Ti dendritů v Ti-35Nb-7Zr-11Ta slitině také potvrzuje Mohseni a kol. [111]. Velikost TiN dendritů v přechodové zóně byla pozorována v rozmezí od jednotek do desítek mikrometrů [109, 110].

Z uvedeného přehledu je zřejmé, že znalosti o dusíkové iontové implantaci do α - a α + β -Ti slitin nejsou zcela aplikovatelné na β -Ti slitiny. Nitridace β -Ti slitin je více komplikovaná, jak plyne z uvedených studií. Velmi omezené množství publikací na toto téma a dynamicky se rozvíjející výzkum metalurgie β -Ti slitin naznačují značnou perspektivu výzkumu nízkoteplotní formy nitridace iontovou implantací.

4. Cíle práce

Habilitační práce si klade za cíl přinést nové poznatky o kinetických interakcích urychlených iontů s pevnou látkou a o možnostech aplikace iontových svazků pro modifikaci povrchových vlastností technicky významného materiálu ve strojním inženýrství. Pozornost je věnována významnému materiálovému představiteli – titanovým slitinám.

Jak dokládá provedená rešerše, nitridace titanových materiálů implantováním urychlených dusíkových iontů je aplikačně perspektivní a v současné době frekventované téma výzkumu. Původ modifikovaných vlastností plyne ze strukturních změn, které jsou vyvolávány změnou koncentrace příměsí, tvorbou TiN_x fází, radiačními poruchami, mikrodeformací, velikostí krystalitů a texturou. Podíl zmíněných jevů na výsledných vlastnostech se vyvíjí s fluencí implantovaných iontů. Navíc stabilita vznikajících fází (TiN_x), migrace dusíkové příměsí a relaxace vneseného pnutí může mít zásadní vliv na výsledné modifikované vlastnosti v souvislosti s působením zvýšené teploty během iontové implantace nebo po iontové implantaci. Proto se tato práce zaměřuje na výzkum vlivu fluence dusíkových iontů a tepelného zpracování na migraci implantovaných iontů, tvorbu a degradaci nitridových sloučenin, a to ve vztahu k povrchovým vlastnostem. Jsou studovány mechanismy strukturních změn vedoucí k modifikovaným užitným vlastnostem. Parametry urychlených iontů, hloubková distribuce implantovaných iontů, strukturní změny a užité vlastnosti jsou dávány do vzájemných souvislostí. Práce je zaměřena na následující dílčí cíle:

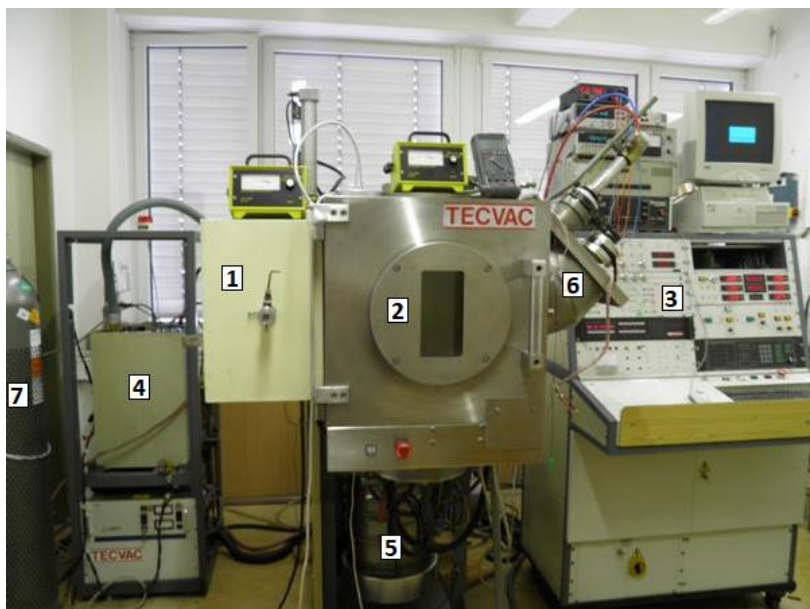
1. Modifikace povrchu titanových materiálů dusíkovými ionty a jeho charakterizace.
2. Studium vlivu vybraných parametrů iontového svazku a podmínek modifikace na analyzované vlastnosti modifikovaných materiálů.
 - Vliv kontaminační vrstvy na distribuci dusíkových iontů
 - Vliv fluence dusíkových iontů
 - Vliv teploty při iontové implantaci
 - Dopady poimplantačního žíhání

5. Upřesnění použité metody pro modifikaci povrchových vlastností

Ke studiu interakcí urychlených dusíkových iontů s titanovými materiály byla použita metoda iontové implantace (beam ion implantation). Experimentální práce byly provedeny v iontovém implantátoru vyrobeném v Anglii firmou Tecvac Ltd. umístěném v prostorách Ústavu fyziky FS ČVUT v Praze (obr. 9). Tento oddíl je zaměřený na charakterizaci použitého

přístrojového vybavení, konstrukční možnosti, základní technické parametry a technologické uspořádání experimentů.

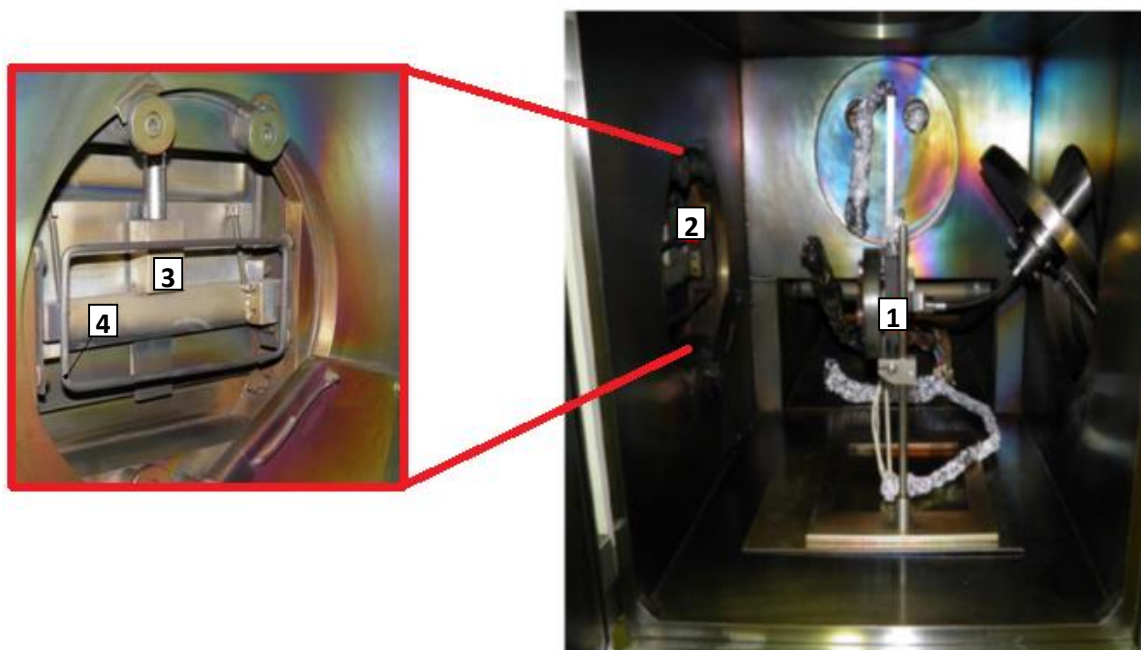
Iontový implantátor se skládá z iontového zdroje 1, vakuové komory 2, ovládacích panelů 3 a příslušenství (ovládací, měřicí a záznamové prvky, zdroj vysokého napětí 4, systém čerpání 5, manipulátor 6 a tlaková lahev zdrojového plynu 7), viz obr. 9. Modulární koncepce implantátoru umožňuje připevnit iontový zdroj, resp. různé formy manipulátorů, ve vertikálním nebo horizontálním směru k vakuové komoře, která má za tímto účelem několik unifikovaných otvorů. Zařízení je od výroby optimalizované na implantaci dusíkových iontů s maximální energií 90 keV a maximální iontový proud 3 mA. Implantátor nedisponuje elektromagnetickým separátorem iontů. Kalibrační měření výrobce ověřila, že svazek dusíkových iontů je složen z molekulárních N_2^+ a atomárních N^+ iontů v poměru 3:1 [112]. Měřenými a nastavovanými veličinami rozhodnými pro proces implantace jsou urychlovací napětí, iontový proud, průtok plynného prekurzoru iontů (dusík), teplota upínací desky vzorků a tlak ve vakuové komoře.



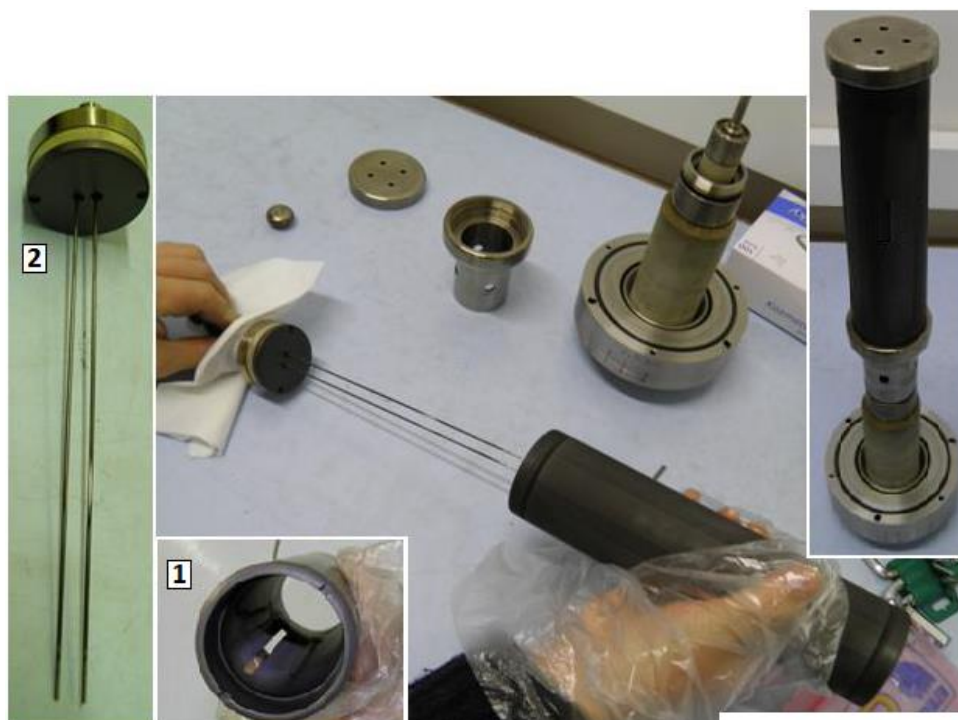
Obr. 9 Iontový implantátor (iontový zdroj 1, vak. komora 2, ovládací panely 3, zdroj vysokého napětí 4, systém čerpání 5, manipulátor 6, tlaková lahev zdrojového plynu 7).

Ionty vznikají v iontovém zdroji, který byl při experimentech k vakuové komoře připevněný z boku – horizontální uspořádání viz obr. 9. Iontový zdroj je od vakuové komory oddělen pneumaticky ovládanou vakuovou klapkou (obr. 10, č. 3). Ionizační prostor je v iontovém zdroji vymezen grafitovým válcem se štěrbinou (obr. 11, č. 1). Ionty vznikají v doutnavém výboji, který hoří mezi grafitovým válcem (82 kV) a dvěma wolframovými elektrodami (90 kV) (obr. 11, č. 2) oddělenými od grafitu keramickým izolátorem. Ionty jsou z ionizačního prostoru extrahovány, resp. urychlovány spádem elektrického pole mezi zmíněnými elektrodami a extrakční elektrodou připojenou na kostru vakuové komory. Ionty tak vystupují z ionizačního prostoru štěrbinou

v grafitu, směřují do pracovního prostoru vakuové komory (obr. 10, č.2, 3) a dopadají na manipulátor (obr. 10, č. 1). Kolmý průmět svazku iontů na manipulátor má tvar obdélníku s rozměry 170 × 100 mm. Potenciálový spád pro extrakci iontů zároveň urychluje elektrony ve vakuové komoře směrem do ionizačního prostoru iontového zdroje. Po dopadu urychlených elektronů na elektrody dochází ke generování Rentgenova záření. Pro omezení tvorby Rentgenova záření sekundárními elektrony vznikajícími při implantaci iontů ve vakuové komoře je v blízkosti otvoru iontového zdroje umístěna elektroda ve tvaru obdélníkového prstence se záporným potenciálem - 750 V – supresor pro odpuzování záporných elektronů (obr. 10, č. 4). Pro kontrolu a ochranu před Rentgenovým zářením je implantátor vybaven dvěma měřiči Rentgenova záření využívajícími jako detektor Geiger Müllerovu trubici s automatickou funkcí odstavení stroje při překročení limitu. Iontový zdroj je stíněný olověnými deskami a průzor do vakuové komory je vybaven olověným sklem. Dle kritérií Úřadu pro jadernou bezpečnost je iontový zdroj v kategorii nevýznamných zdrojů záření. Vysoké napětí je na elektrody přiváděno speciálním kabelem ze zdroje vysokofrekvenčního střídavého napětí (obr. 9, č. 4) usměrňovaného dvanáctistupňovým násobičem Cockroft Walton.



Obr. 10 Pohled do vakuové komory s detaily jednotlivých částí (vyhřívaný stolek 1, otvor pro iontový svazek 2, pneumatická klapka 3, supresor 4).

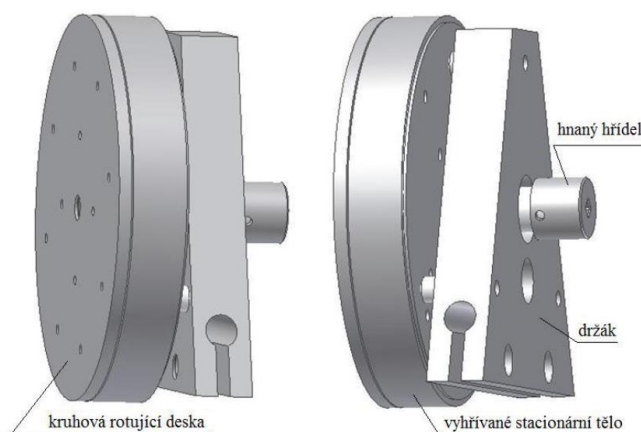


Obr. 11 Části iontového zdroje tvořící ionizační prostor (grafitový válec se štěrbinou 1, wolframové elektrody 2).

Pracovní prostor implantátoru je tvořen vakuovou komorou o rozměrech $1000 \times 1000 \times 1000$ mm. Použitá konfigurace uspořádání iontového zdroje a rotačního manipulátoru vzorků připevněných k vakuové komoře je zřejmá ze schématu na obr. 15. Pohled do vakuové komory na obr. 10 znázorňuje na levé straně otvor 2, jímž ionty vstupují do pracovního prostoru a na pravé straně pracovní plochu rotačního polohovatelného manipulátoru s možností temperování 1. Teplota na manipulátoru je monitorována termočlánkem typu K. Manipulátor je elektricky izolovaný od komory, což umožňuje měření proudu iontů dopadajících na manipulátor. V dolní části komory je umístěna jednotka pro napařování materiálů pomocí elektronového svazku, která při experimentech nebyla provozována. V zadní části komory je připojen čerpací systém. Kromě zmíněných hlavních částí, je vakuová komora osazena vakuovými měrkami (Piraniho měrky a Penningova měrka), přídatnými průchodkami pro termočlánky a elektrické vedení a sondami pro měření složení zbytkové atmosféry (Balzers QMG 064, Spectramass selectorr STR 1000). Komora je dvoustupňově čerpána rotační šoupátkovou vývěvou a difúzní vývěvou. Instalovaný systém čerpání se zmíněným typem vývěv je velmi efektivní (základní tlak až $3 \cdot 10^{-5}$ Pa), zároveň však představuje zdroj kontaminace vakua olejovými parami, resp. uhlíkem. Pro eliminaci znečištění vakua kontaminanty je čerpací systém opatřen vymrazovacím prvkem. Při všech experimentech byl pro vymrazování použit tekutý dusík a byla provedena ověřovací měření kontaminace povrchu vzorků.

Pro výzkum teplotních efektů na migraci implantovaných dusíkových iontů a tvorbu/stabilitu TiN fáze byl vyvinut přídatný vyhřívaný stolek. Stolek je tvořen vyhřívanou stacionární základnou, držákem, rotující upínací deskou a hnaným hřídelem. Sestava základních

částí je na obr. 12. Technické řešení je obsahem užitého vzoru č.: 23377 [113] a je instalováno ve vakuové komoře na obr. 10, č. 1. Špatně definovaný přestup tepla mezi rotující upínací deskou a stacionární vyhřívanou základnou je možným zdrojem chyb. Pro definované podmínky experimentů zaměřených na vliv teploty a reprodukovatelnost měření byla konstrukce manipulátoru zdokonalena. Byl vyvinut nový vyhřívaný rotační stolek s integrovaným termočlánkem (obr. 13). V měděné upínací desce je umístěn spirálovitě navinutý odporový drát s keramickou izolací zaklopenou nerezovým krytem. Na nerezový kryt jsou umístěny keramické distanční sloupky s třístupňovým stíněním proti šíření tepelného infračerveného záření. Pracovní teplota může dosahovat 900 °C. Upínání je řešeno přímým šroubováním vzorků na vyhřívanou desku opatřenou závitovými výběhy. Tento způsob upínání pro zpracování materiálů za zvýšených teplot se velmi osvědčil. Nevýhodou však je nutnost opatřit zkušební vzorky na odvrácené straně dírou se závitem M3. Samozřejmostí je zpětnovazební elektronická regulace topení s počítačovým záznamem. Ta umožňuje účinně řídit konstantní teplotu na vzorku i v případě zvyšování hustoty iontového proudu, které by bez zpětnovazební regulace topení vedlo k narůstání teploty.

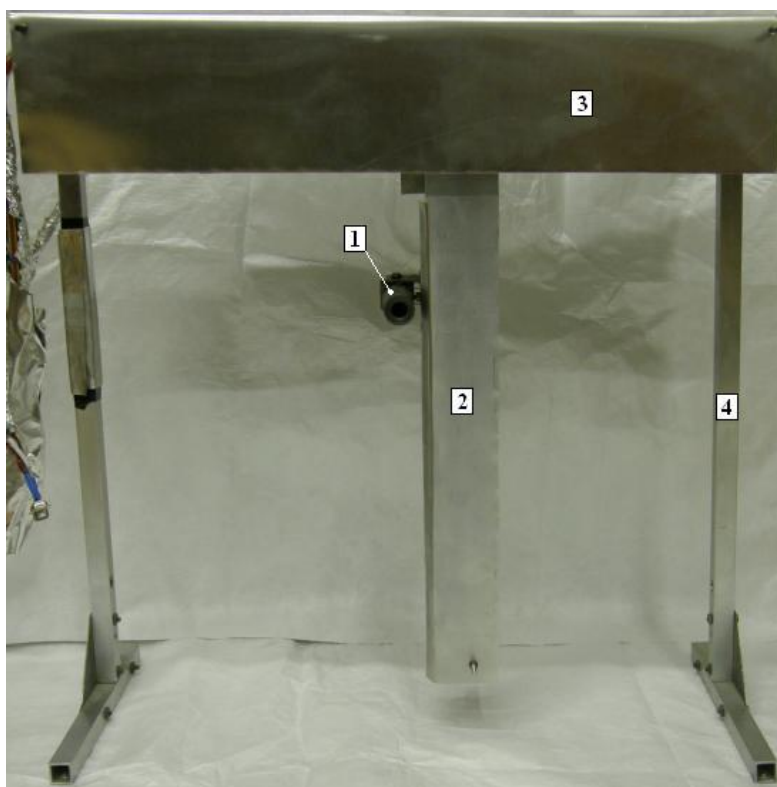


Obr. 12 Sestava základních částí přídavného vyhřívaného stolu.



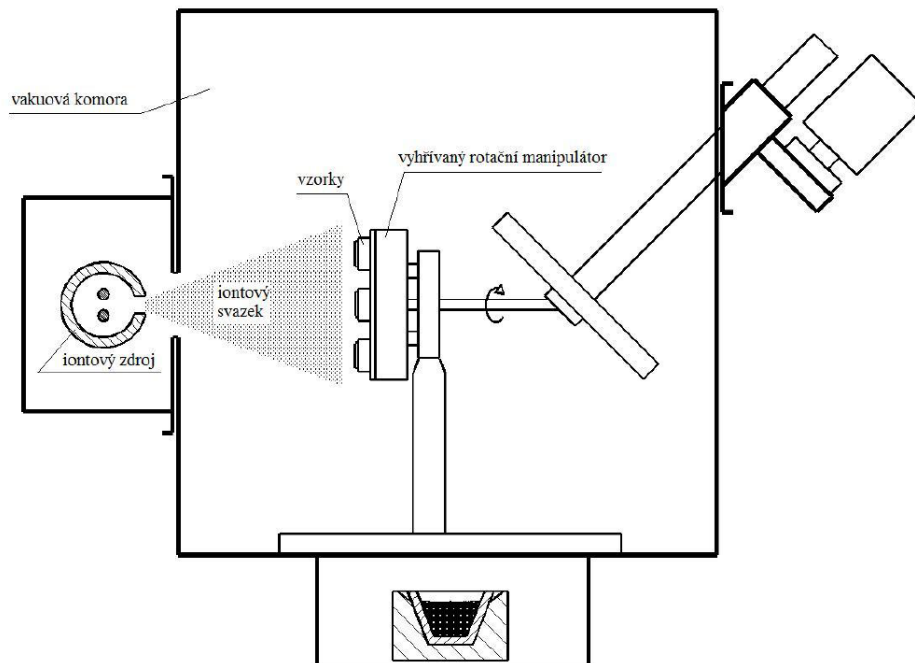
Obr. 13 Vyhřívání rotační stolek.

Dopadající ionty vyvolávají sekundární emisi elektronů. Emise elektronů způsobuje umělý nárůst detekovaného náboje, resp. iontového proudu měřeného na manipulátoru vzorků. Pro definované měření iontového proudu byla použita speciální sonda – Faradayova komůrka. Speciální konstrukce se stínící elektrodou se záporným předpětím -27 V eliminuje sekundární emisi elektronů. Fluence dusíkových iontů, jeden z důležitých procesních parametrů, je automaticky zaznamenávána díky počítačovému zpracování hodnot hustoty iontového proudu z Faradayovy komůrky během iontové implantace. Vzhledem k tomu, že iontový svazek má divergentní povahu se vzdáleností manipulátoru od iontového zdroje, distribuce hustoty iontového proudu na ploše manipulátoru se může měnit. Pro mapování (skenování) tvaru iontového svazku a rozložení hustoty iontového proudu byl navržen a sestaven držák s polohovatelnou měřicí elektrodou (obr. 14) [114], kterou představovala Faradayova komůrka. Měření probíhá automatizovaně pomocí krokových motorů a mikropřínačů s podporou vyvinutého software pro řízení skenování iontového proudu [115]. Horizontální pohyb je zabezpečován ozubeným řemenem a vertikální pohyb závitovou dvojjicí. Kabeláž je chráněna před účinky iontů krytováním.



Obr. 14 Držák s polohovatelnou měřicí elektrodou – Faradayovou komůrkou (Faradayova komůrka 1, vertikální posuvná konzole 2, horizontální posuvná konzole 3, rám 4).

Implantování dusíkových iontů bylo realizováno v kolmém směru k povrchu vzorků, viz schéma na obr. 15. Použité uspořádání zajišťuje maximální dosah iontů při jinak konstantních parametrech a minimalizuje odprašování povrchu.



Obr. 15 Schéma konfigurace experimentů iontové implantace [132].

6. Metody a postupy charakterizace modifikovaných materiálů

Modifikované povrchy titanových materiálů byly charakterizovány z pohledu následujících spolu souvisejících fyzikálních a užitných vlastností.

1. Elementární chemické složení.
2. Mikrostruktura a fázové složení.
3. Morfologie povrchu.
4. Povrchová tvrdost.
5. Korozní chování.

Uvedené vlastnosti byly vyšetřovány vybranými metodami a postupy, jejichž principy a parametry jsou uvedeny v následujících odstavcích.

6.1 Elementární chemické složení

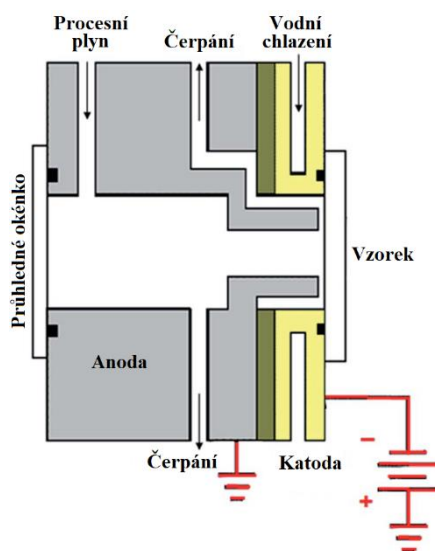
Chemické složení, resp. koncentrace implantované příměsi, je obecně hnací silou tvorby nových sloučenin a změn fyzikálních a užitných vlastností. Náhodný proces srážek iontů s atomy materiálu vede k nerovnoměrnému rozložení zabudované příměsi. Znalost hloubkové distribuce implantovaných dusíkových iontů je tedy při výzkumu kinetických interakcí a modifikace povrchových vlastností titanových materiálů jednou ze stěžejních vyšetřovaných vlastností. O hloubkové distribuci příměsi nebo jiných prvků v materiálu vypovídá jejich tzv. koncentrační profil. Koncentrační profil udává nejenom informaci o koncentraci prvku v různé hloubce pod povrchem,

ale z makroskopického pohledu i o tloušťce modifikované zóny. Koncentrační profily dusíkové příměsi byly vyšetřovány následujícími vakuovými metodami prvkové analýzy:

- I. GD-OES,
- II. SIMS,
- III. RBS.

I. **Metoda GD-OES** (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) využívá ke stanovení chemického složení spektrální analýzu charakteristického záření excitovaných atomů zkoumaného materiálu. V anglické literatuře je možné se setkat i s dalšími, obdobnými názvy této metody jako např. GDS (Glow Discharge Spectroscopy) nebo GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy). Díky spolehlivosti výsledků, snadnému a rychlému měření se tato metoda stává stále více oblíbenou pro chemickou analýzu prvků kovů a slitin jak v průmyslovém, tak vědeckovýzkumném prostředí. Metoda je univerzální. Je možné ji použít pro měření koncentračních profilů jak v klasických slitinách, tak v povlacích a tenkých povrchových vrstvách s mělkým rozložením příměsi. Tyto aspekty v souhrnu vedly k tomu, že metoda byla využita jako základní nástroj pro měření koncentračních profilů prezentovaných v této práci. Z tohoto důvodu je popisu procedury vyhodnocení věnována větší pozornost. S ohledem na úlohu vyhodnocování mělkých hloubkových profilů implantovaného dusíku bylo upraveno kvantifikační schéma standardního modelu GDS [116] o tzv. „vodíkové korekce“, které byly publikovány v odborném časopise Journal of analytical atomic spectrometry [117].

Pro měření byl použit optický emisní spektrometr Leco GDS850A. Při analýze se vzorek stává katodou, která je v doutnavém anomálním výboji rozprašována argonovými ionty. Doutnavý výboj hoří v prostoru tzv. Grimmovy lampy (obr. 16), kde jsou rozprašované atomy ionizovány.



Obr. 16 Schéma Grimmova zdroje iontů [117].

Při deexcitaci rozprašovaných atomů je vyzařováno záření charakteristické pro konkrétní prvek. Charakteristické záření vniká přes okénko do prostoru optického spektrometru, kde je analyzováno. Intenzity $I_{\lambda(E),M}$ spektrálních čar jednotlivých prvků přítomných ve vzorku souvisí s jejich koncentracemi podle vztahu

$$I_{\lambda(E),M} = R_{\lambda(E)} c_{E,M} q_M, \quad (32)$$

kde $c_{E,M}$ je koncentrace elementu E v analyzované matrici M, q_M je rozprašovací rychlost dané matrice a $R_{\lambda(E)}$ je emisní výtěžek pro použitou spektrální čáru prvku E s vlnovou délkou λ . (tzv. standardní model GDS, viz např. [116]). Metoda se používá jako relativní a emisní výtěžky se určují kalibrací, pomocí materiálů se známými koncentracemi prvku E a známými rozprašovacími rychlostmi.

Hlubkové koncentrační profily se měří jako závislosti intenzit na době rozprašování. Získaná data se převedou na skutečné hlubkové koncentrační profily. Jestliže jsou k dispozici závislosti intenzit na čase t pro všechny prvky, které se vyskytují v daném vzorku ve významných koncentracích, je možné psát s použitím rovnice (32)

$$\sum_E c_{E,M}(t) = \frac{1}{q_M(t)} \sum_E \frac{I_{\lambda(E),M}(t)}{R_{\lambda(E)}} = 1, \quad (33)$$

kde se sčítá přes všechny přítomné prvky. Rovnice (33) říká, že součet jejich koncentrací je 100 %, a platí pro každý bod profilu. Protože emisní výtěžky $R_{\lambda(E)}$ jsou známé z kalibrace, je možné spočítat rozprašovací rychlost jako funkci času. Dosazením do rovnice (32) je pak možné získat složení vzorku jako funkci času. Rozprašovací rychlost se obvykle vyjadřuje jako hmotnost vzorku rozprášená za jednotku času

$$q_M(t) = \frac{dm}{dt} = S \rho \frac{dh}{dt}, \quad (34)$$

kde S je plocha (plošný obsah) analyzované oblasti a ρ je hustota materiálu vzorku. Úpravou a integrací pak dostaneme časovou závislost hloubky $h(t)$

$$h(t) = \frac{1}{S} \int_0^t \frac{q_M(\tau)}{\rho(\tau)} d\tau. \quad (35)$$

Specifickou úlohou je vyšetřování chemického složení v povrchové vrstvě o velmi malé tloušťce v řádu desítek až stovek nanometrů, která představuje z analyzovaného úseku s typickou tloušťkou jednotky mikrometrů pouze úzkou dílčí část. K tomuto případu se řadí iontově implantované povrchy dusíkem, které jsou předmětem zájmu této práce. Pro tyto účely se používá přístup, v němž se určí celkové množství vyšetřovaného prvku (v hmotnostních jednotkách na

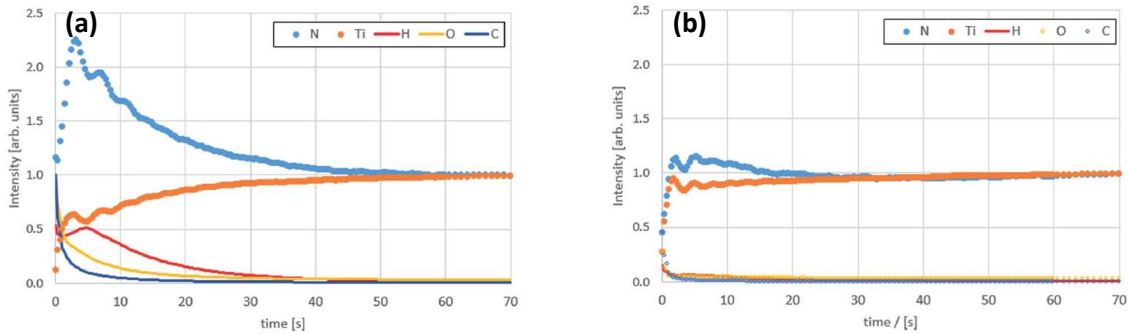
jednotku plochy) integrováním přes celý hloubkový profil. Povrchový/plošný obsah analyzovaného prvku (např. dusíku) S_N v hmotnostních jednotkách na jednotku plochy během časového intervalu dt lze stanovit jako příspěvek $c_N(h) \cdot \rho(h) \cdot dh$ a celkové množství potom jako

$$S_N = \int_0^\infty c_N(h) \rho(h) dh = \int_0^\infty c_N(t) \rho(t) \frac{q(t)}{S \rho(t)} dt = \frac{1}{S} \int_0^\infty c_N(t) q(t) dt, \quad (36)$$

jak plyne z rovnice (34). Hustota $\rho(t)$ se ve výrazu (36) vyruší, čímž je možné se vyhnout nepřesnostem spojeným s odhadem hustoty. Klíčové však pro reálné výsledky mohou být jevy spojené s desorpcí plynů. Vliv desorbujících plynů je možné demonstrovat porovnáním analýzy s a bez vystavení Grimmova zdroje iontů atmosféře před měřením, které je na obr. 17. Je patrné, že signál dusíku a titanu je ve vzájemném vztahu se signálem vodíku (pro dusík pozitivně, tj. se snížením signálu H se sníží signál N, a pro titan negativně, tj. se snížením signálu H se zvýší signál Ti). Navrhovaný přístup řešení spočívá v analytickém zpracování přechodné desorpce po zapnutí výboje způsobující zkreslení signálů, které kdyby nebyly zkresleny, bylo by možné využít základní vztah (32). Signál vodíku I_H , bude použit jako měřítko zmíněného zkreslení. Níže uvedené relace jsou uvedeny pro dusíkovou příměs (dolní index N), analogicky platí i pro ostatní analyzované prvky. Ve výrazech níže jsou veličiny ovlivněné zmíněnou desorpcí označeny čárkou.

$$R_N \rightarrow R'_N = R_N(1 + \alpha_N I_H) \quad (37)$$

$$q \rightarrow q' = q(1 + \xi I_H) \quad (38)$$



Obr. 17 Nezpracované hloubkové profily TiN_x vzorků stanovené metodou GD-OES a) konvenčním měřením a b) měřením, při kterém byl potlačen přístup atmosféry do Grimmova zdroje iontů.

Faktory α_N a ξ vyjadřující zkreslení desorpce mohou být stanoveny z měření intenzit na základě vlastního měření (obr. 17) následujícím způsobem: tj. substitucí zkreslených veličin do vztahu (32) lze obdržet

$$I'_N = R'_N \cdot c_N \cdot q' = R_N \cdot c_N \cdot q (1 + \alpha_N I_H)(1 + \xi I_H), \quad (39)$$

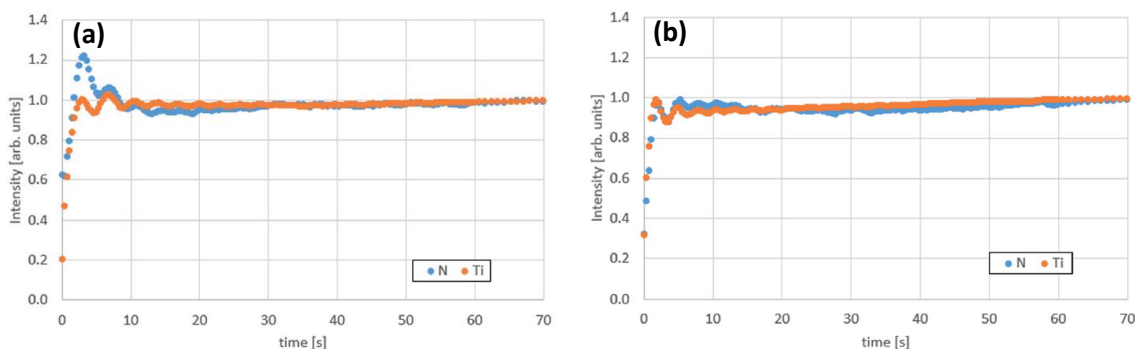
což lze zapsat

$$I'_N = I_N [1 + I_H(\alpha_N + \xi) + (I_H^2 \alpha_N \xi)]. \quad (40)$$

Pokud je v rovnici (40) kvadratický výraz v I_H zanedbán a závislost intenzita - čas na obr. 17b je brána za první aproximaci odpovídající nezkresleným závislostem, může být součet $(\alpha_N + \xi)$ určen porovnáním korigovaných profilů intenzita - čas na obr. 17b s těmi na obr 17a.

$$I'_N \approx I_N[1 + I_H(\alpha_N + \xi)]. \quad (41)$$

Za tímto účelem byla závislost $I'_N(t)$ vyjádřena dle (41) s $(\alpha_N + \xi)$ jako konstantním parametrem, porovnána s měřeným profilem $I_N(t)$ bez zjevného zkreslení desorpce, tj. profilem vynesným na obr. 17b. Variováním konstanty $(\alpha_N + \xi)$ byl stanoven nejlepší fit, resp. stanovena konstanta $(\alpha_N + \xi)$. Zavedením uvedených korekcí lze nahradit závislosti intenzita - čas (obr. 17) korigovanými závislostmi intenzita - čas (obr. 18) vyšetřovaných prvků materiálu TiN_x . Se zavedením korekcí je zřejmá výrazná shoda mezi profily analyzovanými klasickým způsobem (Grimmův zdroj iontů před analýzou vystaven atmosféře – obr. 18a) a způsobem, kdy zdroj před analýzou atmosféře vystaven nebyl obr. 18b.



Obr. 18 Korigované profily intenzita-čas měřené a) konvenční analýzou (Grimmův zdroj iontů je před a po analýze přístupný atmosféře) a b) bez přístupu atmosféry do Grimmova zdroje iontů.

Drobnou neshodu lze spatřit na samém začátku měření v oscilujícím signálu dusíku. Tento malý pík na začátku profilu pravděpodobně potvrzuje adsorpci dusíku z atmosféry. Zavedené korekce jej nepostihují, a tak se projevuje reálný jev adsorpce dusíku na vzorku z atmosféry. Porovnání křivek na obr. 17b a 18b ukazuje, že potlačení desorpce vodíku v Grimmově zdroji iontů není ideální a vždy se v něm zbytkový vodík může nacházet. Jednotlivé parametry α_N a ξ lze stanovit ze součtu $(\alpha_N + \xi)$. Poměr intenzit I_N a I_{Ti} reflektuje reálnou stechiometrii v měřeném TiN_x systému jako funkci času, resp. hloubky. Parametr ξ v souladu s rovnicí (38) reflektuje změny rozprašovací rychlosti způsobené „desorpce vodíku“ a krom velikosti intenzity ovlivňuje časovou škálu měření, která se na obr. 17 a 18 projeví roztáhnutím pro $\xi < 0$ a stáhnutím pro $\xi > 0$ oblasti vodíkové koncentrace / vlivu. Odchylka $q \rightarrow q'$ reagující na vodíkový vliv může být znázorněna jako časová transformace $t \rightarrow t'$ měnící se během hloubkového profilování (rozprašování). S použitím rovnice (34) lze psát

$$dh = \frac{1}{s\rho(h)} q(h)dt = \frac{1}{s\rho(h)} q'(h)dt' \quad (42)$$

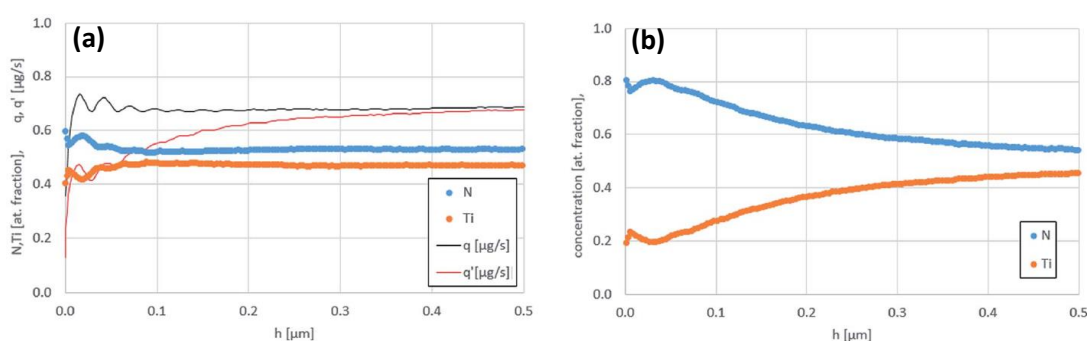
a

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{q(h)}{q'(h)}. \quad (43)$$

Substitucí za q' z rovnice (38) lze potom obdržet

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{1}{1 + \xi_H(t)}. \quad (44)$$

Vodíkový signál I_H je znám z měření a proměnnou $t' = t'(t)$ lze stanovit ze vztahu (44) pro každou hodnotu parametru ξ . Korektní parametr ξ lze získat porovnáním korigovaného profilu (tj. profil $I(t)$ získaný z $I'(t')$ pomocí transformace $I' \rightarrow I$ a $t' \rightarrow t$) s profilem měřeným za stejných podmínek bez vlivu vodíku (tj. bez přístupu atmosféry do Grimmova zdroje iontů). Obr. 19 porovnává výsledné hloubkové profily (koncentrace-hloubka) TiN_x vzorků stanovených s „vodíkovými korekcemi“ (obr. 19a) a bez „vodíkových korekcí“ (obr. 19b).



Obr. 19 Výsledné hloubkové profily N a Ti měřené na TiN_x standardu v běžném provozním módu (tj. s přístupem atmosféry do Grimmova zdroje iontů před měřením) a) s použitím „vodíkových korekcí“ a b) bez použití „vodíkových korekcí“.

Z obr. 19 je zřejmé, že „nekorigovaný“ hloubkový profil dusíku reprezentuje nerealistickou hodnotu koncentrace v relativně mělké hloubce při povrchu s poměrem N:Ti ve výši přibližně 4:1 s postupným poklesem směrem do hloubky vzorku. „Korigovaný“ profil se naopak přibližuje realistické stechiometrii 50:50 TiN_x standardu s chybou přibližně 3 %. Výsledky ukazují realistické hodnoty zpracovaných signálů měření uvedeným postupem se zavedením korekcí na vodík. Zmíněné výsledky byly publikovány [117] a ukazují se být velmi užitečné při vyšetřování implantované dusíkové příměsi v titanových slitinách, na což se zaměřuje tato práce.

II. Metoda SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) používá pro analýzu chemického složení hmotnostní spektrometrii sekundárních iontů analyzovaného materiálu. Z povrchu látky jsou rozprašováním uvolňovány atomy. Rozprašování obstarává primární svazek iontů. Pro analýzu hmotnostním spektrometrem se užívá ta část rozprašovaných atomů, které jsou v ionizovaném stavu. Jedním z klíčových parametrů je iontový výtěžek, který úzce souvisí s ionizačním potenciálem a elektronovou afinitou rozprašovaných prvků. Primární svazek iontů je typicky fokusován na malou stopu 1 μm až 100 μm a rastrováním po povrchu vzniká kráter s typickou plochou 100 \times 100 μm a hloubkou dle povahy analýzy a požadavků. Metoda SIMS může pracovat v několika módech, které poskytují různou úroveň informace o chemickém složení. V módu,

v němž je sejmuto tzv. hmotnostní spektrum, poskytuje analýza informací o prvcích a izotopech zastoupených v materiálu, případně o atomech a molekulách prvků na samém povrchu. V případě, že je hmotnostní analyzátor nastaven na určitou hmotu, lze měřením závislosti signálu na době odprašování získat informaci o hloubkové distribuci (koncentrační profil) měřeného prvku nebo jeho izotopu. Využitím rastrování primárního svazku iontů lze měřit plošnou distribuci prvku a pokud se s tímto tzv. 2D zobrazovacím režimem spojí hloubkové profilování, je možné obdržet i 3D informaci o rozložení analyzovaného prvku v analyzovaném objemu materiálu. Velkou předností metody je vysoká citlivost několikanásobně převyšující většinu ostatních metod. Dalšími výhodami jsou velké plošné rozlišení a možnost provádění izotopické analýzy. Naopak nevýhodou je obtížné zpracování dat, zejména jejich kvantifikace. Metoda se s výhodami využívá pro měření spíše nižších až středních koncentrací příměsí, typicky jednotky atomových procent, a jejím hlavním polem působnosti je mikroelektronika. Metoda byla použita ve vybraných případech dusíkem implantovaných titanových materiálů pro její vysokou citlivost a ověření výsledků. Byl použit magnetický SIMS s dvojitou fokusací – model IMS 7f od firmy CAMECA. Cesiové ionty byly použity v primárním svazku s energií 5 keV a iontovým proudem 50 nA. Úhel dopadu iontů byl 46° a velikost rastrování byla 100 μm.

III. Metoda RBS (Rutherford Back-Scattering) je založena na měření energetických spekter zpětně se odrážejících urychlených částic od atomů analyzovaného materiálu. Pro měření prvkového složení je materiál ostřelován monoenergetickým svazkem částic urychlených na vysokou energii v oboru MeV. Některé částice interagující s atomy vyšetřovaného materiálu jsou pružně rozptýleny a zachyceny detektorem pro stanovení energie. Průchod látkou a pružné srážky s jádry atomů způsobují energetické ztráty urychlených částic detekovatelné pod určitým úhlem vzhledem ke směru dopadu. Prahová detekovatelnost částic bývá ($10^{13} - 10^{15}$) cm⁻² a hloubkové rozlišení do 10 nm [118]. Velmi obtížné bývá rozlišení lehkých prvků. Prvková analýza lehkých prvků v matici tvořené stejně těžkými nebo těžšími prvky je komplikovaná a často poskytuje neuspokojivé výsledky [119]. Výhodou metody je nedestruktivní povaha měření bez vzniku kráteru po odprašování na rozdíl od metody GD-OES a SIMS. Zmíněná omezení metody RBS však komplikovala měření lehké dusíkové příměsi implantované do titanových materiálů, což vedlo k omezenému použití této metody v prováděném výzkumu. Při analýzách metodou RBS byly použity částice alfa s energií 2,1 MeV. Rozptýlené částice byly detekovány pod úhlem 170° od směru dopadajícího svazku. Analyzující svazek měl při dopadu na povrch vzorku průměr 1 mm.

6.2 Fázové složení

Prvkové složení materiálů ovlivňuje tvorbu fází a vznik nových sloučenin. Typ a množství nových fází má přímou souvislost s výslednými vlastnostmi materiálů a jejich povrchů. Fázové složení povrchů titanových materiálů modifikovaných dusíkovými ionty bylo vyšetřováno

rentgenovou difrakcí (X-ray diffraction – XRD). Metoda je založena na pružném rozptylu rentgenova záření na elektronech atomů materiálu. Splněním Braggovy podmínky dochází k pozitivní interferenci na krystalu. Při dostatečném množství vhodně orientovaných krystalů k dopadajícímu paprsku jsou měřitelné odpovídající difrakční linie. Vzdálenost difraktujících atomových rovin, resp. difrakční úhel a intenzita difrakčních linií, je původem difrakčního spektra, které je charakteristické pro daný materiál. Porovnáním difrakčních spekter s databází lze stanovit typ a množství fází (kvalitativní a kvantitativní fázová analýza). Citlivost pro vyhodnocení typu a množství fází je obecně závislá na útlumu záření. Rozhodující je množství atomů poskytující měřitelné difrakční spektrum, které nebývá menší než 1 hm. %. Poměr mezi absorpcí záření studované fáze a celou směsí ovlivňuje citlivost metody. Slabě absorbující fáze, např. sloučeniny lehkých prvků na pozadí silně absorbující matrice složené z těžkých atomů, snižují citlivost a zvyšují chybu měření. Citlivost kvantitativní analýzy bývá nižší ve srovnání s kvalitativní analýzou, řádově hmotnostní procenta [120].

Vzhledem k tomu, že obohacení dusíkem postihuje oblast v blízkosti povrchu, bylo XRD měření prováděno s „grazing incidence“ geometrií, tj. pod malým úhlem dopadajícího rentgenova záření. Tato geometrie je zavedená a umožňuje vyšetřovat fázové složení v různě nakloněných rovinách a také z povrchových vrstev velmi malých tlouštěk. Měřené fázové složení je vždy reprezentativní pro objem materiálu odpovídající hloubce pronikání rentgenova záření. Změnou úhlu dopadu lze měnit hloubku pronikání a získat tak informaci o fázovém složení analyzovaného objemu, který se se zvětšujícím se úhlem dopadu zvětšuje od povrchu (tj. získat „kumulovanou“ distribuci fází). Tento způsob, náročný na měření i vyhodnocení, byl zvolen pro komplexní hodnocení fázového složení dusíkem implantovaných povrchů, neboť umožňuje relevantně hodnotit teplotní vlivy při nebo po implantaci na migraci a reaktivitu dusíkových atomů. Pro měření byl použit rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO s Göblovým zrcadlem pro paralelizaci divergentního primárního svazku a kolimátorem paralelních rovin s $0,09^\circ$ v difraktujícím svazku. Byla použita kobaltová anoda s vlnovou délkou rentgenova záření $\lambda = 0,178901$ nm. Vzorky byly vystaveny dopadajícímu primárnímu svazku záření a byl měřen difrakční úhel 2θ v rozsahu $38^\circ - 98^\circ$. Měření bylo prováděno pro vybrané úhly dopadu ω ($0,3^\circ$, $0,5^\circ$, $0,75^\circ$, 1° , 2° , 5° a 10°), kterým odpovídá hloubka pronikání záření d_p (90, 149, 222, 294, 571, 1310 a 2301) nm. Penetrační hloubka d_p odpovídá tloušťce materiálu, která poskytuje 90 % celkové intenzity záření. Schéma znázorňující uvedené parametry při rentgenové difrakci je na obr. 20. Penetrační hloubky byly stanoveny na základě Beer-Lambertova zákona (45), který vyjadřuje exponenciální pokles intenzity záření se zvyšující se tloušťkou absorbujícího materiálu konstantního složení, jímž záření prochází.

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (45)$$

I_0 je intenzita dopadajícího paprsku, I je intenzita difraktujícího paprsku, μ je absorpční koeficient a d je dráha, kterou záření v materiálu urazí. Absorpční koeficient závisí na hustotě ρ absorbujícího materiálu a hmotnostního absorpčního koeficientu A dle vztahu (46).

$$\mu = \rho A \quad (46)$$

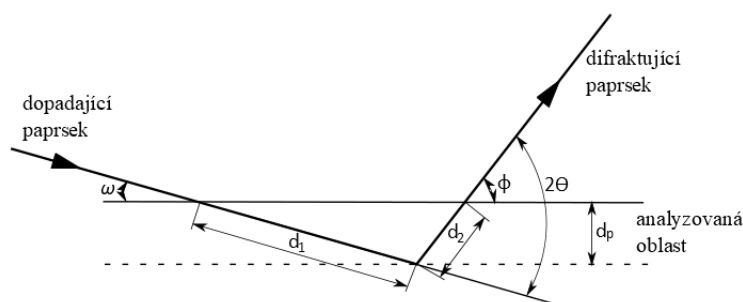
Dráhu d lze zapsat jako součet drah d_1 a d_2 , které je možné vyjádřit pomocí úhlu dopadu ω a úhlu odchodu ϕ , jak plyne ze schématu na obr. 20.

$$d = d_1 + d_2 = \frac{d_p}{\sin \omega} + \frac{d_p}{\sin \phi} \quad (47)$$

Hloubku pronikání d_p je pak možné stanovit na základě vyjádření dráhy d z Beer-Lambertova vztahu (45) a dosazením za ni ze vztahu (47).

$$d_p = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \frac{1}{\mu} \sin \omega \sin \phi}{\sin \omega + \sin \phi} \quad (48)$$

Úhel dopadu je konstantní, avšak úhel odchodu se s polohou detektoru v průběhu měření mění. Úhel odchodu je výrazně větší než úhel dopadu a ze vztahu (48) je zřejmé, že vliv jeho změny na výslednou hodnotu je malý. Změny úhlu odchodu ϕ v měřeném rozsahu 19° - 49° způsobí rozptyl ve výsledné hloubce vnikání pro uvažované úhly dopadu ω v rozsahu od $0,3^\circ$ do 2° pouze do 6 %. Z tohoto důvodu a s ohledem na přehlednost dat byly změny úhlu odchodu pro stanovení hloubky vnikání zanedbány a pro výpočet byl použit průměrný úhel odchodu $\phi = 34^\circ$. Komplikaci pro stanovení hloubky d_p působí gradientní průběh chemického složení a hustoty modifikované oblasti v důsledku transformace Ti na Ti(+N) a TiN při iontové implantaci. Tento fakt byl zanedbán a pro výpočet hloubky vnikání záření byly použity hodnoty hustoty $\rho = 4,5 \text{ g cm}^{-3}$ a hmotnostního absorpčního koeficientu $A = 295 \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$ odpovídající titanu. S ohledem na zmíněné komplikace a zjednodušující předpoklady, jsou spočtené hloubky vnikání pouze orientační a zásadní význam pro porovnávání výsledků v širším kontextu přesahující tuto práci má úhel dopadu záření. Z těchto důvodů je výsledné fázové složení prezentováno v závislosti na úhlu dopadu a na hloubce vnikání pouze ilustrativně. Geometrie Bragg-Brentano byla použita v ojedinělém případě pouze pro demonstraci vlivu analyzovaného objemu materiálu (daný hloubkou pronikání) na zkreslení informace o zastoupení fází v povrchové oblasti. Difrakční spektra byla vyhodnocována pomocí databáze v programu Topas 3 využívající Rietveldovské zpřesnění pro precizní kvalitativní a kvantitativní analýzu fází, mřížkových parametrů a velikosti krystalitů.



Obr. 20 Schématické znázornění dopadajícího a difraktujícího paprsku při analýze metodou XRD.

Fázová analýza byla ve vybraných případech doplněná analýzou příčných řezů modifikovanou povrchovou zónou z transmisní elektronové mikroskopie (Transmission Electron Microscopy – TEM). Pro analýzy byl použit mikroskop FEI Tecnaí G2 F20 XTWIN (Fyzikální ústav AV ČR) nebo Jeol JEM-2200FS (Matematickofyzikální fakulta UK). Lamely příčných řezů byly z povrchu vyříznuty technikou fokusovaného iontového svazku v mikroskopu SEM.

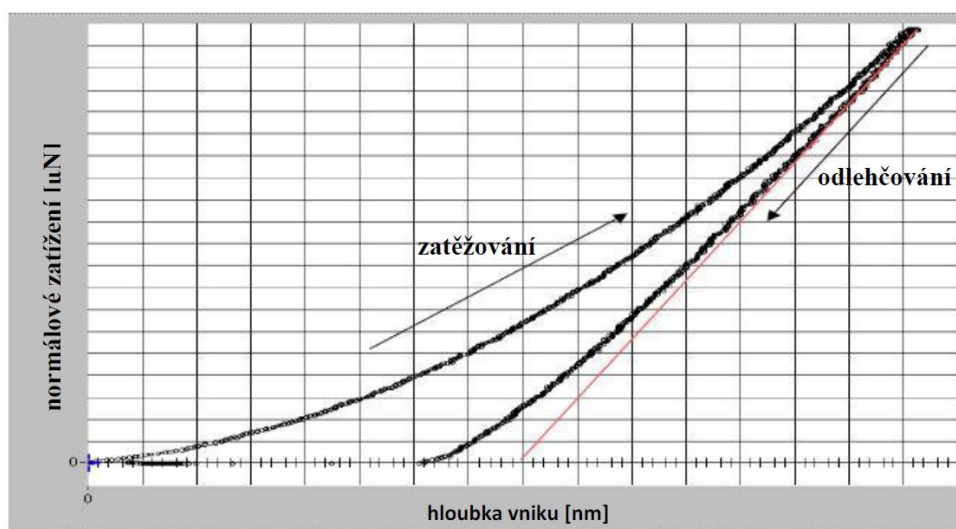
Ve vybraných případech byly vyšetřovány chemické vazby atomů povrchu metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). Metoda využívá fotoefektu. Je založena na měření kinetické energie elektronů, které jsou dopadajícím rentgenovým zářením vyráženy z vnitřních slupek atomového obalu. Vazebné energie elektronů atomů pak udávají informaci o chemických vazbách a složení materiálu. Měření byla provedena na XPS spektrometru EscaProbe P výrobce Omicron Nanotechnology Ltd. Byla použita hliníková anoda s vlnovou délkou rentgenového záření $\lambda = 0,834 \text{ nm}$ (1486,7 eV). Energetická spektra byla měřena s krokem 0,05 eV a chemický posun byl normován na uhlíkový pik C1s 285,0 eV. Vyhodnocení typu chemických vazeb bylo provedeno pomocí databáze NIST.

6.3 Morfologie povrchu

Povrch zkoumaných materiálů byl vyšetřován skenovací elektronovou mikroskopií (Scanning Electron Microscopy – SEM) a mikroskopií atomárních sil (Atomic Force Microscopy – AFM). Pro analýzu byly použity SEM mikroskopy Tescan FERA 3 a JEOL JSM 5410. Mikroskopie atomárních sil byla provedena na zařízení od firmy Bruker, model Dimension Edge. Byl použit pokleповý mód PeakForce Tapping a sonda ScanAsist-Air se symetrickým hrotem o výšce 2,5-8,0 μm a poloměru 2 nm na cantileveru z nitridu křemíku. Byly měřeny dvě varianty skenů o ploše 100×100 μm a 10×10 μm . Rozlišení bylo 1024 a rychlost skenování byla 0,25 Hz pro skeny 100×100 μm a 1 Hz pro skeny 10×10 μm .

6.4 Povrchová tvrdost

Povrchová tvrdost je jednou z užitečných vlastností přímo reflektující mikrostrukturální vývoj implantované oblasti. Pro komplexní hodnocení mikrostrukturálního vývoje dusíkem implantovaných povrchů byla z mechanických vlastností vyšetřována právě tato charakteristika. Povrchová tvrdost byla měřena nanoindentační technikou. Metoda kombinuje indentační princip, tj. vtlačování indentoru do povrchu materiálu, s moderním přístupem záznamu a generování sil piezo členy v relacích umožňujících měření v nanoměřítku. Obecně je měřena závislost působící normálové síly na hloubce vtisku. Základní přístup měření je založen na tzv. indentační křivce, která se skládá ze tří cyklů – fáze zatěžování (rostoucí síla), fáze konstantní síly a fáze odlehčování (snižující se síla). Ve fázi zatěžování roste normálové zatížení indentoru z minimální hodnoty na maximální v nastaveném časovém intervalu. Následuje výdrž na konstantní maximální hodnotě a poté fáze odlehčování. Modelová indentační křivka je na obr. 21. Vyhodnocením průběhů indentačních křivek se stanovují mechanické vlastnosti.



Obr. 21 Modelová indentační křivka.

Měření byla realizována na zařízení Hysitron TI 950 TriboIndenterTM. Byl použit mód postupného zatěžování (Partial Unloading) [121] nebo mód kontinuálního zatěžování (Continuous Measurement of X - CMX) [122]. Indentačními tělisky byly diamantové hroty Berkowichova typu (trojboký jehlan). Pro každý vzorek byla data vyhodnocována z několika indentů, minimálně z matice 3×3 nebo 4×4 se separací mezi každým indentem alespoň 5 μm.

6.5 Korozní vlastnosti

V řadě aplikací jsou titanové materiály vystaveny koroznímu prostředí v podobě roztoku s pohybem volných iontů. Typickým představitelem jsou bioaplikace s agresivním prostředím tělních tekutin. Vzhledem k předpokládané vysoké korozní odolnosti modifikovaných povrchů byly korozní vlastnosti studovány pomocí elektrochemických technik. Byly použity metody

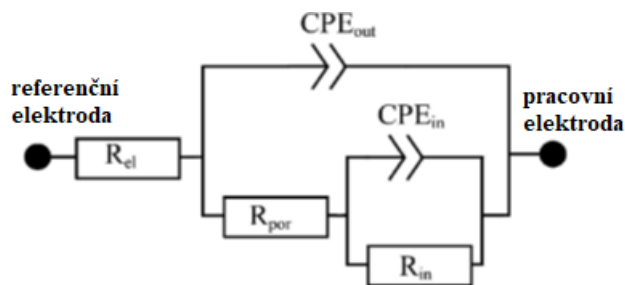
elektrochemická impedanční spektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) a potenciodynamická polarizace.

Metoda EIS využívá buzení systému střídavým signálem (typicky napěťovým) s malou amplitudou, která je nezbytná proto, aby nedošlo k ovlivnění sledovaného systému. Fázové rozhraní kov – elektrolyt lze modelovat pomocí kombinace kondenzátorů a odporů. Tyto prvky reagují, v závislosti na frekvenci, odlišně na střídavý signál. Výsledkem měření je pak impedanční spektrum, které zobrazuje závislost modulu impedance a fázového posunu na frekvenci. Nastavení amplitudy vychází z typu měřeného systému a ze strategie zachování lineární odezvy systému. Optimální nastavení amplitudy představuje varírování mezi minimalizací šumu na pozadí impedanční odezvy (vyšší hodnoty amplitudy) a minimalizací nelineárního průběhu odezvy (nízké hodnoty amplitudy). Naměřené impedanční spektrum, typicky v širokém rozsahu frekvencí, je vyhodnocováno fitováním pomocí modelového elektrického obvodu ekvivalentního k měřenému elektrochemickému systému. Prvkům ekvivalentního obvodu jsou z fitování spektra stanoveny hodnoty a jim příslušný fyzikální význam pro charakterizaci korozního chování. Běžné prvky ekvivalentního obvodu jsou odpor, kapacitance, indukance a prvky s konstantní fází (Constant Phase Element – CPE), které představují kondenzátor s neideálním chováním.

Potenciodynamická polarizační měření charakterizují zejména kinetiku korozního procesu. V průběhu měření dochází k řízené změně potenciálu vzorku, ať už katodickým (záporným), nebo anodickým (kladným) směrem. V průběhu polarizace je zaznamenávána hodnota proudu, respektive proudové hustoty. Výsledkem měření je závislost proudové hustoty na potenciálu elektrody, tzv. potenciodynamická křivka. Měřítkem korozní rychlosti je korozní proudová hustota. Vyhodnocením potenciodynamické křivky lze stanovit polarizační odpor R_p , korozní proudovou hustotu j_{kor} , ze kterých je možné stanovit rychlost koroze. Dále pak potenciodynamická křivka poskytuje základní informace o korozním mechanismu.

Oba typy elektrochemických měření byly provedeny ve standardním tříelektrodevém uspořádání. Pracovní elektrodu tvořily modifikované vzorky. Vedlejší pomocná elektroda byla z korozivzdorné oceli a referenční elektroda byla chloridostříbrná elektroda s 3 mol/l KCl (Saturated Silver Chlorine Electrode – SSCE). Korozní médium představoval fyziologický solný roztok 9 g/l NaCl. Měření byla realizována na potenciostatu Gamry Reference 600 a vyhodnocení bylo provedeno v programu Echem Analyst 6.32. Elektrochemická impedanční spektra byla měřena při střídavém signálu nezatíženého obvodu s amplitudou 10 mV na frekvenčním rozsahu od 60 kHz do 1 mHz. Stabilizace potenciálu nezatíženého obvodu (Open Circuit Potential – OCP) byla 12 hodin. Pro vyhodnocení impedančních spekter byl použit ekvivalentní obvod, který je na obr. 22. Obvod odpovídá dvouvrstevné struktuře pasivní vrstvy povrchu (tj. vnější povrch a vnitřní vrstva), který je standardně užíván pro popis pasivních vrstev na titanu a jeho slitinách a nitridovaných

titanových materiálech [123, 124]. Prvky CPE odpovídají kapacitancím vnějšího povrchu C_{out} a vnitřní vrstvy C_{in} , které reflektují neideální chování korozního systému. Odpor vnitřní vrstvy R_{in} charakterizuje odolnost přenosu náboje vnitřní vrstvy povrchu, odpor vnější vrstvy povrchu R_{out} charakterizuje odolnost pórů na povrchu materiálu a odpor elektrolytu R_{el} charakterizuje elektrolytu. Potenciodynamická měření byla provedena v rozsahu potenciálu $-0,05$ V vůči samovolnému koroznímu potenciálu do 1 V oproti referenční elektrodě. Měření probíhala s krokem 0,001 V/s.



Obr. 22 Ekvivalentní elektrický obvod použitý pro vyhodnocení impedančních spekter [125].

7. Postup experimentálních činností

Modifikace povrchu vybraných titanových materiálů byly provedeny iontovou implantací dusíku. Pro studium vlivů teploty bylo provedeno žíhání po iontové implantaci nebo během iontové implantace. Detaily modifikace povrchových vlastností a přípravy vzorků jsou popsány v této kapitole.

7.1 Příprava vzorků a předúprava povrchu

Materiály a výroba

Pro modifikace byly použity titanové materiály se zřetelem na:

- a) potenciál komerčního využití,
- b) materiálový strukturální typ slitiny (α -, $\alpha+\beta$ - a β -),
- c) novost / trend v metalurgii titanových slitin.

Vybranými materiály byly komerčně čistý titan grade II (reprezentant α -Ti struktury), slitina Ti6Al4V (reprezentant smíšené $\alpha+\beta$ -Ti struktury) a slitina Ti35Nb7Zr5Ta (reprezentant β -Ti struktury). Materiály titan grade II a slitina Ti6Al4V jsou komerčně dostupné a jejich chemické složení uvádí tab. 1. Slitina Ti35Nb7Zr5Ta byla vyrobena metodou obloukového tavení firmou UJP Praha a.s. Vsázku tvořili čisté kovy Ti, Nb, Zr a Ta s typickou čistotou min. 99,9 %. Tavení probíhalo pomocí neodtavné wolframové elektrody v tavící peci Leybold Heraeus L200h v ochranné atmosféře helia v měděném vodou chlazeném kelímku. Byly vytvořeny slitky ve tvaru lodiček o přibližných rozměrech (125 × 30 × 12) mm. Přetavení bylo šestinásobné. Mezi každým tavením byla lodička otočena o 180° a převrácena dnem vzhůru, aby se zajistila lepší chemická

homogenita. Po tavení byly slitky homogenizačně žháný ve vakuové peci (1000 °C / 6 h). Po obrobení následovalo kování za tepla (ohřev 1150 °C) na kruhový průměr (cca 15-16 mm). Dále bylo provedeno žhání 850 °C / 0,5 h s následným zchlazením do vody a obrobení na finální tvar.

Tab. 1 Chemické složení použitých komerčně dostupných titanových materiálů

Titan grade II		Chemické složení [hm. %]							Mechanické vlastnosti			
	<i>C</i>	<i>V</i>	<i>Al</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>Fe</i>		A [%]	R _m [MPa]	R _e [MPa]	Z [%]
Min.												
Max.	0,010	-	-	0,110	0,010	0,001	0,070		26	502	392	56

Slitina Ti6Al4V		Chemické složení [hm. %]							Mechanické vlastnosti			
	<i>C</i>	<i>V</i>	<i>Al</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>Fe</i>		A [%]	R _m [MPa]	R _e [MPa]	Z [%]
Min.		3,50	5,50						10	931	862	25
Max.	0,10	4,50	6,75	0,20	0,05	0,0125	0,30					

Z uvedených materiálů byly vyrobeny vzorky ve tvaru kotoučů s různými průměry (10, 14 a 20) mm a s různými tloušťkami (3, 5 a 6) mm. Pro výzkum teplotních vlivů během iontové implantace byly použity pouze vzorky o průměru 14 mm a tloušťky 5 mm opatřené vnitřním závitem M3 pro bezpečné upínání při zvýšených teplotách. Důvodem nejednotnosti geometrických parametrů vzorků byly upřesňující se požadavky v průběhu výzkumu, měnící se nároky na množství vzorků na manipulátoru (množství vzorků na jedno založení do komory) a nároky na geometrické parametry vzorků plynoucí z technologických možností metod charakterizace vlastností. Geometrické parametry vzorků v uvedených relacích nemají dopad na vyšetřované vlastnosti modifikovaných materiálů. Výroba vzorků probíhala dělením tyčových polotovárů. Bylo použito buď obrábění a dělení na obráběcím stroji (vzorky s vnitřním závitem), řezání na metalografické pile, nebo elektroerozivní drátové řezání. Drsnost povrchu Ra se pohybovala mezi 1,6 μm až 3,8 μm v závislosti na použité metodě dělení.

Leštění a předúprava povrchu

Vzorky byly broušeny a leštěny pod vodou klasickým způsobem „mechanickým leštěním“ na metalografických leštičkách typu Voenix beta od firmy Buehler. Broušení bylo prováděno SiC brusnými papíry se zrnitostí do P600. Leštění probíhalo v několika krocích, nejprve pomocí SiC brusných papírů se zrnitostí do P4000 a poté na podložce ChemoMet leštivem Bindzil s maximální velikostí částic 12 nm po dobu přibližně 6 hodin nebo pomocí diamantových suspenzí. Výsledná

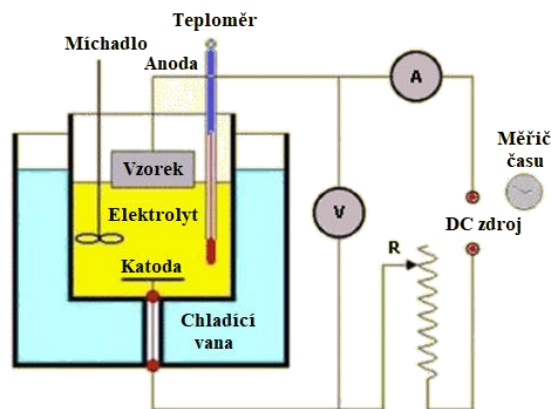
drsnost Ra se pohybovala v rozmezí 12,8 – 6,7 nm. Vzorky byly vyleštěny podle kvalitativního vizuálního hodnocení do zrcadlového lesku.

Při studiu mechanismů působících modifikaci vlastností urychlenými dusíkovými ionty je nezbytné znát detailně výchozí stav materiálů substrátů. Dusíkové ionty krom jiných efektů působí deformaci mřížky, čímž vyvolávají napjatost, která je jedním z mechanismů modifikovaných vlastností. Potenciální ovlivnění povrchu (vnese ní pnutí) po leštění je nezbytné charakterizovat a omezit. Výchozí stav po „mechanickém leštění“ byl z těchto důvodů detailně vyšetřován metodou XRD. Jak plyne z dílčích výsledků prezentovaných v kapitole 8.2.1, mechanické leštění vnáší do povrchu pnutí, které působí rozšíření difrakčních píků. Takto ovlivněný povrch komplikuje / znemožňuje relevantní výzkum vlivu vnitřního pnutí vyvolaného implantací dusíku (intersticiálně umístěný dusík) a jeho vývoj při studiu teplotních efektů. Z tohoto důvodu byly provedeny alternativní způsoby předúpravy povrchu před modifikací povrchových vlastností iontovou implantací [126, 127]. Byly navrženy a provedeny následující předúpravy:

- A) žihání na odstranění vnitřního pnutí,
- B) elektrolytické leptání,
- C) chemické leptání,
- D) iontové leptání.

Žihání na odstranění vnitřního pnutí bylo provedeno in situ v XRD difraktometru na materiálu s α -Ti strukturou. Měření bylo uskutečněno pro teploty (300, 400 a 500) °C v závislosti na čase žihání. Výsledky prezentované v kapitole 8.2.1 dokládají snižující se trend vnitřního pnutí s teplotou, avšak současně se zvětšováním velikosti krystalitů [126]. Tyto výsledky vedly k závěru, že zvětšování velikosti krystalitů je nevyhovující a experimenty tohoto typu byly ukončeny.

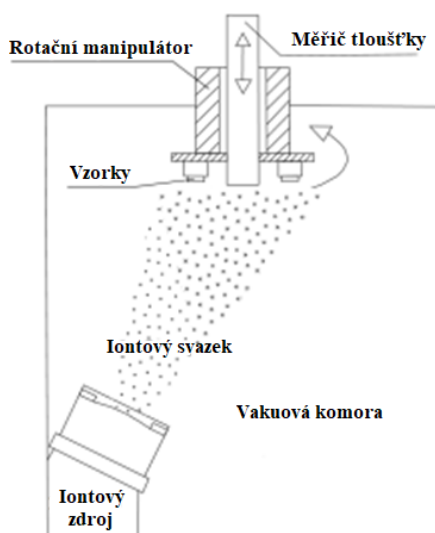
Elektrolytické leptání bylo provedeno pomocí elektrolytické leštičky LectroPol-5 od firmy Struers. Schéma uspořádání procesu leptání, ve kterém vzorky tvořily anodu, je znázorněno na obr. 23. Napětí na elektrodách bylo 30 V a protékající proud se pohyboval do 3 A. Elektrolyt tvořil roztok metanolu, ethylenglykolmonobutyletheru a kyseliny chloristé. Leptání probíhalo při teplotě -20° a doba expozice byla 40 s. Tloušťka odleptané vrstvy se pohybovala mezi 5 až 10 μm v závislosti na typu titanové slitiny.



Obr. 23 Schéma uspořádání procesu pro elektrolytickou předúpravu vzorků.

Chemické leptání probíhalo při pokojové teplotě v tzv. Krollově činidle, tj. roztoku tvořeného destilovanou vodou, kyselinou dusičnou a kyselinou fluorovodíkovou. Leptání probíhalo po dobu 40 min [127]. Silná odolnost titanové slitiny s beta strukturou vyžadovala zvýšení času expozice na 100 min [128]. Tloušťka odleptané vrstvy byla přibližně 5 μm pro α -Ti strukturu a 7 μm pro β -Ti strukturu.

Iontové leptání bylo provedeno ve vakuové komoře vybavené Kaufmanovým iontovým zdrojem s řídicím modulem MPS-3000FC IONTECH, INC. Odprašování bylo realizováno bombardováním povrchu argonovými ionty pod úhlem 45°. Ionty byly urychleny na energii 700 eV. Rychlost odprašování, resp. tloušťka odprašované vrstvy, byla měřena pomocí křemenného krystalu se zpracováním výstupního signálu kontrolerem MDC-360 MAXTEK, INC. Maximální tloušťka odebrané vrstvy byla 7 μm . Experimentální uspořádání procesu je na obr. 24.



Obr. 24 Schéma uspořádání iontového odprašování povrchu vzorků.

Po vyhodnocení sledovaných parametrů (vnitřní pnutí, morfologie povrchu, technologická a časová náročnost, viz kapitola 9.2 odstavec Dopad předúpravy povrchu na výchozí stav vzorků)

předupravených povrchů byly pro další experimenty vzorky určené pro analýzy struktury předupraveny pomocí elektrolytického leptání.

Oplach a odmašťování

Vyleštěné a předupravené vzorky byly před modifikací iontovým svazkem čištěny a odmašťovány v ultrazvukové čističce Elmasonic S 30 H. Základní čištění bylo provedeno v acetonu po dobu 30 min. Finální čištění bylo provedeno v izopropylalkoholu rovněž po dobu 30 min. Po každé fázi čištění následoval oplach v izopropylalkoholu a ofuk dusíkem.

7.2 Modifikace povrchových vlastností

Modifikace povrchových vlastností vybraných titanových materiálů byly provedeny iontovou implantací dusíku. Vzorky byly rozděleny do skupin A, AB a B dle materiálového strukturního typu, který představovaly ($A = \alpha\text{-Ti}$, $AB = \alpha+\beta\text{-Ti}$ a $B = \beta\text{-Ti}$). Strategie postupu povrchových modifikací vzorků se během výzkumu rozvíjela, reflektuje stanovené výzkumné zájmy a lze ji shrnout do čtyř směrů.

1. Vliv tenké kontaminující vrstvy na hloubkovou distribuci
2. Iontová implantace při nízké teplotě
3. Dodatečné (poimplantační) žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě
4. Iontová implantace při zvýšené teplotě

Základní podmínky iontové implantace, dob žíhání a teplot bylo voleno takovým způsobem, aby bylo možné zkoumat vlivy fluence a tepelného zpracování na strukturní změny a aplikační vlastnosti.

Vliv tenké kontaminující vrstvy na hloubkovou distribuci implantovaných iontů byl zkoumán simulovaným přístupem, tj. nanesením tenké vrstvy uhlíku o definované tloušťce a složení. Vzorky byly ze slitiny Ti6Al4V. Experimenty tohoto druhu se skládaly ze dvou kroků.

I. Vytvoření tenké uhlíkové vrstvy.

II. Iontová implantace.

Tenká vrstva uhlíku byla vytvořena vakuovým napařováním pomocí elektronového paprsku. Vzorky pokryté uhlíkovou vrstvou o tloušťkách (0, 20 a 40) nm byly implantovány dusíkovými ionty s fluencí $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ionty dopadaly v kolmém směru vůči povrchu. Velikost fluence a iontového proudu byla volena s ohledem na měřitelný koncentrační profil, u kterého se minoritním způsobem projevují sekundární procesy na jeho deformaci (rozprašování povrchu, radiací stimulovaná difúze příměsí, vliv tepelného ovlivnění deponováním výkonu svazku, kontaminace ze zbytkové atmosféry a olejových par). Urychlovací napětí bylo 90 kV a hustota iontového proudu se

pohybovala okolo $2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Při iontové implantaci bylo kontrolováno složení zbytkové atmosféry a bylo použito vymrazování separátoru olejových par.

Zaměření části výzkumu na kontaminující vrstvu uhlíku je motivováno zejména olejovým typem čerpacího systému, který může představovat významný zdroj uhlíkové kontaminace. Navržený experimentální přístup je modelový případ demonstrující vliv kontaminace povrchu na hloubkovou distribuci implantované příměsi.

Iontové implantace při nízké teplotě probíhaly v kolmém uspořádání vůči povrchu vzorků dle schématu na obr. 15. Implantace byly provedeny s různými fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(5 \cdot 10^{16} - 1,1 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^{-2}$. Urychlovací napětí bylo pro všechny experimenty konstantní 90 kV. Hustota iontového proudu byla udržována na nízké hodnotě do $1,5 \mu\text{Acm}^{-2}$ z důvodu zahřívání vzorků. Iontový proud byl v případě potřeby redukován tak, aby teplota vzorků nepřesahovala $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota byla měřena termočlánkem. Vzorky byly na rotační manipulátor přichyceny lepením pomocí vodivých uhlíkových terčů v různém množství (max. 40 vzorků). Základní tlak byl $7 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ a pracovní tlak se pohyboval v rozmezí $(1 - 6) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. S ohledem na minimalizaci kontaminace zbytkové atmosféry olejovými parami z čerpacího systému bylo prováděno vymrazování separátoru tekutým dusíkem.

Dodatečné žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě bylo realizováno ve vakuové komoře při tlaku $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Žíhání bylo provedeno u vybraných vzorků materiálového strukturního typu α -Ti při vybraných teplotách v rozmezí $(300-600) \text{ }^\circ\text{C}$. Doba žíhání odpovídala době implantace dusíkových iontů pro konkrétní hodnotu fluence. Uvedené hodnoty teplot byly zvoleny po provedené rešerši s ohledem na výzkum vlivu vnitřního pnutí, migraci dusíkových atomů a stabilitu TiN fáze.

Iontové implantace při zvýšené teplotě byly prováděny při stejném nastavení parametrů jako implantace při nízké teplotě. Tento předpoklad je velmi důležitý proto, aby byla zachována zejména stejná doba implantace. Z pohledu výzkumu teplotních vlivů je zásadní, aby doby iontové implantace při nízké teplotě, implantace při zvýšené teplotě a dodatečného žíhání implantovaných vzorků byly stejné pro jednotlivé aplikované fluence. Teploty, při kterých iontové implantace při zvýšené teplotě probíhaly, byly shodné s teplotami poimplantačního žíhání, tj. v rozmezí $(300 - 600) \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky materiálového strukturního typu α -Ti a $\alpha+\beta$ -Ti byly implantovány s vybranými fluencemi v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Pro experimenty byl použit nově vyvinutý vyhřívaný rotační stolek vzorků (obr. 13), na který byly vzorky přišroubovány. Pro bezpečné upnutí byly vzorky opatřeny na spodní straně vnitřním závitem.

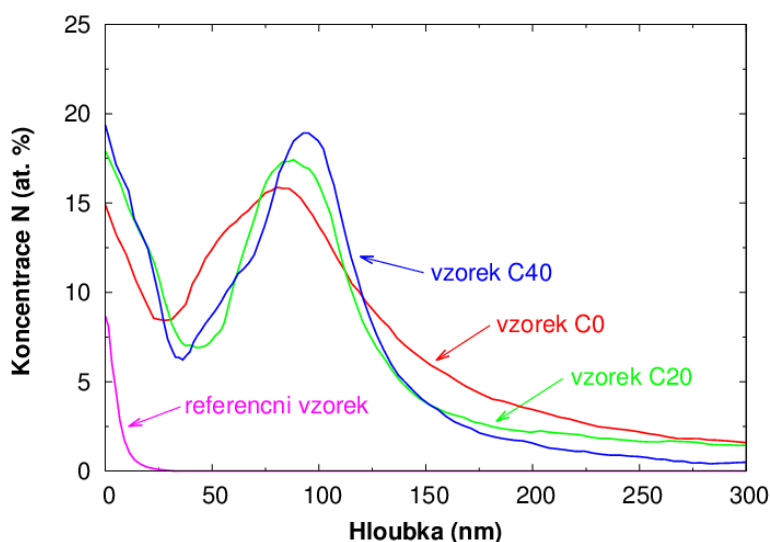
8. Výsledky

U vybraných titanových materiálů modifikovaných iontovou implantací dusíku byly analyzovány vybrané vlastnosti metodami a postupy, které shrnuje kapitola 6. Získané výsledky jsou prezentovány v této kapitole, jejíž základní členění je podle vyšetřované vlastnosti.

8.1 Hloubková distribuce implantované příměsi

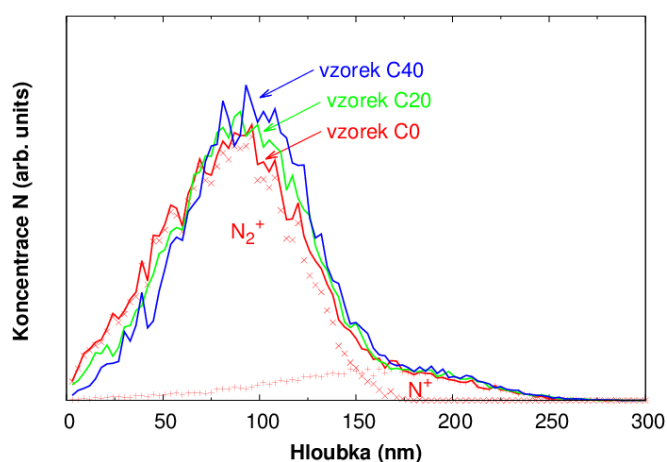
8.1.1 Vliv tenké kontaminační vrstvy uhlíku na hloubkovou distribuci dusíku

Experimentální koncentrační profily dusíku, u kterých byl studován vliv tloušťky uhlíkové vrstvy experimentálně simulující kontaminaci, byly měřeny metodou GD-OES. Obr. 25 porovnává koncentrační profily změřené na dusíkem implantovaných vzorcích ze slitiny Ti6Al4V bez uhlíkové vrstvy (vzorek C0) a s uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a 40 nm (vzorek C40). Aplikovaná fluence dusíkových iontů $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ byla shodná pro všechny uvažované typy vzorků. Koncentrační profily mají typický tvar implantačního profilu Gaussovského typu s maximem koncentrace dusíku v hloubkách pod 100 nm. Z porovnání na obr. 25 je zřejmý posun maxim směrem k menším hloubkám se snižující se tloušťkou uhlíkové vrstvy. Se snižující se tloušťkou uhlíkové vrstvy se projevuje také snižující se maximální koncentrace a mírné rozšiřování profilu. Maximální koncentrace dusíku u vzorku C40 dosahuje přibližně 18,9 at. % v hloubce přibližně 92 nm, u vzorku C20 přibližně 17,4 at. % v hloubce přibližně 88 nm a u vzorku C0 je maximální koncentrace dusíku přibližně 15,8 at. % v hloubce přibližně 80 nm. Je patrná zvýšená koncentrace dusíku při povrchu v mělkých hloubkách přibližně do 40 nm. Toto pozorování je projev adsorpce dusíku z atmosféry, jak plyne z koncentračního profilu měřeného na referenčním dusíkem neimplantovaném vzorku.



Obr. 25 Koncentrační profily dusíku změřené metodou GD-OES. Vzorky ze slitiny Ti6Al4V implantovány s fluencí $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bez uhlíkové vrstvy (vzorek C0) a s uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a o tloušťce 40 nm (vzorek C40) [129].

Numerické simulace koncentračních profilů byly provedeny za účelem studia a objasnění pozorovaných změn experimentálních koncentračních profilů způsobených uhlíkovou vrstvou (viz obr. 25). Simulace byly provedeny v programu SRIM 2013 pro uvažované typy vzorků reprezentované materiálem Ti6Al4V bez vrstvy uhlíku a s vrstvou uhlíku o tloušťkách 20 nm a 40 nm. Simulační výpočty zahrnují reálné složení iontového svazku z molekulárních iontů dusíku N_2^+ a atomárních iontů dusíku N^+ v poměru 3:1 [112]. Oba druhy iontů jsou urychleny na stejnou energii 90 keV. U molekulárních iontů se předpokládá, že se po dopadu na povrch rozdělí na dva atomární ionty, mezi které se rovnoměrně rozdělí energie původního molekulárního iontu. Na základě této úvahy byly v simulačních výpočtech uvažovány dusíkové ionty s energií 45 keV a 90 keV v poměru 6:1. Nominální počet iontů v simulaci byl 100 000. Výsledky provedených simulací jsou shrnuty na obr. 26. Je zřejmé, že simulace potvrzují trend pozorovaný u experimentálních koncentračních profilů. Simulované profily rovněž indikují pokles maximální hodnoty koncentrace dusíku a posun max k nižším hloubkám se snižující se tloušťkou kontaminační uhlíkové vrstvy. Simulací stanovený dosah pro vzorek C0 činil 80 nm, pro vzorek C20 činil 85 nm a pro vzorek C40 činil 90 nm, což je ve velmi dobré shodě s experimentálními daty.



Obr. 26 Koncentrační profily dusíku stanovené simulací v programu SRIM 2013. Simulace provedeny pro materiál Ti6Al4V bez pokrytí uhlíkovou vrstvou (vzorek C0) a s pokrytím uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a o tloušťce 40 nm (vzorek C40) [129].

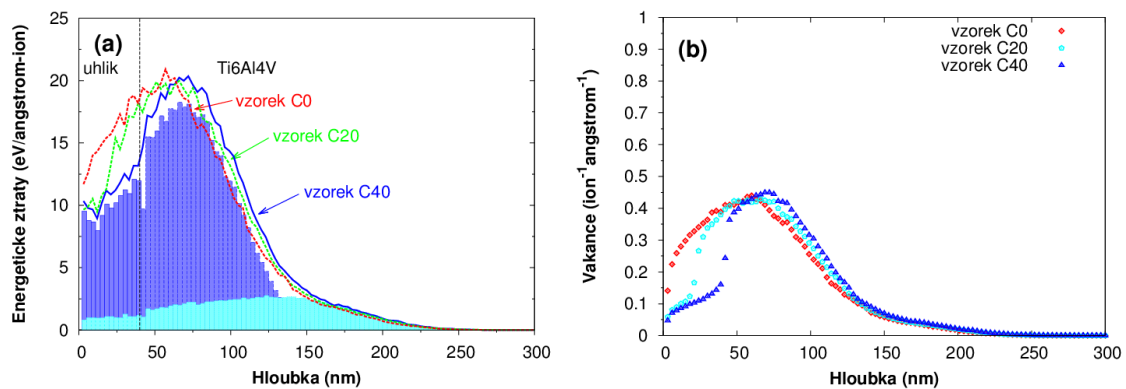
Pro vysvětlení pozorovaného chování byly provedeny simulační výpočty implantace urychlených dusíkových iontů s energií 45 keV a 90 keV do substrátů z Ti6Al4V, titanu, uhlíku a amorfního uhlíku. Rozptyl ΔR_p (popř. σ_p) a promítnutý dosah R_p stanovené simulačními výpočty pro uvedené materiály jsou v tab. 2. Prezentovaná data ukazují, že dosah iontů se zvyšuje se snižující se atomovou hustotou materiálu a atomovou hmotností.

Tab. 2 Rozptyl (σ_p) a promítnutý dosah (R_p) implantovaných dusíkových iontů do vybraných materiálů počítaných programem SRIM 2013 [129].

Materiál	Hustota		45 keV N ionty		90 keV N ionty	
	(g/cm ³)	(atom/cm ³)	R_p (nm)	σ_p (nm)	R_p (nm)	σ_p (nm)
Ti6Al4V	4,47	$5,87 \cdot 10^{22}$	77	41	145	61

Titan	4,52	$5,68 \cdot 10^{22}$	78	42	146	63
Uhlík	2,25	$1,13 \cdot 10^{23}$	88	21	164	31
Amorfni uhlík	1,81	$9,02 \cdot 10^{22}$	111	28	205	38

Na obr. 27a je znázorněna hloubková distribuce energetických ztrát dusíkových iontů implantovaných do uvažovaných typů vzorků C0, C20 a C40. Pro vzorek C40 je oblast tvořená uhlíkovou vrstvou oddělena černou čárkovanou čarou od Ti6Al4V matrice a histogram znázorňující detailní distribuci energetických ztrát je vynesena pro vzorek C40. Energetické ztráty v uhlíkové vrstvě jsou přibližně na úrovni 2/3 energetických ztrát v Ti6Al4V. Nízké ztráty energie iontů v uhlíkové vrstvě se projevují také na hloubkové distribuci vakancí, která je vynesena na obr. 27 b. Uhlíková vrstva na povrchu vede k silně nerovnoměrnému rozložení vakancí a skokovému nárůstu jejich koncentrace na rozhraní.



Obr. 27 (a) Distribuce energetických ztrát implantovaných iontů a (b) distribuce vakancí stanovené simulačním programem SRIM 2013 pro slitinu Ti6Al4V bez uhlíkové vrstvy (vzorek C0) a s uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a o tloušťce 40 nm (vzorek C40) [129].

Byl navržen **matematický model** postihující vliv kontaminační vrstvy na pozorované změny koncentračního profilu implantované příměsi vycházející z Gaussova normálního rozdělení ze vztahu (22). Z prezentovaných výsledků experimentů a simulací je patrné, že ionty procházející kontaminační vrstvou ztrácí část své energie, což se jeví jako hnací síla pozorované deformace koncentračního profilu. Kolize iontů s kontaminujícími atomy má náhodný charakter. Ionty mají po průletu vrstvou energii nižší o individuální energetickou ztrátu odpovídající množství a typu srážek, které daný iont postihnou. Ionty, které prolétnou kontaminační vrstvou, vstupují do metalického substrátu s energií z intervalu od E_{min} do E_{max} , kde $E_{min} = 0$ eV a E_{max} je nominální energie, na kterou jsou ionty urychleny. Rozptyl σ_p a promítnutý dosah R_p jsou potom funkcí energie iontů

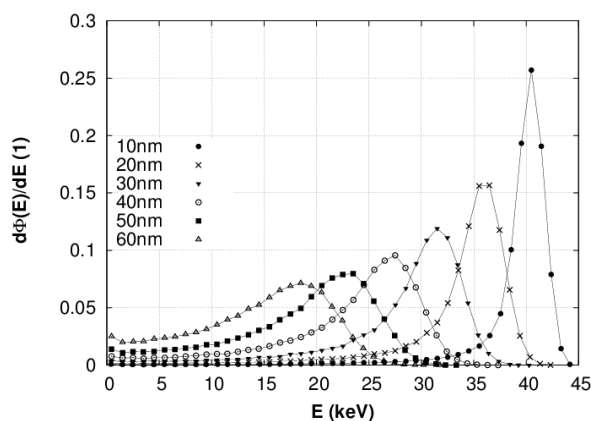
$$\sigma_p = \sigma_p(E), \quad (49)$$

$$R_p = R_p(E). \quad (50)$$

Pro případ kontinuální změny energie iontů od 0 do E_{max} lze vztah (22) přepsat do tvaru

$$N(x) = \int_0^{E_{max}} \frac{\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} dE}{\sigma_P(E)\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-R_P(E))^2}{2\sigma_P^2(E)}\right], \quad (51)$$

kde $\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E}$ vyjadřuje energetickou hustotu fluence implantovaných iontů, které jsou implantovány s energií $E \in \langle 0; E_{max} \rangle$ do substrátu po průchodu kontaminační vrstvou [129]. Distribuce energie 45 keV iontů za uhlíkovou vrstvou o tloušťce (10, 20, 30, 40, 50 a 60) nm je znázorněna na obr. 28.



Obr. 28 Distribuce energie iontů za uhlíkovou vrstvou o tloušťkách v rozsahu (10 – 60) nm simulovaná pro 45 keV frakci iontů iontového svazku. [129].

Je vidět, že maximum fluence implantovaných iontů se posouvá k nižším hodnotám energie se zvětšující se tloušťkou vrstvy. Distribuce energie 90 keV iontů vykazuje obdobný trend jako v případě 45 keV iontů. Vzhledem k úzkému intervalu energie iontů použitých v experimentu, byly pro vyjádření σ_p a R_p použity aproximační lineární vztahy

$$\sigma_p(E_S) = k_{\sigma_p} E_S, \quad (52)$$

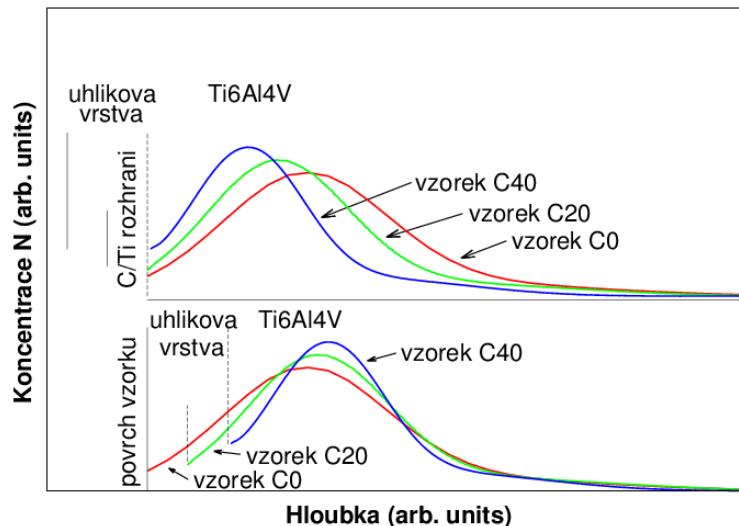
$$R_p(E_S) = k_{R_p} E_S, \quad (53)$$

kde E_S je střední hodnota energie iontů za uhlíkovou vrstvou, k_{σ_p} a k_{R_p} jsou koeficienty úměrnosti a σ_p a R_p jsou použity ze simulace SRIM 2013 (tab. 2). $\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E}$ bylo rovněž stanoveno na základě dat ze simulace v programu SRIM 2013. Koncentrační profil $c(x)$ v at. % z distribuce implantovaných dusíkových iontů byl stanoven dle

$$c(x) = \frac{N(x)}{\rho + N(x)} 100, \quad (54)$$

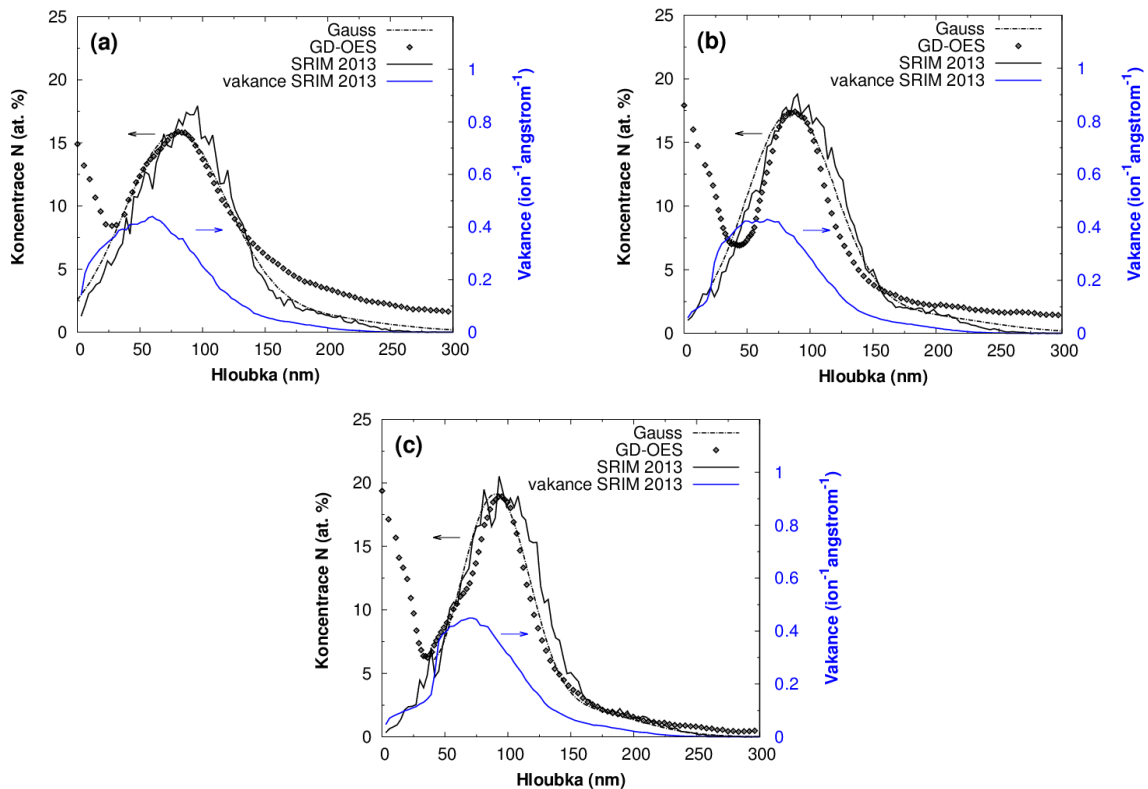
kde hustota ρ je počet atomů titanové matrice v objemové jednotce. Obr. 29 znázorňuje vývoj koncentračních profilů počítaných podle uvedené modifikované Gaussovy formule [129] s měnící se tloušťkou uhlíkové vrstvy. V horní části obr. 29 je znázorněno porovnání profilů ve vztahu k C/Ti rozhraní a v dolní části obrázku ve vztahu k povrchu vzorků pokrytých C vrstvou. Profily vynesené v uspořádání vůči povrchu vzorků (dolní část obr. 29) reprezentují stav, kterého se dosáhne experimentálním měřením, tj. typicky od povrchu vzorků. Výsledky ukazují posun maxima

dusíkové koncentrace směrem k povrchu se zvyšující se tloušťkou uhlíkové vrstvy, stejně jako pokles maximální koncentrace s tloušťkou uhlíkové vrstvy. To je zcela v souladu s experimentálním pozorováním a numerickými simulacemi. Porovnání koncentračních profilů vůči C/Ti rozhraní (horní část obr. 29) však umožňuje pozorovat faktický růst maximální hodnoty dusíkové koncentrace a posun její polohy směrem k C/Ti rozhraní se zvyšující se tloušťkou uhlíkové vrstvy. Z výsledků plyne, že tenká vrstva uhlíku na povrchu má evidentně dopad na snižující se dosah dusíkových iontů v titanovém substrátu.



Obr. 29 Vývoj hloubkové distribuce dusíkových iontů v závislosti na tloušťce uhlíkové vrstvy 0 nm, 20 nm a 40 nm (vzorky C0, C20 a C40) počítané podle upraveného modelu Gaussova rozdělení. Křivky v horní části grafu jsou zarovnané vůči C/Ti rozhraní a křivky ve spodní části grafu jsou zarovnané vůči povrchu vzorků.

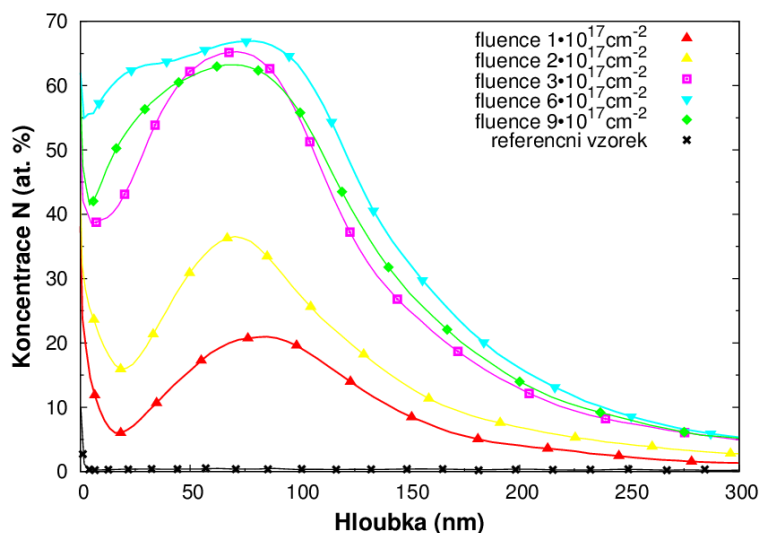
Na obr. 30 je finální porovnání koncentračních profilů implantovaného dusíku měřených experimentálně metodou GD-OES, počítaných pomocí modifikované Gaussovy formule a numerickou simulací v programu SRIM 2013 pro jednotlivé studované případy, tj. vzorek bez uhlíkové vrstvy a vzorky s uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 a 40 nm. Je zde vidět dobrá shoda počítaných teoretických profilů s experimentem pro všechny studované případy. Nicméně je patrná drobná deformace experimentálních koncentračních profilů dusíku směrem do oblasti s maximální koncentrací vakancí, tj. směrem k povrchu. Pozorovaný jev se projevuje nejvíce u vzorku, který nebyl pokrytý uhlíkovou vrstvou. To je v souladu s předpokládanou distribucí vakancí (obr. 27b), která je nerovnoměrná a má majoritní zastoupení v titanovém substrátu. Dopady těchto poruch na redistribuci implantovaného dusíku prostřednictvím radiací urychlené difúze po vakancích indikují výsledky na obr. 30.



Obr. 30 Porovnání hloubkových profilů dusíku měřených metodou GD-OES, počítaných upravenou Gaussovou formulí a simulačním programem SRIM 2013 (a) pro vzorky bez pokrytí uhlíkovou vrstvou, (b) pro vzorky pokryté uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm a (c) pro vzorky pokryté uhlíkovou vrstvou o tloušťce 40 nm. Porovnání obsahuje odpovídající hloubkový profil vakancí stanovený simulačním programem SRIM 2013 [129].

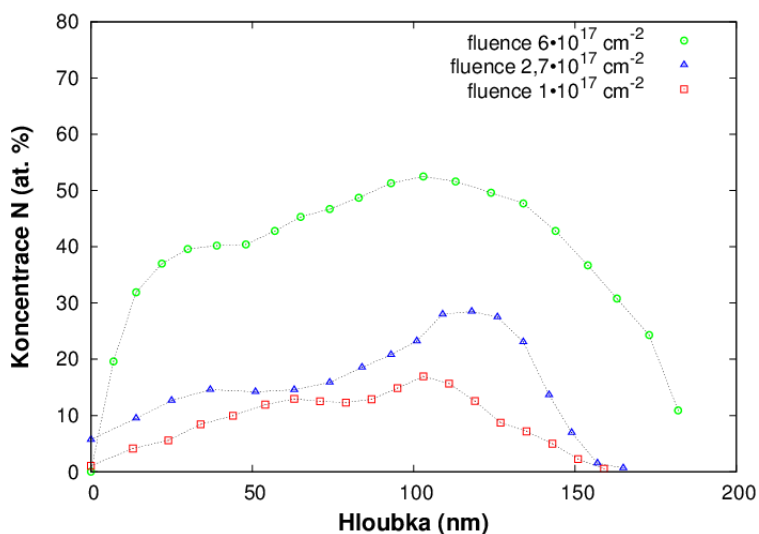
8.1.2 Iontová implantace při nízké teplotě

Hloubková distribuce dusíku byla u vzorků skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) měřena metodou GD-OES. Koncentrační profily dusíku pro vzorky implantované s fluencemi v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ jsou znázorněny na obr. 31. Je evidentní postupné zvyšování koncentrace se zvyšující se fluencí dusíkových iontů, zatímco polohy maximálních koncentrací zůstávají přibližně zachovány. Z výsledků je zřejmá nejvyšší dosažitelná mez koncentrace dusíku iontovou implantací pohybující se nad 65 at. %. Se zvyšováním fluence nedochází k dalšímu nárůstu koncentrace. Maximální změřená koncentrace byla pro fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 20 at. % ve hloubce přibližně 82 nm, pro fluenci $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 36 at. % ve hloubce přibližně 74 nm, pro fluenci $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 65 at. % ve hloubce přibližně 75 nm, pro fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 67 at. % ve hloubce přibližně 79 nm a pro fluenci $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 63 at. % ve hloubce přibližně 77 nm.



Obr. 31 Koncentrační profily dusíku měřené metodou GD-OES na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [117].

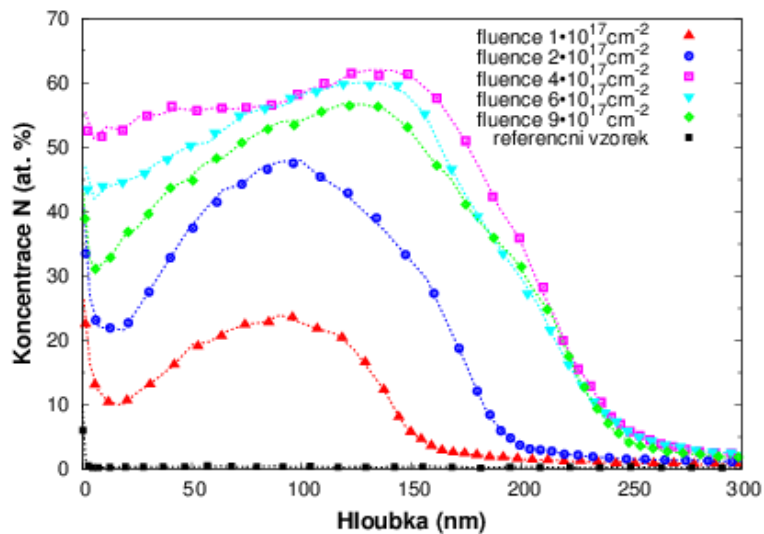
Hloubková distribuce dusíku **vzorků skupiny AB** (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) byla měřena metodou RBS. Výsledné koncentrační profily dusíkem implantovaných vzorků jsou znázorněny na obr. 32. Maximální koncentrace dusíku byly zjištěny přibližně 52 at. % ve hloubce přibližně 102 nm pro fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 28 at. % ve hloubce přibližně 123 nm pro fluenci $2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a 14 at. % ve hloubce přibližně 102 nm pro fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.



Obr. 32 Koncentrační profily měřené metodou RBS na vzorcích skupiny AB (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [121].

Hloubková distribuce dusíku **vzorků skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) byla měřena metodou GD-OES. Výsledné koncentrační profily na obr. 33 ukazují, že maximální koncentrace dusíku se zvyšuje s fluencí. Při dosažení vyšších fluencí než mezní fluence ($4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) byl zaznamenán měřitelný pokles koncentrace. Maximální změřená koncentrace byla pro fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 22 at. % ve hloubce přibližně 87 nm, pro fluenci $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 47 at. % ve hloubce přibližně 87 nm, pro fluenci $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 62 at. % ve hloubce přibližně 127

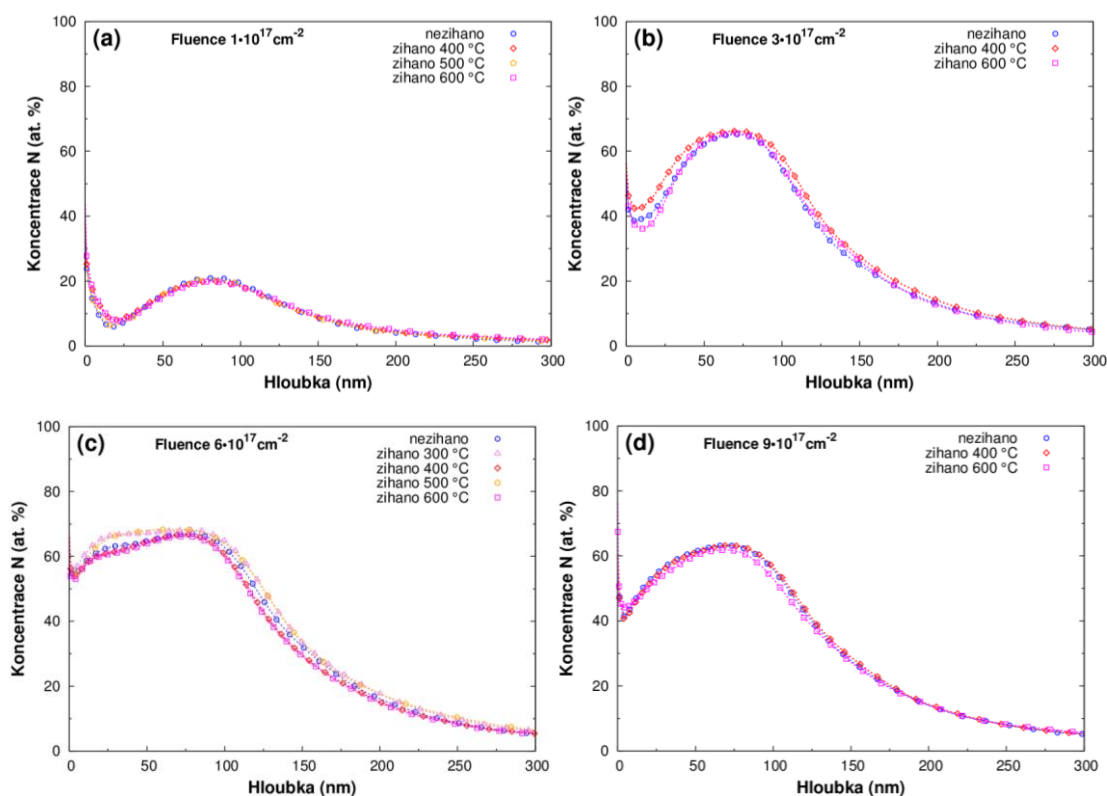
nm, pro fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 60 at. % ve hloubce přibližně 128 nm a pro fluenci $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ přibližně 56 at. % ve hloubce přibližně 125 nm.



Obr. 33 Koncentrační profily měřené metodou GD-OES na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [125].

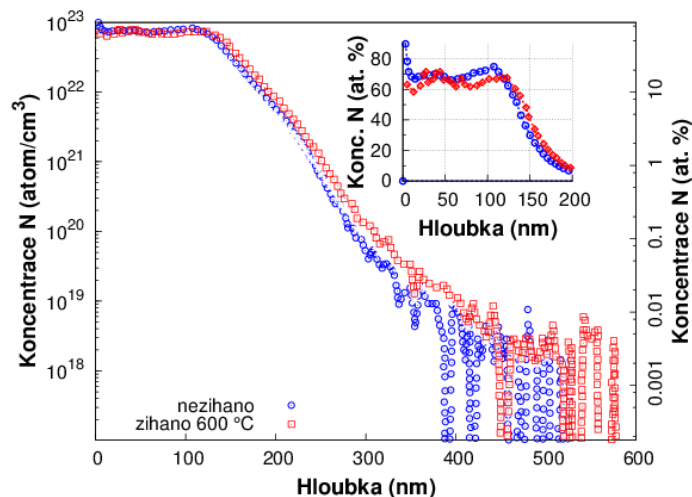
8.1.3 Dodatečné žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě

Dodatečné žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě bylo provedeno pro materiálový strukturní typ α -Ti (skupina vzorků A). Hloubkové koncentrační profily dusíku vzorků implantovaných s fluencemi $(1, 3, 6 \text{ a } 9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ žíháných při teplotách $(300, 400, 500 \text{ a } 600) \text{ }^\circ\text{C}$ jsou vzájemně porovnány vždy pro různé teploty a stejnou fluenci na kombinovaném obr. 34. Koncentrační profily byly měřeny metodou GD-OES. Pozorovatelné rozdíly jsou na úrovni detekční schopnosti použité metody a neprokazují migraci dusíku v důsledku poimplantačního žíhání.



Obr. 34 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou GD-OES na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencí (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (d) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných.

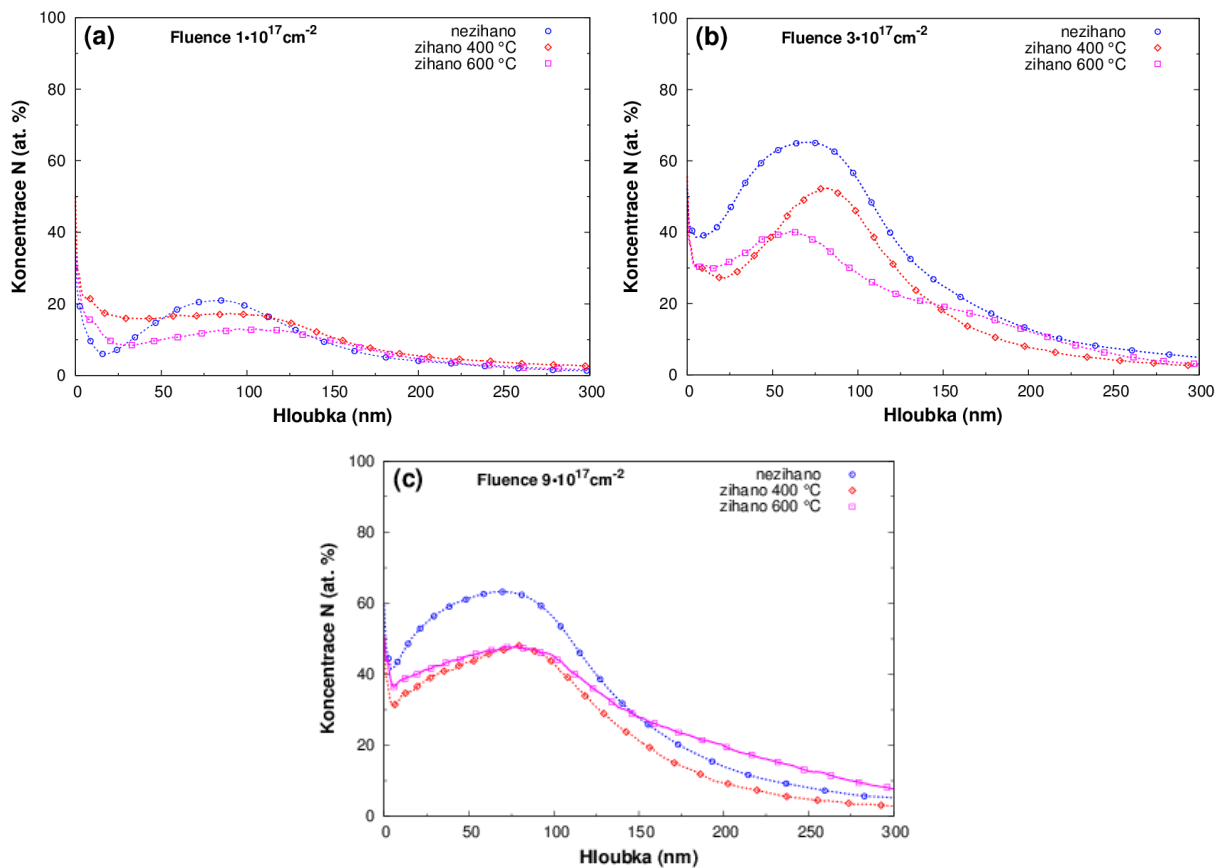
Hloubková distribuce dusíku skupiny vzorků A implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných byla analyzována metodou SIMS. Porovnání koncentračních profilů implantovaného vzorku bez žíhání a poimplantačně žíhného při 600 °C je na obr. 35. Koncentrační profily nepotvrzují masivní migraci dusíkových iontů stejně jako u nižších fluencí na obr. 34.



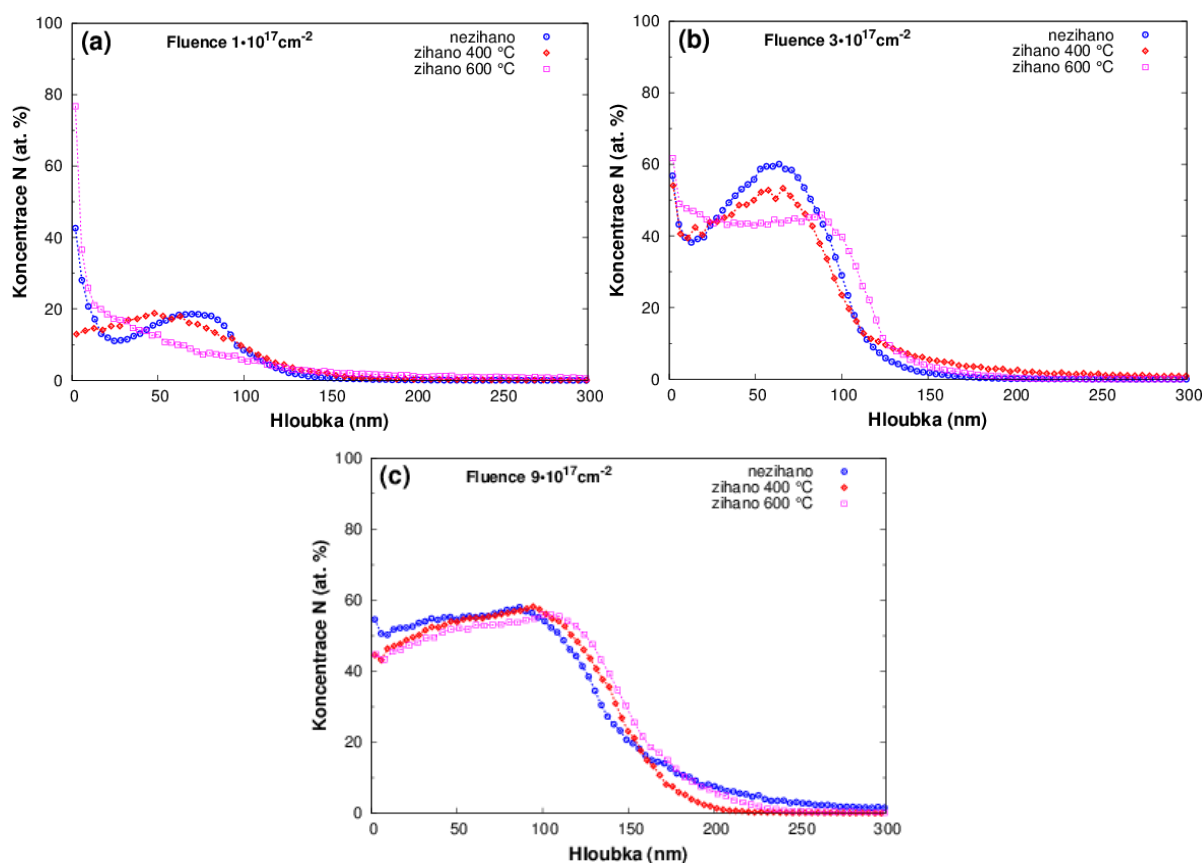
Obr. 35 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou SIMS na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných při 600 °C [122].

8.1.4 Iontová implantace při zvýšené teplotě

Hloubková distribuce dusíku u vzorků skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) byla měřena metodou GD-OES a u vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) metodou SIMS. Obě skupiny vzorků byly implantovány s fluencemi $(1, 3 \text{ a } 9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při zvýšené teplotě 400 °C a 600 °C. Hloubkové koncentrační profily dusíku vzorků skupiny A jsou porovnány pro různé teploty a stejnou fluenci na kombinovaném obr. 36 a koncentrační profily dusíku vzorků skupiny B jsou porovnány na obr. 37. Prezentované koncentrační profily demonstrují účinky zvýšené teploty při iontové implantaci na hloubkovou distribuci dusíku. Se zvyšující se teplotou je evidentní pokles maximální koncentrace a přednostní difúze dusíku k povrchu. U vyšších fluencí $(3 \text{ a } 9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nejvyšší teplotě (600 °C) lze pozorovat tendenci difúze dusíku také směrem do hloubky vzorku. U fluence $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se vlivy zvýšené teploty při implantaci mezi (400 a 600) °C projevují nejméně. Oba materiálové typy vykazují obdobný trend vývoje hloubkové distribuce při zvýšené teplotě měřené jinými metodami.

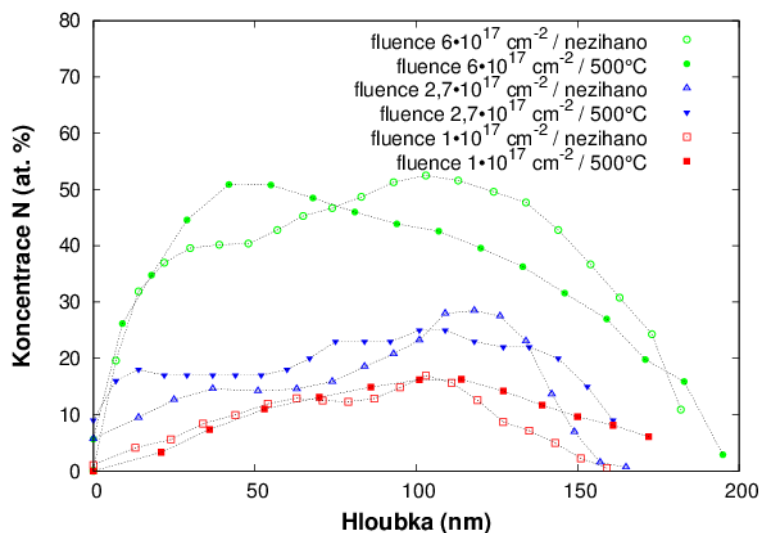


Obr. 36 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou GD-OES na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných při zvýšených teplotách s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.



Obr. 37 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou SIMS na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných při zvýšených teplotách s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Hloubková distribuce dusíku **vzorků skupiny AB** (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) byla měřena metodou RBS. Iontová implantace při zvýšené teplotě byla realizována pouze při teplotě 500 °C a fluencích (1, 2,7 a 6) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Výsledné koncentrační profily implantovaných vzorků při zvýšené teplotě jsou znázorněny na obr. 38. Pro názornost vlivu teploty při implantaci jsou profily na obr. 38 porovnány s koncentračními profily vzorků implantovaných se stejnými fluencemi při pokojové teplotě. Výsledky rovněž indikují přednostní migraci dusíkových atomů k povrchu vzorku a tendenci poklesu maximální koncentrace dusíku se zvýšenou teplotou při implantaci. Tento trend se zintenzivňuje se zvyšující se fluencí.



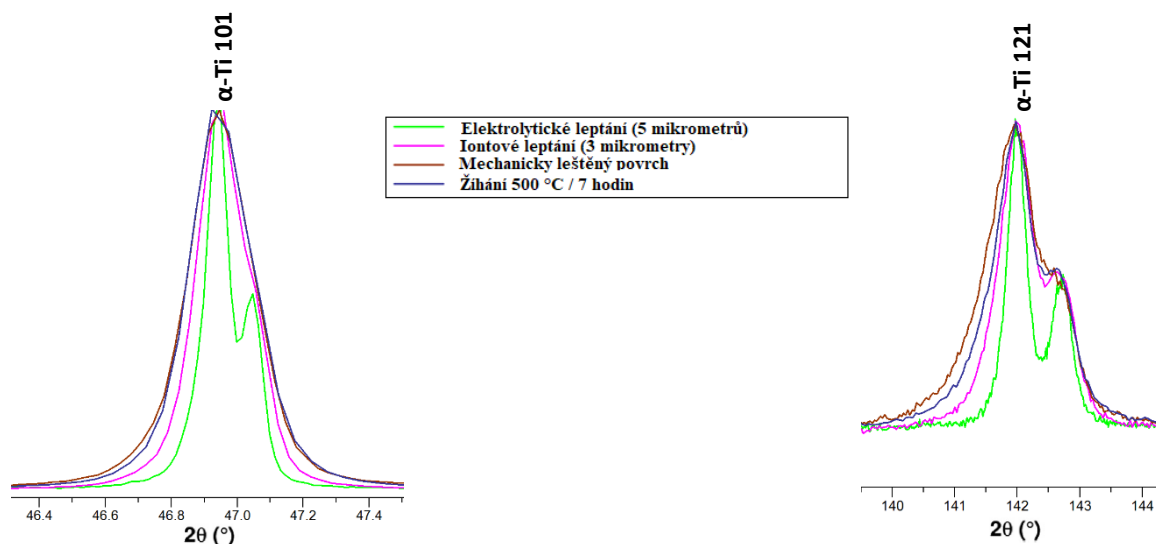
Obr. 38 Koncentrační profily dusíku měřené metodou RBS na vzorcích skupiny AB (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při pokojové teplotě a zvýšené teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [121].

8. 2 Mikrostruktura a fázové složení

Mikrostruktura a fázové složení bylo charakterizováno metodou XRD. Ve vybraných případech byla implantovaná oblast charakterizována také pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Chemické vazby atomů na povrchu byly ve vybraných případech analyzovány metodou XPS. Každá podkapitola je členěna do nečíslovaných odstavců zaměřených na konkrétní zkoumaný materiálový typ, tj. **vzorky skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura), **vzorky skupiny AB** (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) a **vzorky skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura).

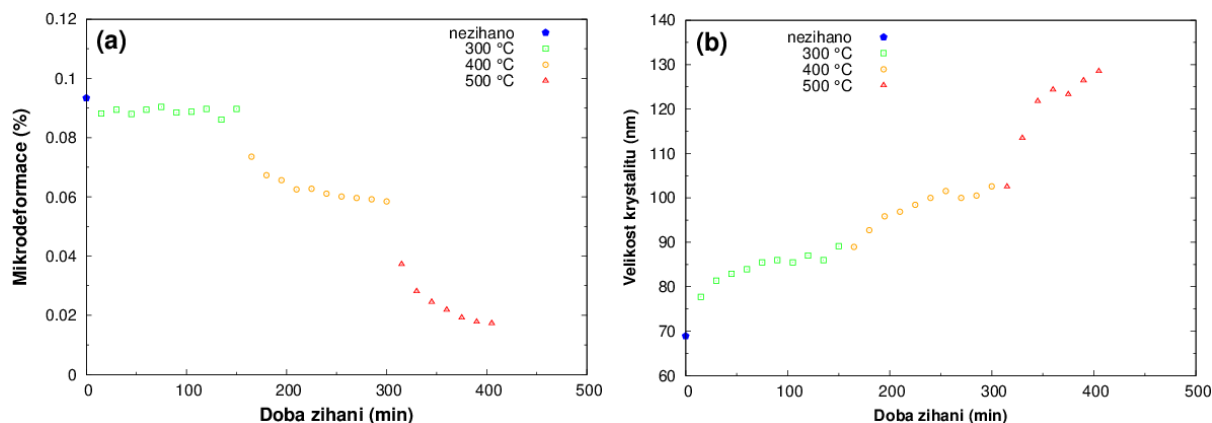
8.2.1 Výchozí stav vzorků - vliv předúpravy

Mechanicky leštěné povrchy byly výchozím stavem vzorků. Povrchy byly charakterizovány metodou XRD z pohledu vnitřního pnutí a velikosti krystalitů. Na obr. 39 je znázorněn vývoj dubletu difrakčního píku měřeného na vzorku s α -Ti strukturou pro vybrané druhy předúpravy povrchu (mechanické leštění, iontové leptání, elektrolytické leptání a žíhání). Je zřejmá změna tvaru píku difrakující hexagonální α -Ti 101 a 121 struktury v charakteristický dublet. Demonstovaná deformace dubletu v tvar píku po vybraných předúpravách je důsledkem zbytkového pnutí ve struktuře. Vliv vybraných druhů předúpravy na změnu vnitřního pnutí po mechanickém leštění byl detailně zkoumán u vzorků skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura).



Obr. 39 Charakteristický α -Ti 101 difrakční pík měřený na materiálu Titan grade II po mechanickém leštění, iontovém leptání, elektrolytickém leptání nebo po žihání.

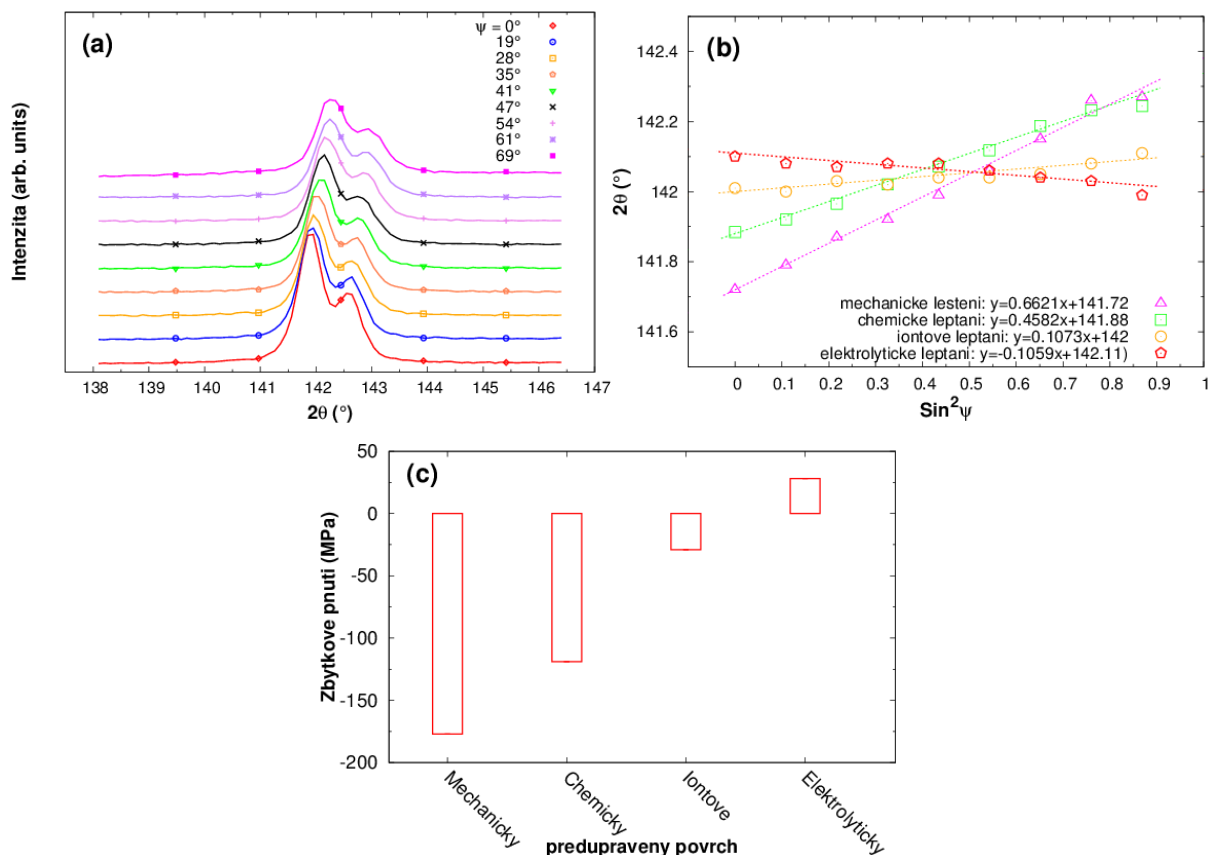
Efekt žihání na mikrodeformaci byl zkoumán při teplotách (300, 400 a 500) °C, při kterých byl plánován výzkum iontové implantace za zvýšených teplot. Vývoj mikrodeformace s časem při uvažovaných teplotách je demonstrován na obr. 40a. Je evidentní, že mikrodeformace se výrazně snižuje se zvyšující se teplotou a vliv doby žihání se projevuje při teplotách 400 °C a 500 °C. Se zvyšující se teplotou a časem žihání však nezanedbatelně roste velikost krystalitů struktury (obr. 40b) [126].



Obr. 40 Vývoj (a) mikrodeformace a (b) velikosti krystalitů po žihání materiálové skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) [126].

Vnitřní pnutí po mechanickém leštění, elektrolytickém leptání, chemickém leptání a po iontovém leptání bylo stanoveno na základě XRD měření metodou $\sin^2\psi$ [127]. Obr. 41a ukazuje charakteristický posun a změnu intenzity dubletu α -Ti 121, demonstrující napjatost ve struktuře (pro chemicky leptaný povrch). Závislost $2\theta - \sin^2\psi$ pro aplikované druhy předúpravy na obr. 41b názorně ukazuje vývoj směrnice této lineární závislosti, která je úměrná vnitřnímu pnutí. Obr. 41c znázorňuje vývoj vnitřního pnutí po předúpravách povrchu. Je evidentní, že odleptání povrchové vrstvy vede ke snížení vnitřního pnutí. Na výslednou hodnotu však mají

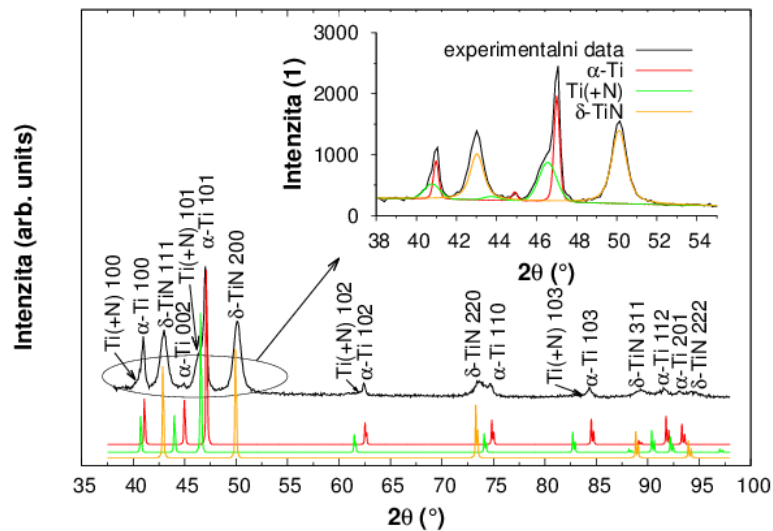
nezanedbatelný vliv fyzikální dopady použité metody předúpravy, jak je diskutováno v diskuzi této práce v kapitole 9.2 a podrobně v [127].



Obr. 41 (a) Reprezentativní XRD difraktogramy α -Ti 121 píku změřené na vzorku po chemickém leptání. (b) Porovnání 2θ - $\sin^2\psi$ závislosti s lineární regresí pro vybrané druhy předúpravy povrchu. (c) Porovnání výsledného zbytkového pnutí v rovině 121 hexagonální mřížky titanových vzorků po předúpravách povrchu [127].

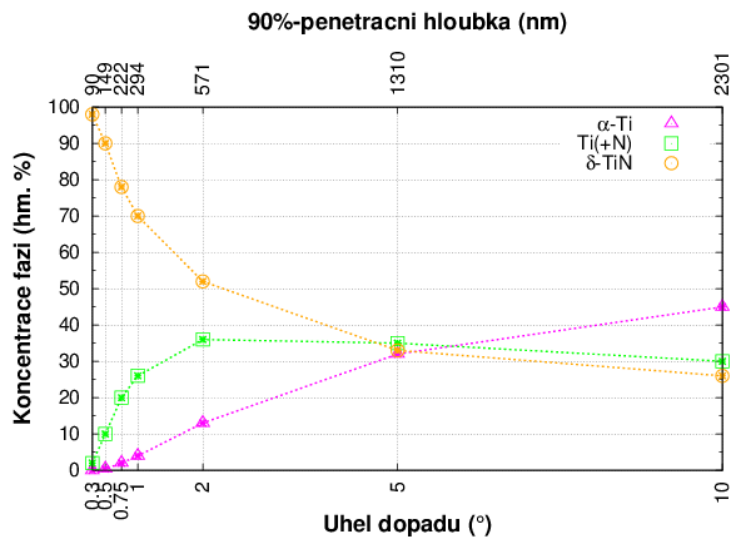
8.2.2 Ionová implantace při nízké teplotě

Reprezentativní difrakční záznam dusíkem implantovaných vzorků skupiny A je znázorněn na obr. 42 spolu s referenčními liniemi identifikovaných fází. Je zřejmé, že implantovaná oblast je tvořena sloučeninou TiN, intersticiálním tuhým roztokem α -Ti(+N) a titanem v hexagonálním uspořádání, tj. α -Ti fází [122]. Difrakční záznam byl pořízen v „grazing incidence“ geometrii s úhlem dopadu 1° . Při tomto úhlu dopadu je pronikání rentgenova záření z 90 % do hloubky 294 nm. Hloubka pronikání je ve shodném řádu jako je hloubka pronikání implantovaných iontů, jak plyne z hloubkových profilů (zejména na obr. 31 a 35).



Obr. 42 Difrakční záznam vzorku skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaného dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Výběr ukazuje fitování experimentálních dat pro kvantitativní analýzu identifikovaných fází TiN, α -Ti(+N) a α -Ti [122].

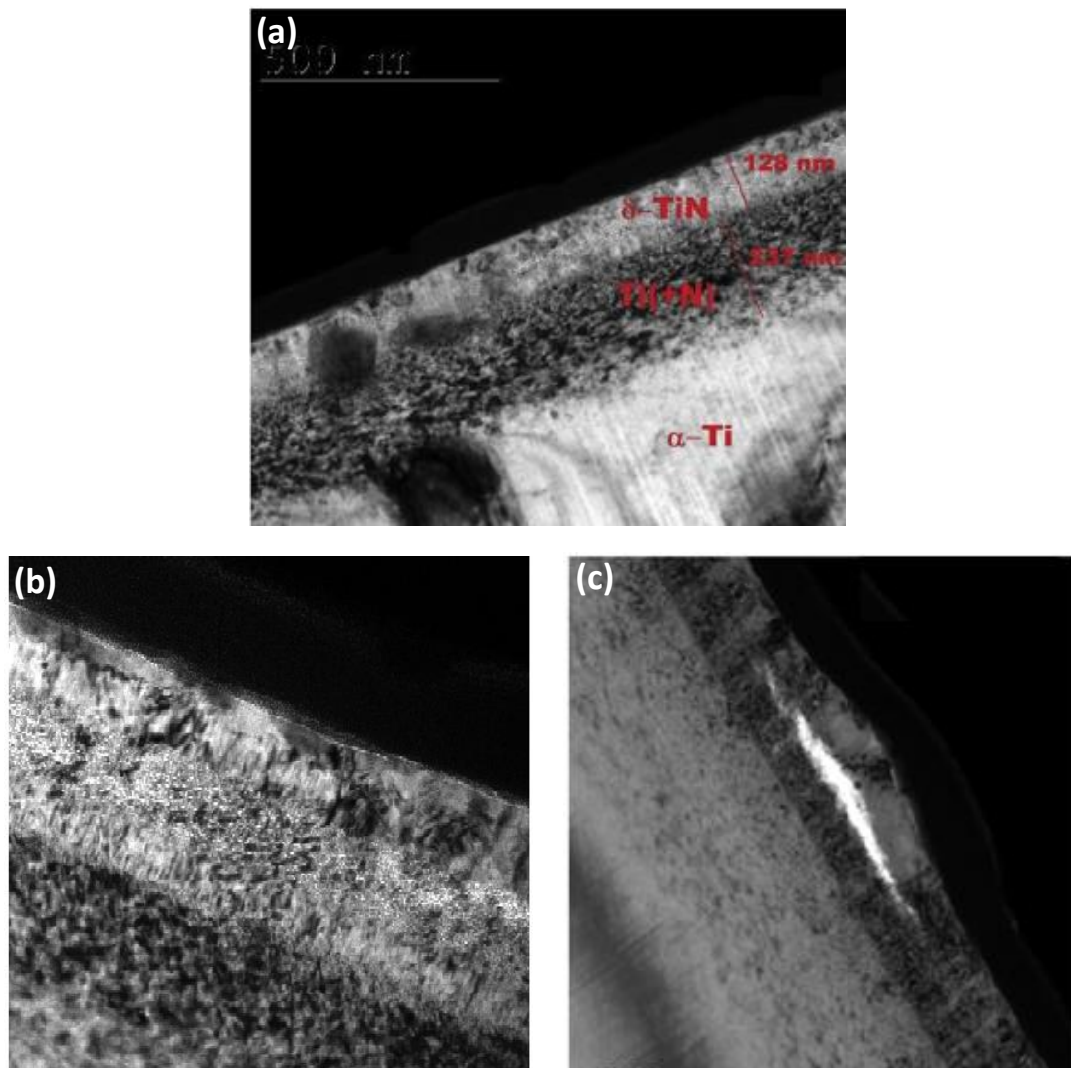
Pro precizní popis fázového složení implantované oblasti metodou XRD, s ohledem na distribuci implantované příměsi připomínající Gaussovo rozdělení, bylo fázové složení měřeno pro vybrané úhly dopadu, viz kapitola 6.2. Tento přístup umožnil získat tzv. „kumulovanou“ distribuci fází, kterou představuje obr. 43 pro vzorek skupiny A implantovaný dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [122].



Obr. 43 Kumulovaná distribuce fází TiN, α -Ti(+N) a α -Ti ve vzorku skupiny A implantovaným dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [122].

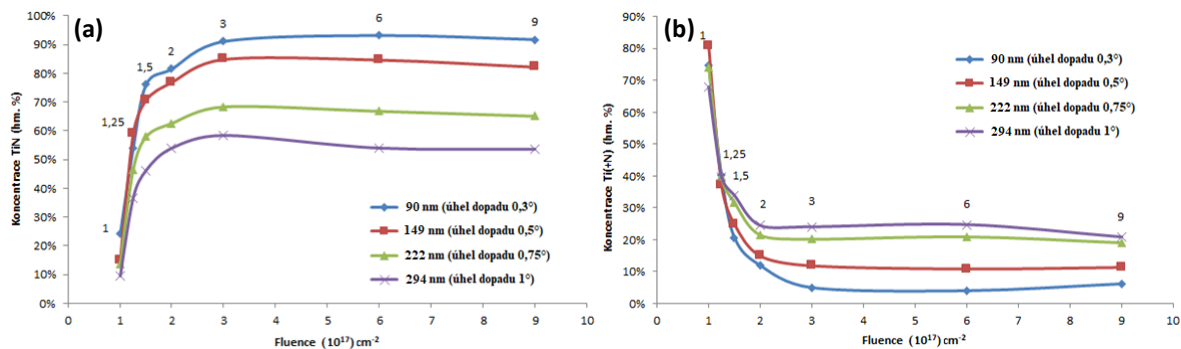
Obr. 43 demonstruje zastoupení fází v implantované povrchové oblasti. Koncentrace TiN je maximální při povrchu. Strmý pokles koncentrace TiN od povrchu vyvažuje nárůst koncentrace α -Ti(+N) a α -Ti. Pro jednoznačnou detailní charakterizaci implantované oblasti tohoto vzorku byl pořízen příčný řez. Pohled na strukturální skladbu příčného řezu z TEM je na obr. 44. Je zřejmé, že

implantovaná oblast se skládá ze souvislé vrstvy TiN při povrchu a přechodové zóny TiN + Ti(+N) + α -Ti přecházející v nemodifikovaný substrát α -Ti [122].



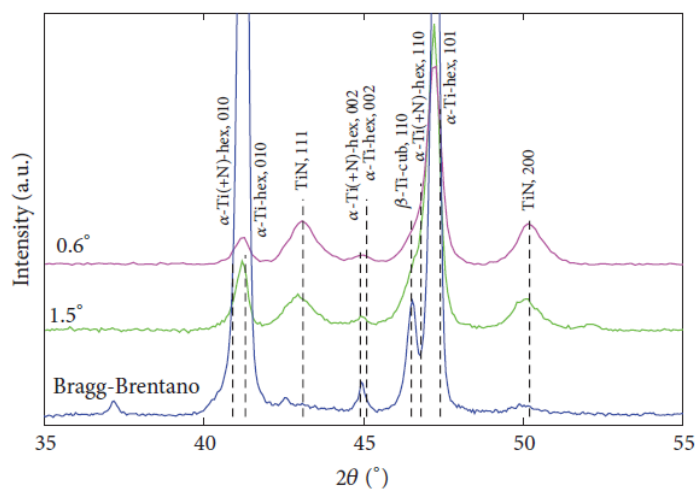
Obr. 44 Zobrazení (a) příčného řezu dusíkem implantované oblasti pomocí TEM ze vzorku skupiny A implantovaným dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [122], (b) detail vrstvy TiN s přesycenou centrální oblastí a (c) vyklenutí části vrstvy TiN z centrální oblasti směrem k volnému povrchu.

Vývoj koncentrace TiN a Ti(+N) fází u vzorků skupiny A v závislosti na fluenci implantovaných dusíkových iontů v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pro různé úhly dopadu, resp. hloubku, jsou znázorněny na obr. 45. Detailní porovnání ukazuje, že s rostoucí fluencí roste koncentrace TiN. Obrácený trend je pozorován u intersticiálního tuhého roztoku Ti(+N). Je zřejmé, že zastoupení (koncentrace) fází se při dosažení fluence $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ustálí. Pokles koncentrace Ti(+N) a zvyšování koncentrace TiN se snižujícím úhlem dopadu (resp. s nižší hloubkou pronikání RTG záření) demonstrují strukturní skladbu implantovaného povrchu, která byla detailně charakterizována u vzorku implantovaného s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 43 a 44).



Obr. 45 Koncentrace (a) TiN a (b) Ti(+N) v závislosti na fluenci implantovaných dusíkových iontů implantovaných do vzorků skupiny A pro různé úhly dopadu, resp. kumulovanou hloubku.

Porovnání difrakčních záznamů vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura) získaných při měření s geometrií Bragg-Brentano a s „grazing incidence“ geometrií s úhlem dopadu 0,6° a 1,5° je ukázáno na obr. 46 [130]. Je zřejmé, že geometrie Bragg-Brentano postihuje velký objem materiálu od povrchu a informace od modifikované tenké vrstvy při povrchu je zastíněna silným signálem nemodifikované matrice. Naopak „grazing incidence“ geometrie postihuje více modifikovanou oblast a se snižujícím se úhlem dopadu RTG záření dochází k fokusaci na tenčí povrchovou oblast a zpřesňování informace o fázovém složení.



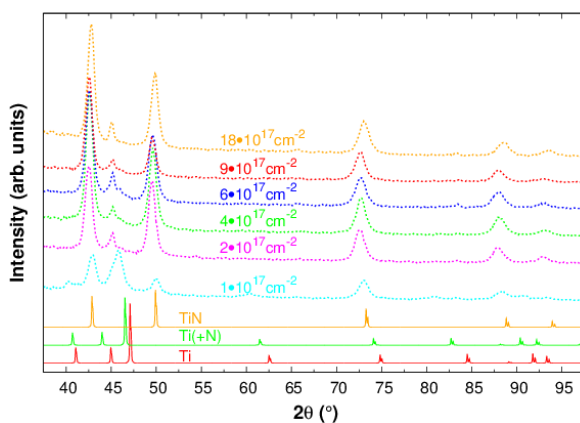
Obr. 46 Porovnání difrakčních vzorů ze vzorku materiálové skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura) implantovaného s fluencí dusíkových iontů $4 \cdot 10^{17}$ cm⁻² měřených metodou XRD s geometrií Bragg-Brentano a s „grazing incidence“ geometrií s úhlem dopadu 0,6° 1,5° [130].

Tab. 3 sumarizuje složení povrchu slitiny Ti6Al4V implantované s fluencemi $(2, 4 \text{ a } 6) \cdot 10^{17}$ cm⁻² [130]. Implantovaný povrch je složen ze směsi TiN, Ti(+N), α -Ti a β -Ti fáze. Implantovaný dusík stabilizuje α -Ti. β -Ti fáze je v implantovaném povrchu minoritně zastoupena a klesá s rostoucí fluencí dusíkových iontů. Výsledky ukazují, že nízká fluence vede k majoritnímu zastoupení Ti(+N) a nižšímu podílu TiN v modifikovaném povrchu. Se zvyšující fluencí je naopak pozorován významný nárůst TiN.

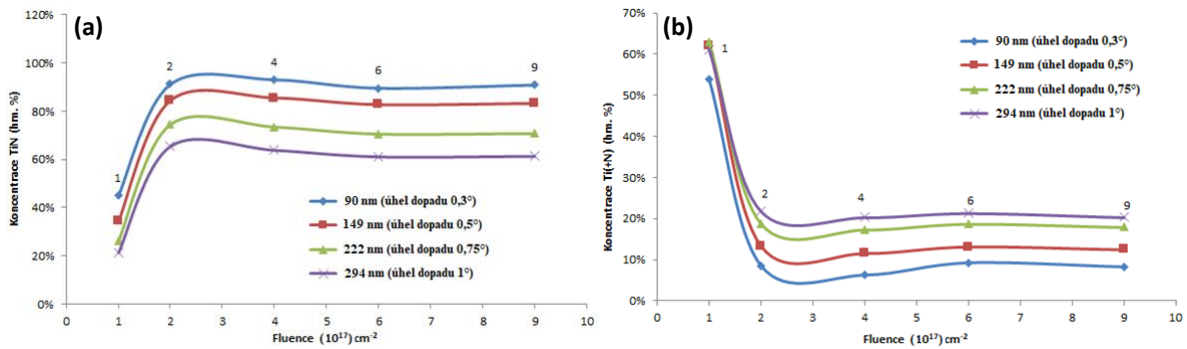
Tab. 3 Maximální dusíková koncentrace (at. %) a zastoupení fází v modifikovaném povrchu slitiny Ti6Al4V implantované dusíkem (hm. %) [130].

Fluence implantovaného dusíku (cm ⁻²)	Ref. Vzorek	2·10 ¹⁷	4·10 ¹⁷	6·10 ¹⁷
Max. koncentrace dusíku (at. %)	-	26	42	52
Hloubka (nm)	-	118	103	103
β-Ti	10	8	8	4
α-Ti	90	28	35	23
Ti(+N)	-	45	-	1
TiN	-	19	58	73

Reprezentativní difrakční záznamy dusíkem implantovaných **vzorků skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β-Ti struktura) jsou znázorněny na obr. 47 spolu s referenčními liniemi identifikovaných fází. Modifikovaný povrch β-Ti struktury je obdobně jako u materiálového strukturního typu α-Ti složen z TiN, intersticiálního tuhého roztoku Ti(+N) a matricové fáze, tj. β-Ti. U nízké fluence 1·10¹⁷ cm⁻² byl identifikován intersticiální tuhý roztok dusíku v hcp α-Ti buňkách (tj. (α-Ti(+N))). Po implantaci s fluencemi (2-9) ·10¹⁷ cm⁻² byl identifikován dusík intersticiálně v bcc buňkách β-Ti struktury (tj. β-Ti(+N)). α-Ti struktura nebyla při těchto fluencích identifikována. Vývoj zastoupení TiN a Ti(+N) fází s fluencí implantovaného dusíku a pro různé úhly dopadu, resp. hloubku, je znázorněn na obr. 48. Vývoj fázového složení povrchu zachovává obdobný trend pozorovaný u materiálového strukturního typu α-Ti.

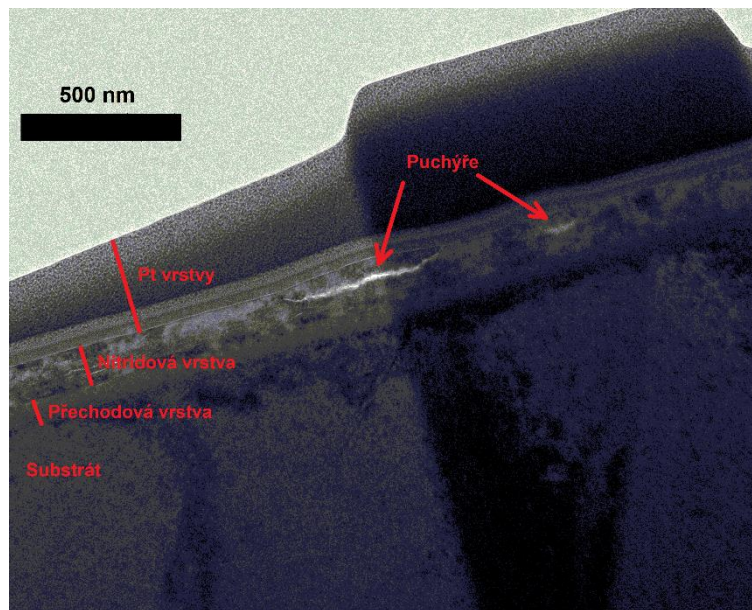


Obr. 47 Porovnání difrakčních vzorů změřených na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β-Ti struktura) implantovaných s fluencemi v rozmezí (1-9) ·10¹⁷ cm⁻² měřených metodou XRD s „grazing incidence“ geometrií s úhlem dopadu 0,3°.



Obr. 48 Koncentrace (a) TiN a (b) Ti(+N) v závislosti na fluenci implantovaných dusíkových iontů do vzorků skupiny B pro různé úhly dopadu, resp. kumulovanou hloubku.

Pro doplnění fázové charakterizace implantovaného povrchu byl zkoumán příčný řez vzorku skupiny B implantovaného s fluencí $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pomocí TEM (obr. 49). Je zřejmé, že povrch je složen ze souvislé vrstvy TiN a úzké přechodové oblasti směrem do substrátu. V příčném řezu jsou patrné praskliny a vyklenutí tenké vrstvy materiálu směrem k povrchu vzorku.



Obr. 49 Příčný řez dusíkem implantované oblasti vzorku skupiny B implantovaného s fluencí $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [125].

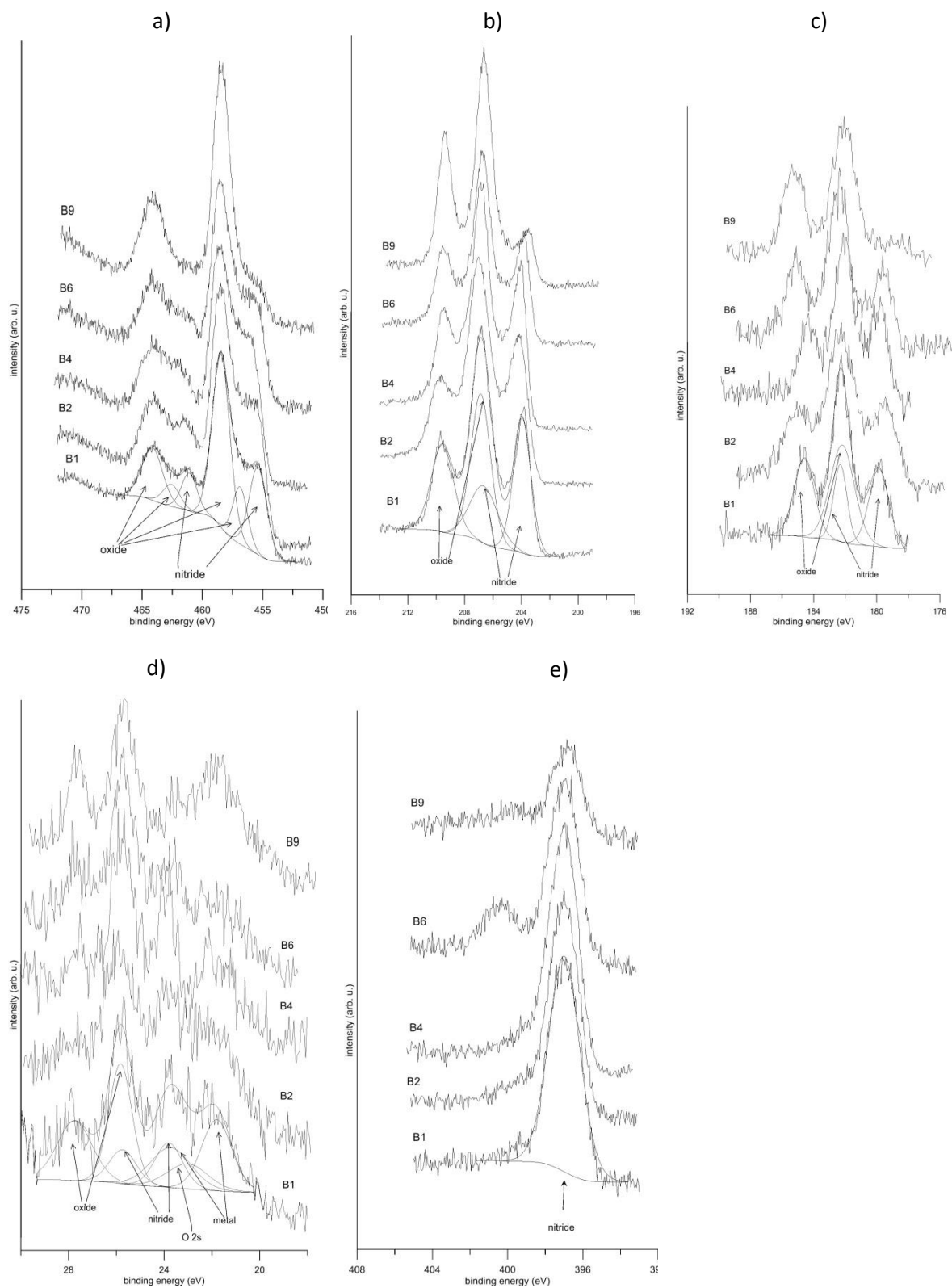
U vzorků skupiny B byly vyšetřovány metodou XPS chemické stavy slitinových prvků na povrchu. XPS spektra Ti 2p, Nb 3d, Zr 3d a Ta 4f na obr. 50 znázorňují, že kovové složky slitiny Ti35Nb7Zr5Ta na povrchu se nacházejí převážně ve vyšších oxidačních stavech a tvoří rovněž nitridy (tab. 4). Povrchová koncentrace dusíku stanovená metodou XPS (tab. 5) ukazuje, že koncentrace dusíku na samotném povrchu se s fluencí zvyšuje do hraniční fluence [125]. S dalším zvyšováním fluence dochází k poklesu koncentrace.

Tab. 4 Poměr oxidické a nitridové formy slitinových prvků v povrchu dusíkem implantované slitiny Ti35Nb7Zr5Ta [125].

Vzorek	Ti		Nb		Zr		Ta	
	oxid	nitrid	oxid	Nitrid	oxid	nitrid	oxid+kov	nitrid
B1	71	29	55	45	60	40	80	20
B2	75	25	50	50	60	40	73	27
B4	64	36	54	46	50	50	81	19
B6	76	24	57	43	60	40	84	16
B9	86	14	73	27	81	19	100	0

Tab. 5 Koncentrace slitinových prvků a dusíku v povrchu implantované slitiny Ti35Nb7Zr5Ta stanovené metodou XPS (hm %) [125].

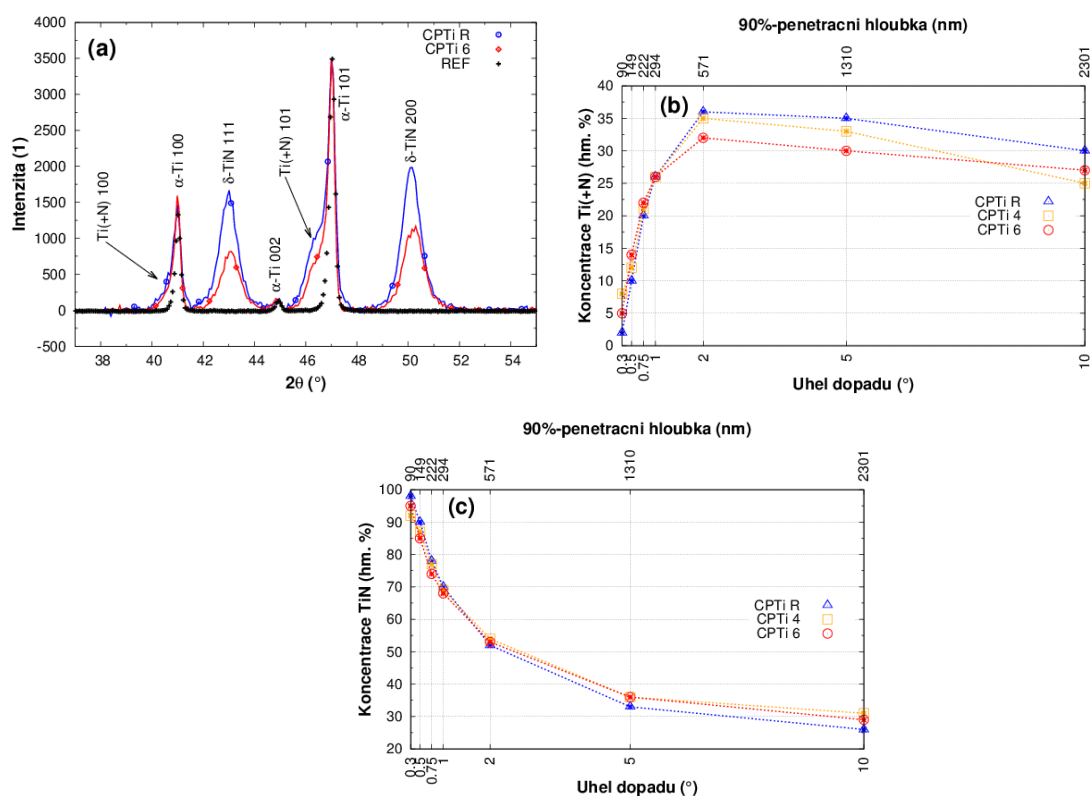
Vzorek	Ti	Nb	Zr	Ta	N
Ref	24.5	46.7	10.7	18.4	0
B1	23.9	51.1	9.0	8.6	7.4
B2	30.7	46.9	6.6	5.7	10.2
B4	22.3	52.9	7.3	7.9	9.6
B6	21.8	50.3	9.3	11.4	7.1
B9	22.1	49.6	9.2	16	3.2



Obr. 50 XPS spektra a) Ti 2p, b) Nb 3d, c) Zr 3d, d) Ta 4f and e) N 1s. Vzorky ze slitiny Ti35Nb7Zr5Ta implantované s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) [125].

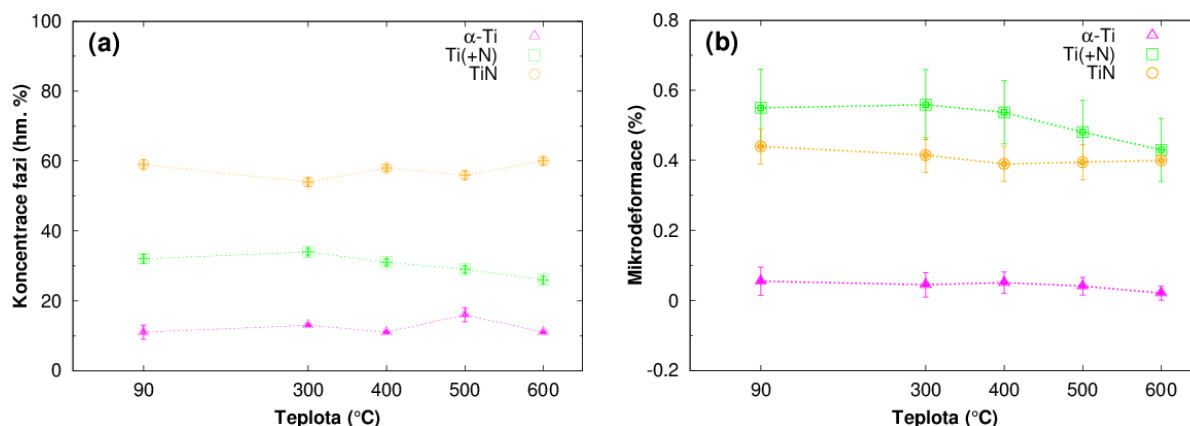
8.2.3 Dodatečné žihání vzorků implantovaných při nízké teplotě

Dodatečné žihání vzorků implantovaných při nízké teplotě bylo provedeno pro materiálový strukturní typ α -Ti (skupina vzorků A). Reprezentativní porovnání části difrakčních záznamů vzorků skupiny A (neimplantovaného (REF), implantovaného s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ bez žihání (CPTi R) a vzorku implantovaného s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ poimplantačně žihaného při teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (CPTi 6) je na obr. 51a [122]. Kvalitativní analýza potvrzuje, že fázové složení implantované oblasti se nemění. V důsledku žihání nebyly metodou XRD prokázány fázové změny a implantovaná oblast si zachovává svou strukturní skladbu jako po implantaci bez žihání. Změna šířky ramene charakterizující intersticiální dusík (Ti(+N)) indikuje teplotou indukované změny v hcp mřížce α -Ti fáze. Vývoj hloubkové distribuce Ti(+N) a TiN v implantované oblasti nežihaného vzorku a žihaných vzorků při teplotách (400 a 600) $^\circ\text{C}$ je demonstrován na obr. 51b, c. Zde je evidentní pokles koncentrace Ti(+N) s teplotou žihání v zóně implantované oblasti relativně bohaté na intersticiální dusík tj. zejména pro úhly dopadu ($1, 2$ a 5) $^\circ$ (viz obr. 43 a 44a). Naopak v zóně s minoritním zastoupením Ti(+N), tj. v oblasti při povrchu tvořené převážně TiN – úhly dopadu ($0,3, 0,5$ a $0,75$) $^\circ$, má koncentrace Ti(+N) rostoucí tendenci se zvyšující se teplotou.



Obr. 51 (a) Reprezentativní porovnání difrakčních linií, (b) vývoj hloubkové distribuce Ti(+N) a (c) vývoj hloubkové distribuce TiN v modifikované oblasti vzorků skupiny A implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Neimplantovaný vzorek (REF), implantované vzorky poimplantačně nežihané (CPTi R) a poimplantačně žihané při teplotách $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (CPTi 4) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (CPTi 6) [122, 132].

Vývoj fázového zastoupení s teplotou poimplantačního žíhání je názorně ukázán na obr. 52a pro vzorky implantované s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Koncentrace Ti(+N) fáze vykazuje klesající trend s rostoucí teplotou poimplantačního žíhání. U ostatních identifikovaných fází (TiN a α -Ti) klesající trend není pozorován. Zvyšující se teplota poimplantačního žíhání vede k významnému poklesu mikrodeformace u Ti(+N), zatímco mřížky ostatních fází strukturní skladby se jeví ve zkoumaném rozsahu teplot stabilní (obr. 52b).



Obr. 52 (a) Fázové zastoupení a (b) mikrodeformace mřížky TiN, Ti(+N) a α -Ti fází v povrchu vzorků skupiny A implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných v rozmezí (300-600) °C měřené metodou XRD s úhlem dopadu $1,5^\circ$ [122].

Tab. 6 sumarizuje vliv poimplantačního žíhání (400 °C a 600 °C) na zastoupení fází v povrchu vzorků skupiny A implantovaných s fluencemi v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Zastoupení TiN na teplotu poimplantačního žíhání spíše nereaguje narozdíl od intersticiálně umístěného dusíku v mřížce Ti. Klesající trend zastoupení Ti(+N) s teplotou poimplantačního žíhání je zřejmý u všech zkoumaných fluencí v hlubších povrchových vrstvách (úhel dopadu 2°). Opačný trend (tj. zvyšující koncentrace Ti(+N) s teplotou poimplantačního žíhání) je pozorován v regionu blízko povrchu (úhel dopadu $0,5^\circ$). Dále je pozorována zvyšující se tendence v zastoupení α -Ti fáze, jako důsledek vytrácejícího se dusíku z mřížky.

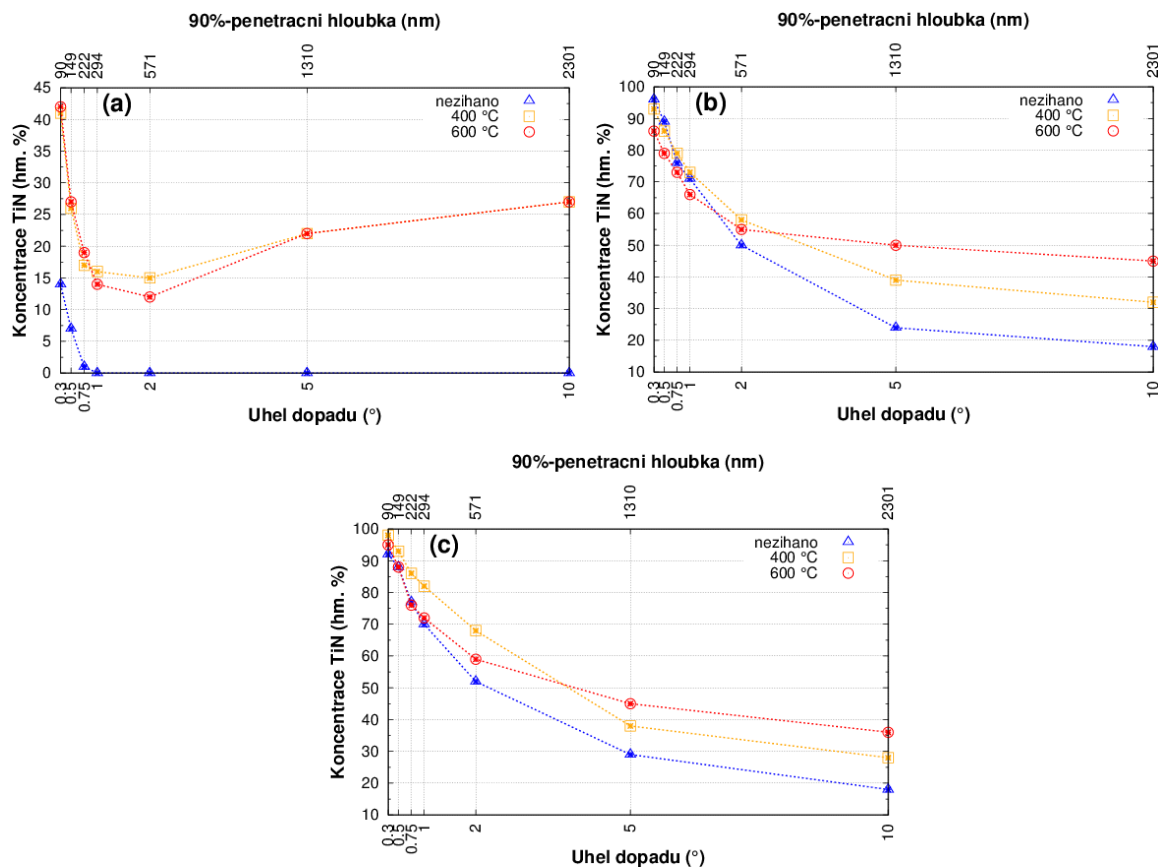
Tab. 6 Zastoupení fází (hm. %) v poimplantačně žíhaných vzorcích typu A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných při nízké teplotě do 90 °C. Měření provedena s úhlem dopadu $0,5^\circ$ a 2° .

		Fluence $\cdot 10^{17} (\text{cm}^{-2})$			Fluence $\cdot 10^{17} (\text{cm}^{-2})$			Fluence $\cdot 10^{17} (\text{cm}^{-2})$			Fluence $\cdot 10^{17} (\text{cm}^{-2})$		
		1			3			6			9		
		-	400	600	-	400	600	-	400	600	-	400	600
Úhel dopadu $0,5^\circ$	TiN	15	24	18	85	87	82	85	84	82	82	80	84
	Ti(+N)	81	69	80	12	13	17	11	16	17	12	19	16
	α -Ti	4	7	2	3	0	1	4	0	1	6	1	0
Úhel dopadu 2°	TiN	1	7	3	50	51	49	49	51	49	52	48	53
	Ti(+N)	65	55	61	38	37	35	37	36	34	34	31	27
	α -Ti	35	37	36	12	12	16	14	13	17	14	21	20

8.2.4 Iontová implantace při zvýšené teplotě

Studované vzorky skupin A a B byly implantovány při vybraných fluencích a teplotách. Fluence a teploty byly zvoleny na základě dosažených výsledků předchozích experimentů při nízké teplotě a dodatečném žihání.

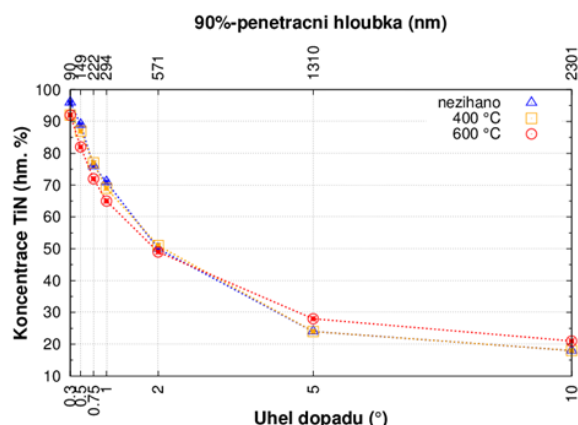
Vzorky skupiny A byly při zvýšené teplotě (400 a 600) °C implantovány s fluencemi (1, 3 a 9) · 10¹⁷ cm⁻². Difrakční analýza ukázala, že strukturní skladba implantované oblasti se nemění. Dusíkem obohacená povrchová oblast se skládá z TiN, Ti(+N) a α-Ti fází obdobně jako u vzorků implantovaných při nízké teplotě. Reprezentativní porovnání vývoje distribuce TiN s teplotou při iontové implantaci je na obr. 53. Je evidentní, že zvýšená teplota při iontové implantaci vede k nárůstu TiN u všech studovaných fluencí. V oblasti blízké povrchu, kde je majoritní zastoupení nitridu titanu se zvýšení teploty na jeho koncentraci projeví minoritně u fluencí (3 a 9) · 10¹⁷ cm⁻². V hlubším regionu je však nárůst jednoznačně patrný. U nízké fluence 1 · 10¹⁷ cm⁻² se nárůst TiN se zvýšením teploty na 600 °C prakticky neprojevuje. U vyšších fluencí, (3 a 9) · 10¹⁷ cm⁻², se zvýšení teploty při implantaci ze 400 °C na 600 °C projevuje dalším nárůstem koncentrace TiN.



Obr. 53 Hloubková distribuce TiN v povrchové oblasti vzorků skupiny A (titan grade II – α-Ti struktura) implantovaných s fluencemi (a) 1 · 10¹⁷ cm⁻², (b) 3 · 10¹⁷ cm⁻² a (c) 9 · 10¹⁷ cm⁻² při nízké teplotě a při teplotách (400 a 600) °C.

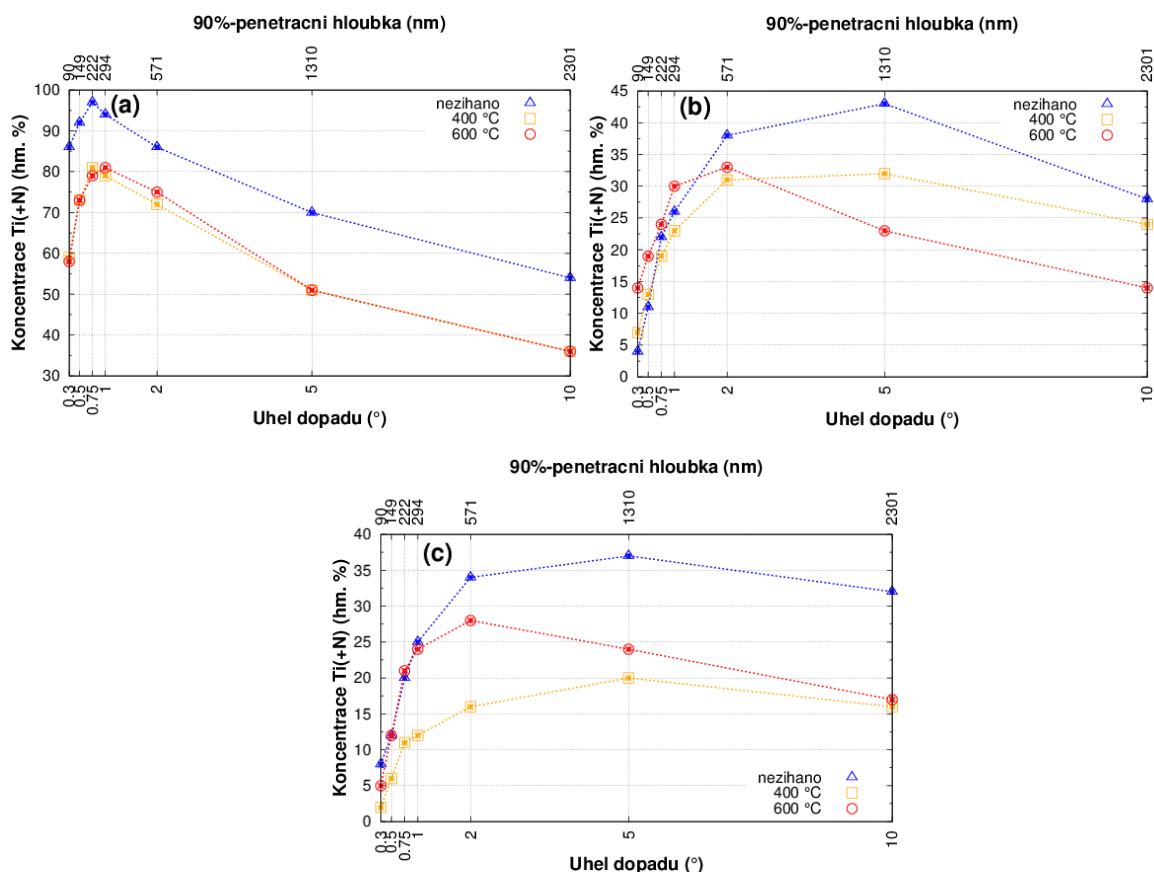
Pro názornost přínosu zvýšené teploty při iontové implantaci dusíku na tvorbu TiN je na obr. 54 porovnán vývoj hloubkové distribuce TiN ve vzorku skupiny A implantovaného s fluencí

$3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a dodatečně žíhaného při teplotách (400 a 600) °C. Zde není vliv poimplantačního žíhání na koncentraci TiN v rozsahu studovaných teplot pozorován.



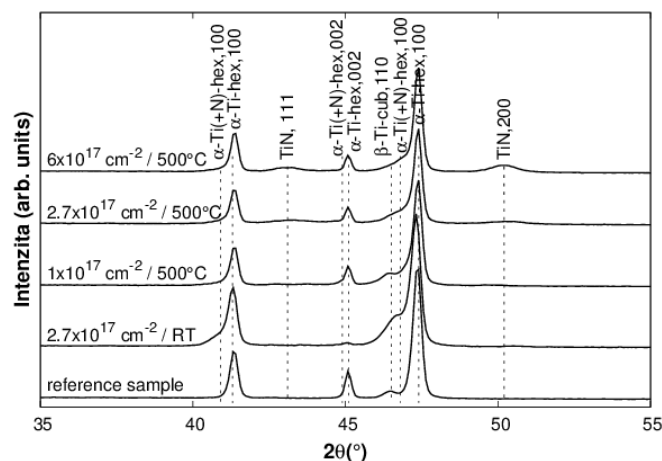
Obr. 54 Hlubková distribuce TiN v povrchové oblasti vzorku skupiny A implantovaném s fluencí $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě a dodatečně žíhaný při teplotách (400 a 600) °C.

Vývoj distribuce Ti(+N) je ukázán na obr. 55. Výsledky dokládají, že zvýšená teplota při iontové implantaci vede k úbytku intersticiálně umístěného dusíku v hcp α -Ti struktuře tj. Ti(+N). U nízké fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ je pozorován pokles Ti(+N) v rozsahu celé modifikované oblasti. Zvýšení teploty ze 400 °C na 600 °C se však na redukcí koncentrace Ti(+N) neprojeví. U vzorku s fluencí $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ není trend vývoje Ti(+N) v celé modifikované oblasti stejný. V regionu při povrchu (bohatému na TiN) dochází v důsledku zvýšené teploty k nárůstu Ti(+N), zatímco v oblasti dále od povrchu (chudší na TiN) dochází k poklesu Ti(+N). U vzorku implantovaného s nejvyšší fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se tento trend nezachovává. Je u něho pozorován pokles Ti(+N) v celém rozsahu modifikované oblasti. V tenké vrstvě při povrchu (bohaté na TiN) není pokles Ti(+N) tak intenzivní oproti hlouběji situovanému regionu, ve kterém je Ti(+N) přednostně tvořeno při iontové implantaci při nízké teplotě.



Obr. 55 Hloubková distribuce Ti(+N) v povrchové oblasti vzorků skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě a při teplotách (400 a 600) °C.

Iontová implantace dusíku při zvýšené teplotě do **vzorků skupiny AB** (slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura) byla provedena pouze při 500 °C. Fázová charakterizace na obr. 56 je provedena pro vzorky implantované s fluencemi (1, 2,7 a 6) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při 500 °C. Pro názornost bylo provedeno porovnání difrakčních spekter vzorku implantovaného s fluencí $2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při 500 °C a bez přídavného žíhání (RT- room temperature). V difrakčním spektru vzorku implantovaného bez zahřívání je dobře zřetelné výrazné rameno indikující velké zastoupení intersticiálně umístěného dusíku α -Ti(+N)-hex,100. U vzorku implantovaného s toutéž fluencí při zvýšené teplotě, je intenzita ramene podstatně redukována. Výsledky kvantitativní analýzy difrakčních spekter na obr. 56 jsou v tab. 7. Z porovnání dat je zřejmé, že zvýšená teplota při implantaci vedla ke snížení v zastoupení intersticiálně umístěného dusíku α -Ti(+N) a k nárůstu TiN (fluence $2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Nárůst TiN se zintenzivňuje s fluencí dusíkových iontů.



Obr. 56 Difrakční spektra vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α - β -Ti struktura) implantovaných s fluencemi (1, 2,7 a 6) $\cdot 10^{17}$ cm^{-2} při zvýšené teplotě 500 °C a s fluencí $2,7 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} při nízké teplotě [121].

Tab. 7 Fázové složení povrchové oblasti implantovaných vzorků a ref. vzorku (hm. %) [121].

Fluence (cm^{-2})	Referenční vzorek	$1 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$
Teplota (°C)	-	500	500	500	RT
β -Ti	13	16	3	1	5
α -Ti	87	53	37	38	45
α -Ti(+N)	-	20	20	12	42
TiN	-	11	39	49	7

Velikost mikrodeformace buňky identifikovaných fází je v tab. 8. Porovnání hodnot naznačuje, že dusík zachycený v α -Ti mřížce generuje deformaci, která je v případě nežíhaného vzorku enormní.

Tab. 8 Hodnoty mikrodeformace pro implantované vzorky a referenční vzorek [121].

Fluence (cm^{-2})	Referenční vzorek	$1 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$
Teplota (°C)	-	500	500	500	RT
β -Ti	0.10	2.33 \pm 2.30	1.40 \pm 1.40	0.10	0.10
α -Ti	0.10	0.10	0.10	0.10	0.61 \pm 0,02
α -Ti(+N)	-	1.49 \pm 0.15	1.46 \pm 0.20	1.41 \pm 0.17	2.58 \pm 0.05
TiN	-	1.48 \pm 0.57	2.63 \pm 0.28	1.72 \pm 0.25	1.08 \pm 0.61

8. 3 Morfologie povrchu

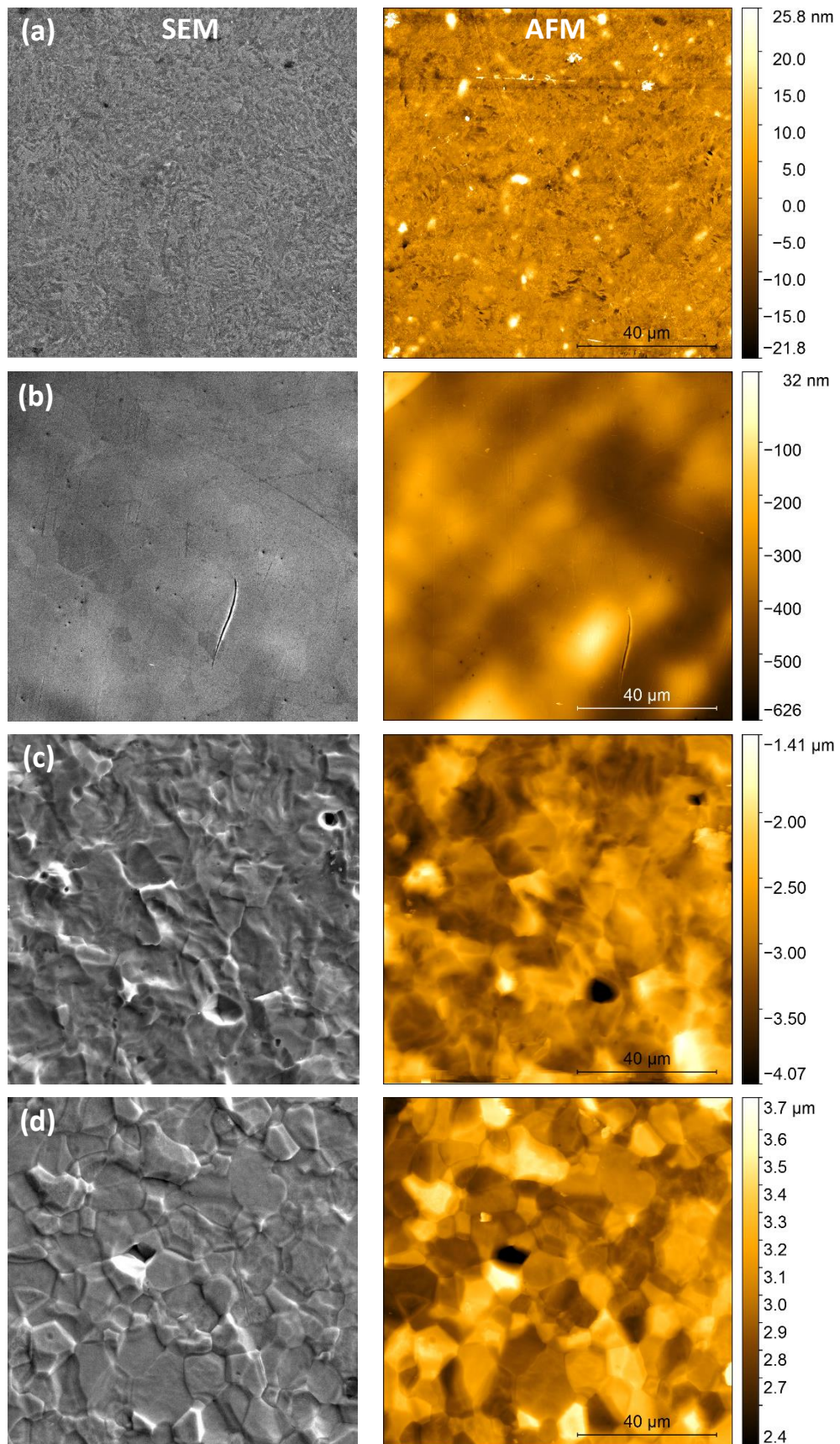
Morfologie povrchu vybraných vzorků byla vyšetřována skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a mikroskopií atomárních sil (AFM).

8.3.1 Vliv předúpravy na morfologii povrchu

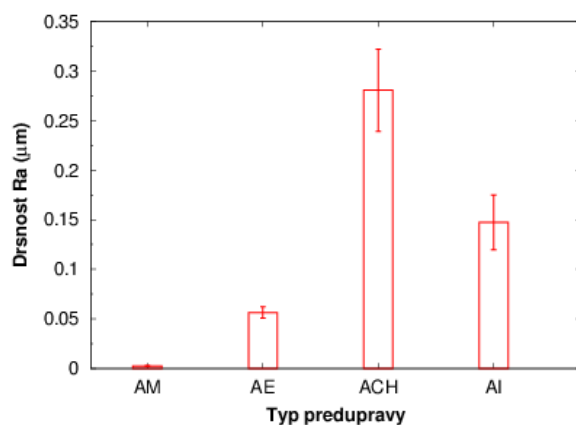
Mechanické leštění, chemické leptání, elektrochemické leptání a iontové leptání, byly studovány v souvislosti s předúpravou povrchu vzorků pro iontovou implantaci.

Typická morfologie povrchu vzorků **skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura) po aplikaci zvolených typů předúpravy povrchu je na obr. 57. Pro lepší vizuální hodnocení topologie povrchu jsou skeny ze SEM doplněny AFM obrázky totožné povrchové oblasti. Mechanicky leštěný povrch (obr. 57a) je velmi hladký bez makroskopických rýh typických pro leštění upravené povrchy. Je zde patrná mělce naleptaná struktura, což je typické pro leštění v koloidních roztocích. Z AFM záznamu jsou dobře rozpoznatelné bodové výstupky, což mohou být ulpělé zbytky leštiva nebo prachové částice. Na povrchu vzorků po elektrolytickém leptání (obr. 57b) jsou dobře viditelné hranice mělce naleptaných zrn. Pravděpodobně v důsledku proudění elektrolytu došlo k mírnému zvlnění povrchu. Tento typ předupravených povrchů obsahuje náhodně po povrchu rozmístěné velmi úzké důlky. Pravděpodobně se jedná o důsledky odleptání nehomogenit materiálu. Výrazné zdrsnění povrchu a nerovnoměrně naleptaná zrna jsou patrná na chemicky leptaném povrchu (obr. 57c). Rovněž je dobře viditelné nerovnoměrné leptání i v rámci jednotlivých zrn. Obr. 57d ilustruje povrch po iontovém leptání. Nerovnoměrné odprašování jednotlivých zrn vedlo k typické morfologii s výrazně zvýšenou drsností podobně jako u chemického leptání. Zde jsou však dobře viditelné hranice zrn ve srovnání s chemicky leptaným povrchem. Z analýzy morfologie povrchu rovněž vyplývá, že průměrná plošná velikost zrna (tj. kolmo na osu tyče, ze které byly vzorky vyrobeny) vzorků skupiny A (materiálového strukturního typu α -Ti) se pohybuje okolo 15 μm .

Vývoj drsnosti (R_a) po aplikaci studovaných předúprav povrchu vzorků skupiny A je ukázán na obr. 58. Drsnost byla vyhodnocena z plochy $100 \times 100 \mu\text{m}$ z AFM snímků. Průměrné hodnoty drsnosti R_a povrchu se zvyšují z 2,4 nm po mechanickém leštění na 56,4 nm po elektrolytickém leptání, na 147,2 nm po iontovém leptání a na 280,5 nm po chemickém leptání.



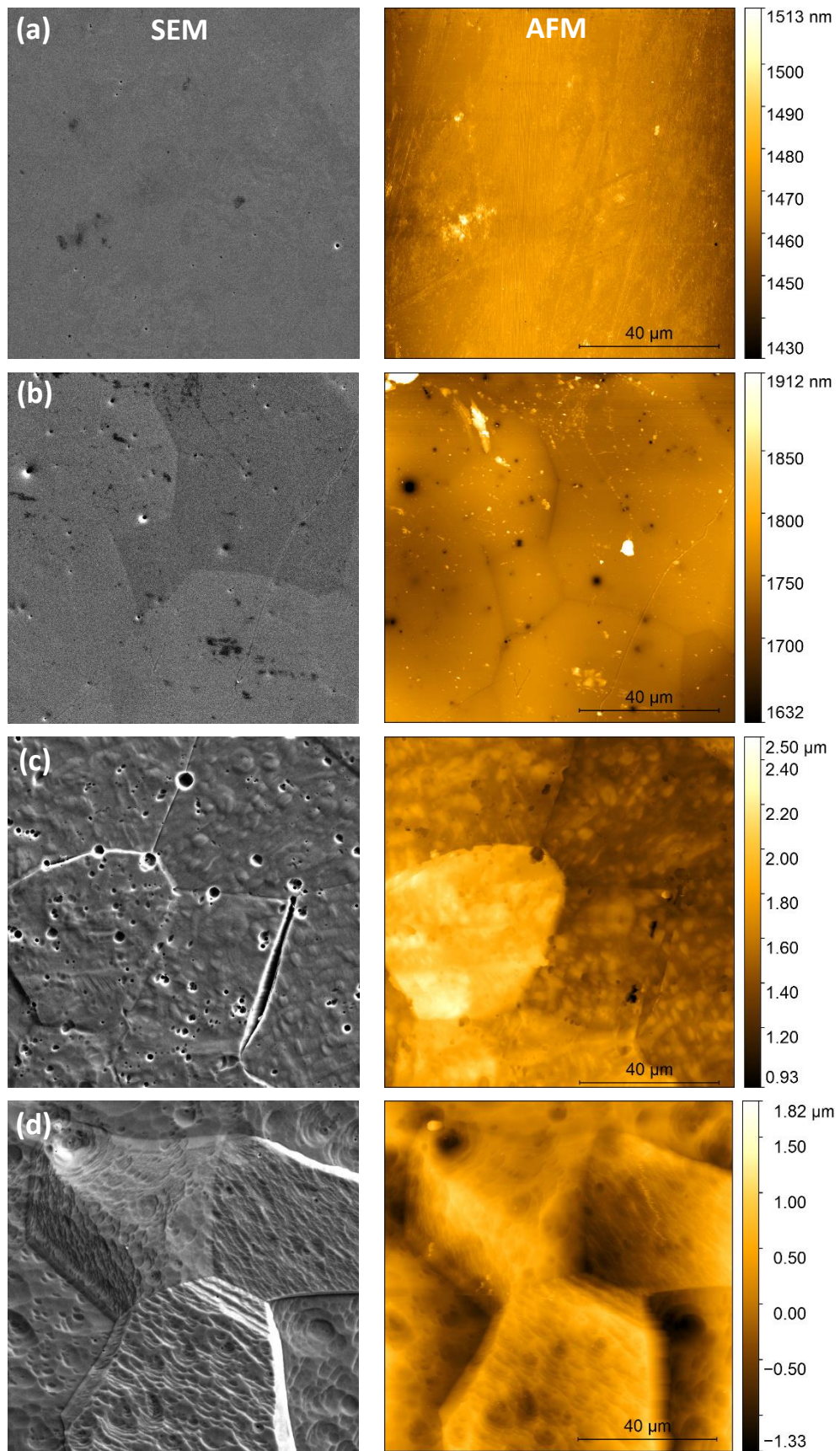
Obr. 57 Typická morfologie povrchu vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) po (a) mechanickém leštění, (b) elektrolytickém, (c) chemickém a (d) iontovém leptání [127].



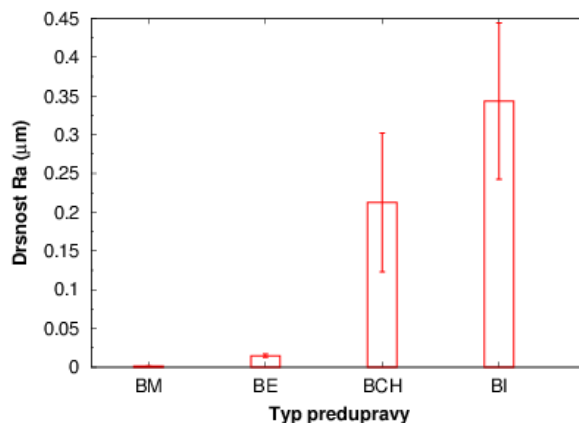
Obr. 58 Průměrné hodnoty drsnosti Ra vyhodnocené z 100×100 μm AFM skenů předúpravených vzorků skupiny A (Titan grade II – α-Ti struktura). Mechanické leštění – AM, elektrolytické leptání – AE, chemické leptání – ACH a iontové leptání – AI [127].

Typická morfologie povrchu vzorků **skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β-Ti struktura) po aplikaci zvolených typů předúprav je na obr. 59. Morfologické znaky/změny typické pro aplikované druhy předúprav pozorované u vzorků skupiny B jsou obdobné u vzorků skupiny A. Skutečnost, že průměrná plošná velikost zrn (kolmo na osu tyče, ze které byly vzorky vyrobeny) se pohybuje okolo 70 μm a že je β-Ti struktura hůře lešitelná a leptatelná vedla k tomu, že se některé morfologické znaky po předúpravách povrchů projeví ve větší míře. Mechanicky leštěný povrch (obr. 59a) je velmi hladký s náhodnými mělkými rýhami. Elektrolyticky leptaný povrch (obr. 59b) obsahuje mělce obnažené hranice rovnoměrně leptaných zrn. Rovněž se zde projevuje důlkové vyleptání pravděpodobně nehomogenit materiálu. Chemické leptání (obr. 59c) vedlo k nerovnoměrnému leptání zrn a mělkému zvrásnění plochy jednotlivých zrn. Důlkové vyleptání nehomogenit se zde projevuje ve větší míře ve srovnání s elektrolytickým leptáním. Iontové leptání (obr. 59d) vedlo k výraznému nerovnoměrnému odprašování jednotlivých zrn a výškovým rozdílům mezi zrny. Vzhledem k bcc základní buňce β-Ti struktury a velké velikosti jednotlivých zrn došlo při rozprašování ionty k obnažení krystalografických rovin, které jsou použitými zobrazovacími metodami SEM i AFM velmi dobře pozorovatelné.

Drsnost povrchu po aplikaci předúprav povrchu vzorků skupiny B je ukázána na obr. 60. Drsnost byla vyhodnocena z plochy 100×100 μm z AFM snímků. Průměrné hodnoty drsnosti Ra povrchu se zvyšují z 1,2 nm po mechanickém leštění na 14,7 nm po elektrolytickém leptání, na 212,6 nm po chemickém leptání a na 343,3 nm po iontovém leptání.



Obr. 59 Typická morfologie povrchu vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) po (a) mechanickém leštění, (b) elektrolytickém, (c) chemickém a (d) iontovém leptání [128].

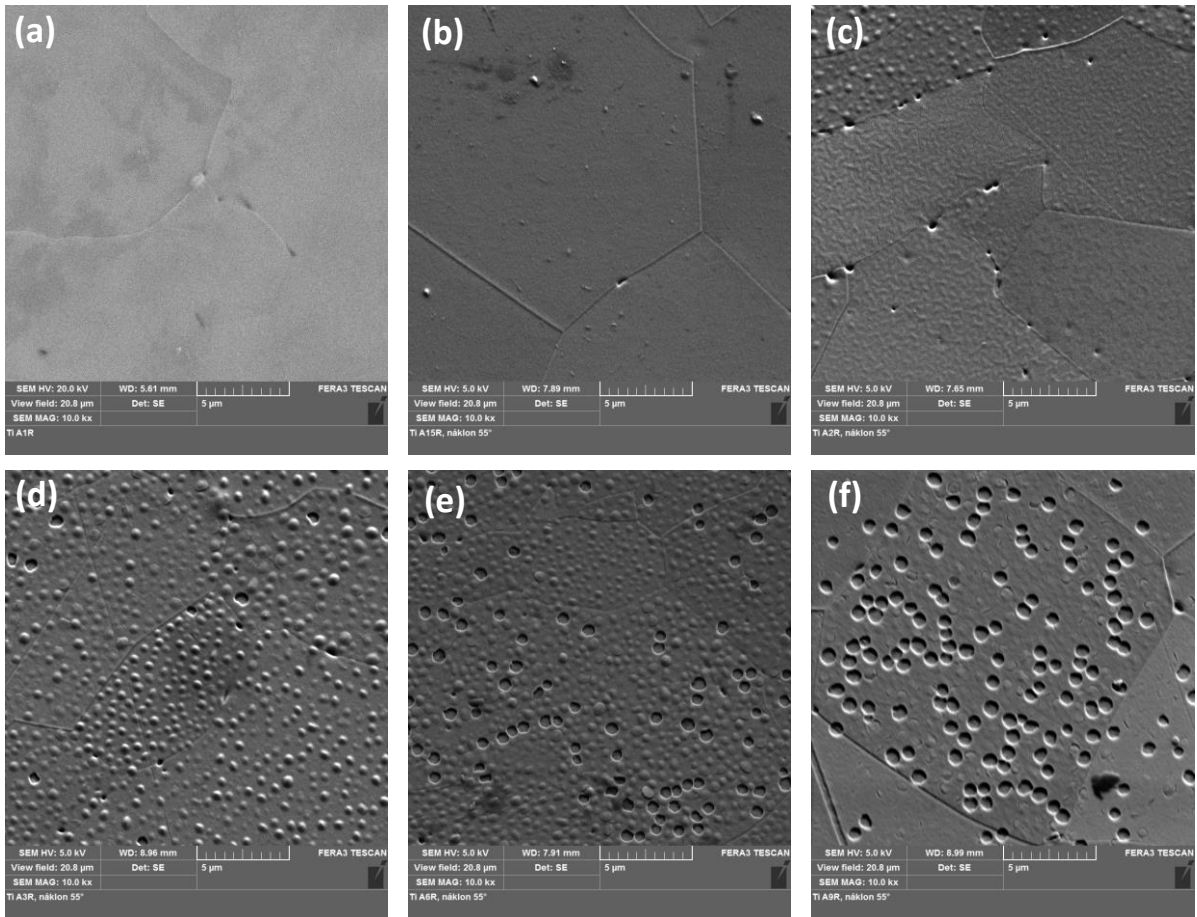


Obr. 60 Průměrné hodnoty drsnosti Ra vyhodnocené z plochy $100 \times 100 \mu\text{m}$ z AFM snímků předupravených povrchů vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura). Mechanické leštění – BM, elektrolytické leptání – BE, chemické leptání – BCH a iontové leptání – BI [128].

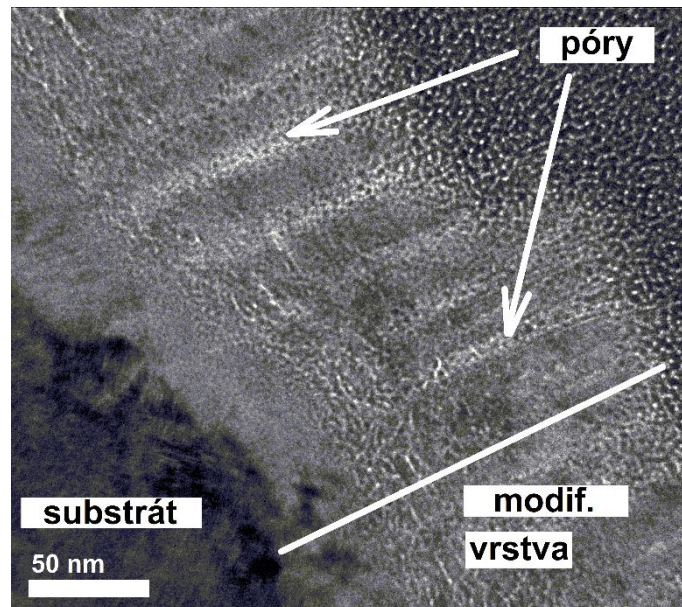
8.3.2 Vliv iontové implantace při nízké teplotě na morfologii povrchu

Reprezentativní snímky morfologie povrchu dusíkem implantovaných vzorků skupiny A jsou na obr. 61. Výchozí stav vzorků, tj. obnažené hranice zrn po elektrolytickém leptání, se zachovával i po aplikování nejvyšší fluence $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 61f), resp. $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 63b). Nízké fluence (1 a $1,5$) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ nevedly k pozorovatelné změně morfologie povrchu oproti nemodifikovanému povrchu. Zvyšování fluence vedlo k tvorbě poruch ve formě tzv. puchýřků, kráterů, prasklin a pórů. Je evidentní, že převládající druh poruchy se liší v závislosti na aplikované fluenci, a že poruchy nevznikají na povrchu rovnoměrně, nýbrž v závislosti na orientaci zrn.

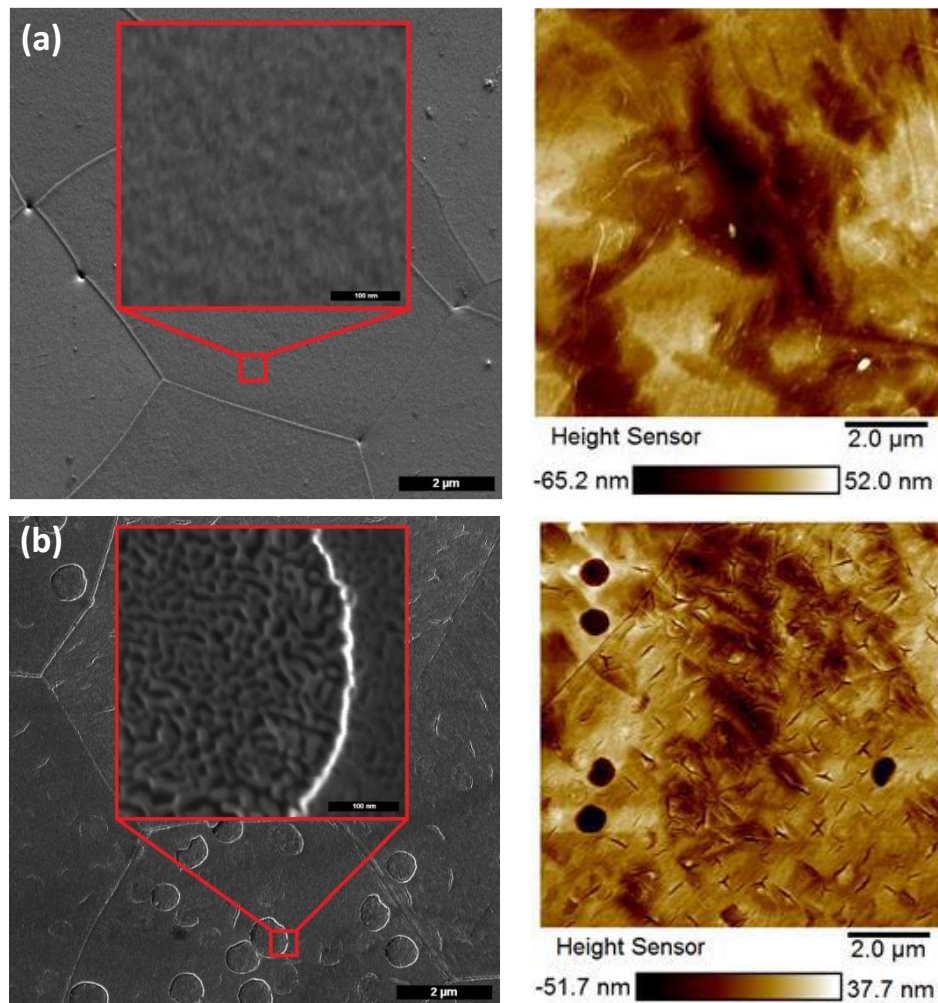
Na obr. 63b je dobře viditelné, že v některých zrnech se přednostně tvoří trhliny a v jiných puchýře, resp. krátery, které vznikají odprašováním vrchlíku puchýřů. Velké fluence (9 a 11) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ vedou k celkovému porušení souvislého povrchu. Na povrchu se tvoří póry. Porézní struktura se tvoří jak uvnitř kráterů, tak po povrchu (obr. 63b). TEM snímek příčného řezu porézního povrchu na obr. 62 ukazuje původ pórů vycházejících z centrální oblasti nitridové vrstvy.



Obr. 61 Snímky povrchu vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) po iontové implantaci s fluencí (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (d) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (e) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (f) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pořízené ze SEM.

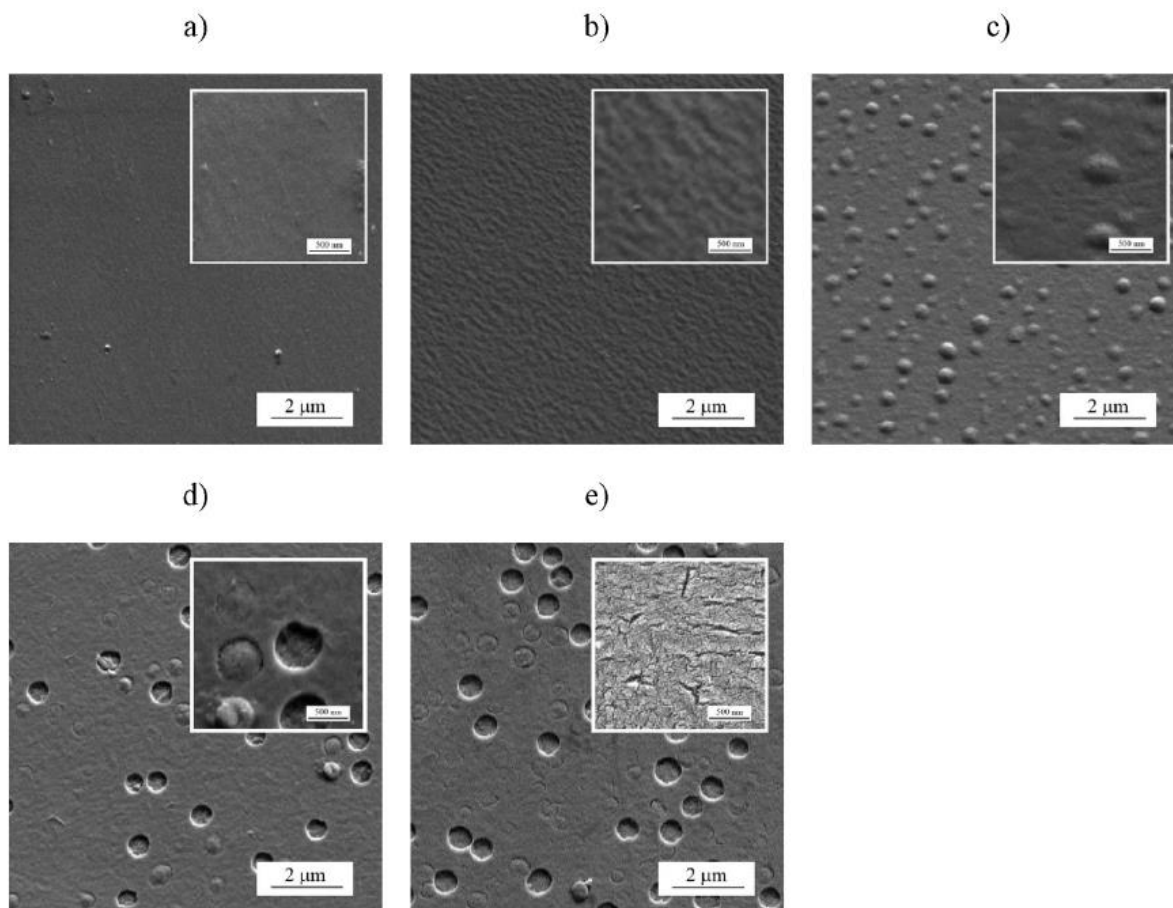


Obr. 62 Příčný řez porézním titanovým povrchem [131].



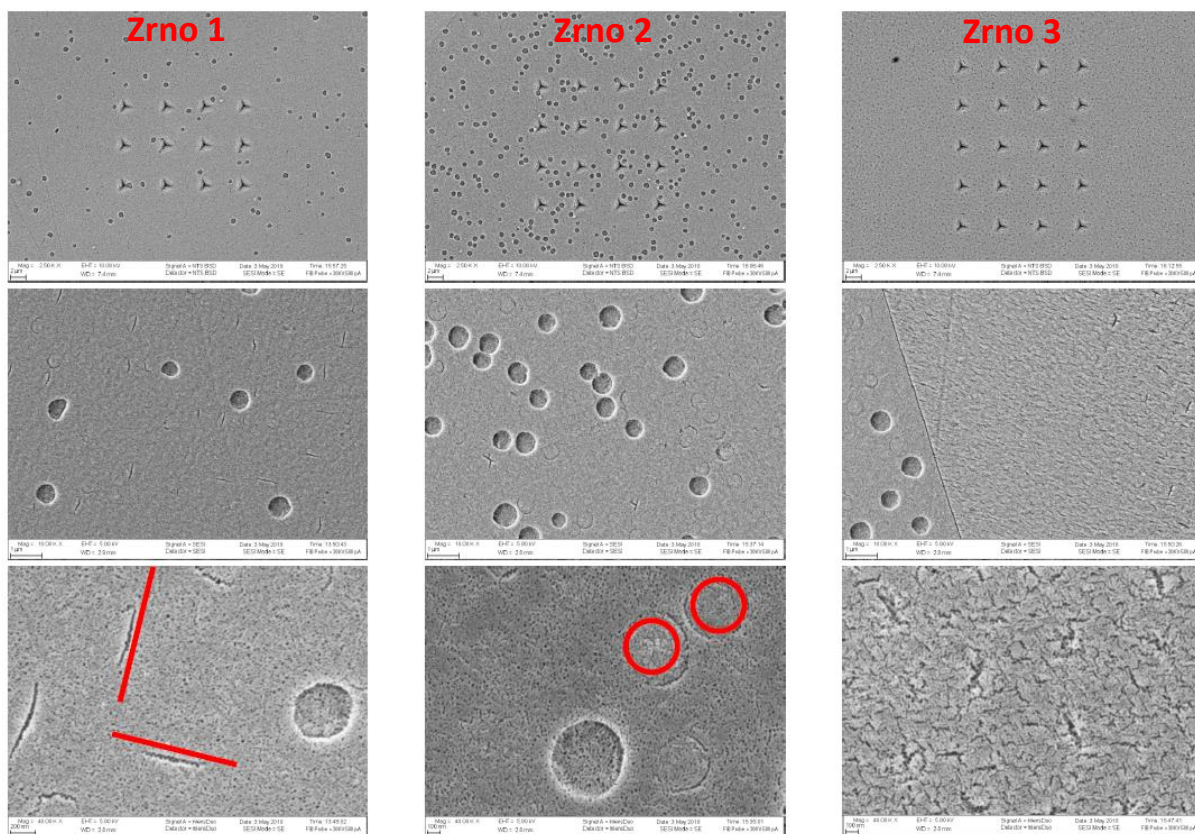
Obr. 63 Reprezentativní SEM a AFM snímky povrchu vzorků skupiny A (a) referenčního neimplantovaného povrchu a (b) implantovaného povrchu s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [131].

Reprezentativní snímky morfologie povrchu dusíkem implantovaných **vzorků skupiny B** jsou na obr. 64. Trend vývoje morfologie a typu povrchových defektů se s fluencí implantovaného dusíku vyvíjí obdobně jako u vzorků skupiny A. Ze snímků povrchu vzorků skupiny B není vidět různorodost výskytu poruch na jednotlivých zrnech. To je z důvodu velkých zrn této struktury a relativně velkého zvětšení nastaveného za účelem zobrazení relativně malých poruch. Vzhledem k větší velikosti zrn bylo provedeno zkoumání vlivu krystalografické orientace na tvorbu defektů na materiálovém strukturním typu β -Ti.



Obr. 64 Reprezentativní SEM snímky povrchu vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) po iontové implantaci s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (d) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (e) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [125].

Na obr. 65 je znázorněna morfologie tří zrn s typickými poruchami po implantaci s fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Zrno 1 s orientací blízkou 101 vykazuje krom minoritně vyskytujících se kráterů podélné praskliny. Tyto praskliny jsou trhliny podél rovin elementární FCC buňky TiN, která tvoří povrchovou vrstvu na implantované BCC β -Ti matici. Na zrnu 2 s orientací blízkou 111 se majoritně tvoří puchýřky, ze kterých v důsledku odprašování vznikají krátery a prstence. Zrno 3, u kterého není možné získat orientaci použitou technikou EBSD, má na svém povrchu poruchy pouze ve tvaru různě orientovaných trhlin s odlišnou délkou. Každé ze zrn na povrchu obsahuje rovněž jemné nanopóry. Tvorba puchýřků je v TiN vrstvě na povrchu implantovaného vzorku skupiny B zachycena na příčném řezu na obr. 49.



Obr. 65 SEM snímky povrchu tří zrn s odlišnou orientací ze vzorku skupiny B implantovaném s fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

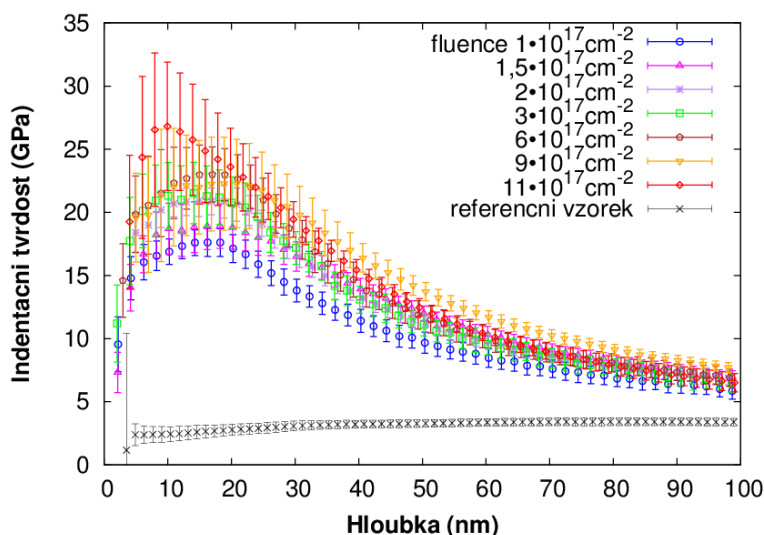
8.3 Povrchová tvrdost

Z mechanických vlastností byla měřena a vyhodnocována povrchová tvrdost. Hodnoty tvrdosti mají přímou souvislost se strukturálními změnami implantované oblasti a demonstrují vliv mikrostrukturálního vývoje. Výsledky měření povrchové tvrdosti studovaných dusíkem implantovaných titanových materiálů jsou členěny do dílčích kapitol podle charakteru tepelného zpracování, což umožňuje přehledně zobrazovat/posuzovat vliv studovaných parametrů (vliv fluence dusíkových iontů, vliv teploty při iontové implantaci a vliv poimplantačního žíhání).

Tvrdost modifikovaných titanových materiálů je prezentovaná prostřednictvím hloubkových profilů. Hloubkové profily umožňují komplexní hodnocení povrchové tvrdosti. Jejich typický tvar (obr. 66 – 72) reprezentuje tvrdou tenkou vrstvu na povrchu měkčího materiálu. V hloubce do cca 10 nm prudce roste indentační tvrdost. V této oblasti se projevuje vliv kalibrace měření a reálný tvar indentačního hrotu. V hloubkách cca (10 - 25) nm nastává ustálení hodnot indentační tvrdosti charakterizující vlastnosti vytvrzené vrstvy. Ve větších hloubkách, nad cca 25 nm, dochází k poklesu tvrdosti v důsledku měkčího nemodifikovaného materiálu.

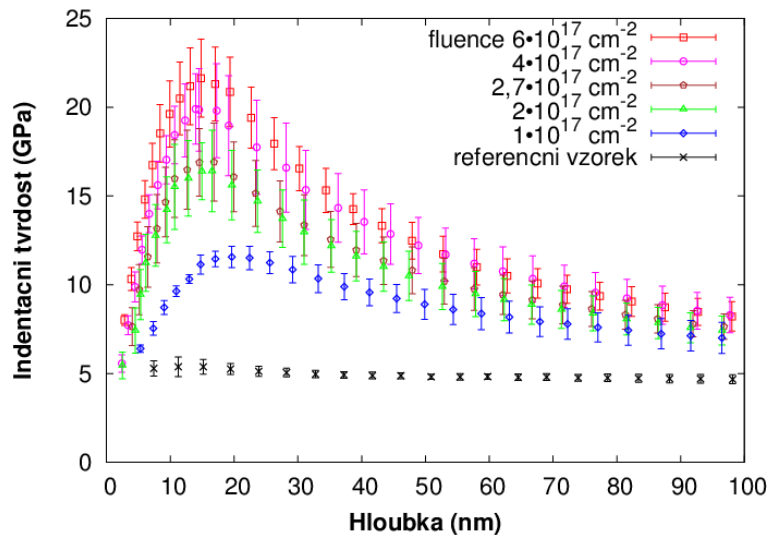
8.3.1 Indentační tvrdost povrchů iontově implantovaných při nízké teplotě

Výsledné hloubkové profily indentační tvrdosti **vzorků skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencemi v rozsahu $(1-11) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou na obr. 66. Hloubkové profily mají typický tvar odpovídající tenké vytvrzené vrstvě při povrchu. V hloubkách cca $(10 - 25) \text{ nm}$ nastává ustálení hodnot indentační tvrdosti. Tato oblast potvrzuje vytvoření vytvrzené vrstvy v modifikované zóně. Tvrdost implantovaných povrchů značně překračuje tvrdost nemodifikovaného referenčního vzorku. Je zřejmé, že se zvyšující fluencí roste indentační tvrdost a také rozptyl naměřených hodnot. Střední hodnota maximální povrchové tvrdosti nemodifikovaného substrátu se zvýšila z hodnoty přibližně $3,3 \text{ GPa}$ až na 27 GPa po implantaci s nejvyšší fluencí $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Maximální hodnoty tvrdosti jsou shrnuty v tab. 9. Jak je uvedeno v diskuzi této práce, hodnoty v tab. 9 mají pouze orientační charakter. Jsou získány měřeními na reálných površích značně se různících mírou specifické struktury a poruch. To se mimo jiné promítá i ve značném rozptylu hodnot měřených hloubkových profilů viz obr. 66 - 68.



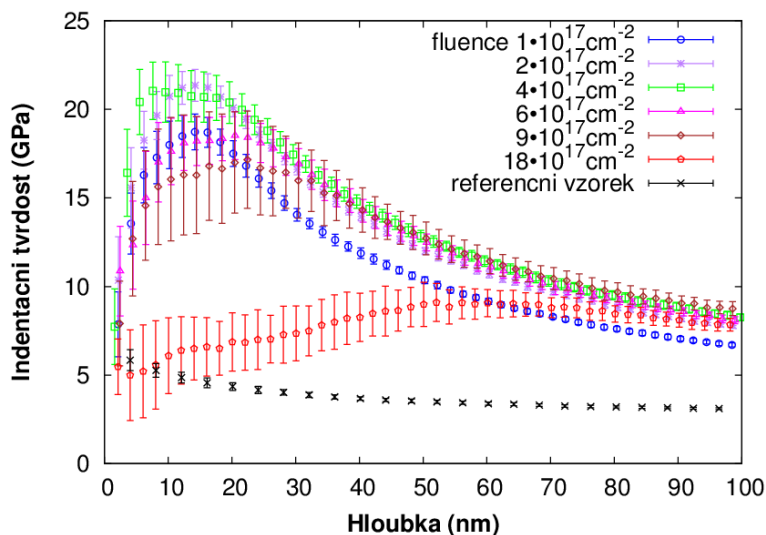
Obr. 66 Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) implantované dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-11) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

U **vzorků skupiny A+B** (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantovaných v rozsahu fluencí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, bylo prokázáno zvýšení indentační tvrdosti o více jak dvojnásobek oproti nemodifikovanému substrátu. Na obr. 67 jsou znázorněny výsledné hloubkové profily, ze kterých je patrné zvyšování povrchové tvrdosti s rostoucí fluencí implantovaných iontů [121, 130]. Střední hodnoty maximální povrchové tvrdosti jsou shrnuty v tab. 9.



Obr. 67 Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantované dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [121, 130].

Indentační tvrdost povrchu **vzorků skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) je charakterizována hloubkovými profily na obr. 68. Aplikace fluencí dusíkových iontů v rozmezí $(1-18) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ukázala proměnný trend vývoje tvrdosti. Je zřejmé, že povrchová tvrdost substrátu z hodnoty přibližně 5 GPa rostla s fluencí implantovaných dusíkových iontů až na hodnotu přibližně 21 GPa do fluence $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. S dalším zvyšováním fluence docházelo k postupnému poklesu povrchové tvrdosti. Střední hodnoty maximální povrchové tvrdosti jsou pro přehlednost shrnuty v tab. 9.



Obr. 68 Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantované dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-18) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 9 sumarizuje střední hodnoty maximální indentační tvrdosti získané měřením na modifikovaných površích studovaných materiálů (titan grade II, slitina Ti6Al4V a slitina Ti35Nb7Zr5Ta). Porovnání hodnot naznačuje shodný rostoucí trend povrchové tvrdosti s fluencí implantovaných iontů. Hraniční fluence, při které dochází k maximálnímu vytvrzení, se u

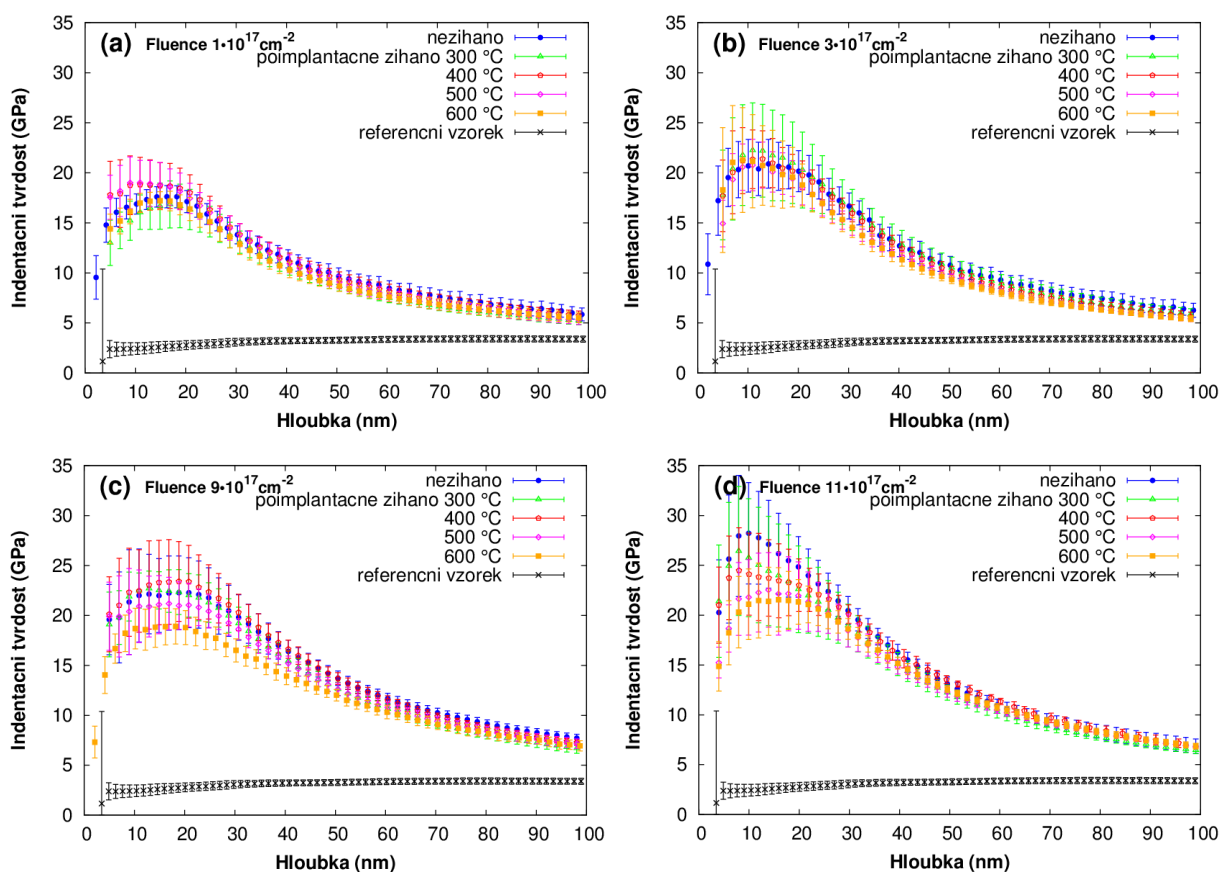
studovaných materiálů liší. Výsledky indikují, že při zvyšování fluence implantovaných iontů nad hraniční fluenci vede ke snižování povrchové tvrdosti.

Tab. 9 Střední hodnoty maximální indentační tvrdosti titanových materiálů implantovaných dusíkem při nízké teplotě do 100 °C vyhodnocené z hloubky do 30 nm.

Vzorky / fluence ($\times 10^{17}$) cm ⁻²		Ref. Vzorek	1	1,5	2	2,7	3	4	6	9	11	18
Titan grade II – α -Ti	Max. ind. tvrdost (GPa)	3,3	17,5	18,6	20,8	-	21,4	-	23	22,2	27	-
	Ind. hloubka (nm)	7-11	14-18	10-18	13-19	-	10-14	-	15-19	17-21	10	-
slitina Ti6Al4V – α + β -Ti	Max. ind. tvrdost (GPa)	5,3	11,5	-	16,3	16,4	-	19,8	21,6	-	-	-
	Ind. hloubka (nm)	14	19,6	-	17	16,8	-	18	14,8	-	-	-
slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti	Max. ind. tvrdost (GPa)	> 5	18,7	-	21,3	-	-	20,9	18,4	17	-	7,3
	Ind. hloubka (nm)	≤ 12	14	-	14	-	-	7,5	20	22	-	30

8.3.2 Indentační tvrdost iontově implantovaných povrchů poimplantačně žíhaných

Vliv poimplantačního žíhání na povrchovou tvrdost vzorků **skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencemi (1, 3, 9 a 11) $\cdot 10^{17}$ cm⁻² je ukázán na obr. 69. U nižších fluencí (tj. 1 a 3 $\cdot 10^{17}$ cm⁻²) není pozorován měřitelný vliv poimplantačního žíhání. U vyšších fluencí (tj. 9 a 11 $\cdot 10^{17}$ cm⁻²) je dopad poimplantačního žíhání pozorovatelný [122]. Výsledky demonstrují vliv teploty žíhání, tj. čas žíhání pro danou fluenci aplikovanou na vzorky byl stejný. Se zvyšováním teploty ve zkoumaném rozsahu (300 – 600) °C je patrné postupné snižování povrchové tvrdosti v obou případech vyšších aplikovaných fluencí. Výslednou tvrdost po žíhání mezi vzorky nelze srovnávat z několika důvodů. Prvním důvodem je, že každý vzorek byl implantován jinou fluencí. Druhým důvodem je čas žíhání. Vzorky s různými fluencemi nebyly žíhány po stejnou dobu. Doba žíhání odpovídá době implantace potřebné pro dosažení požadované fluence. Tento přístup byl zvolen za účelem vyhodnocení vlivu teploty poimplantačního žíhání a teploty žíhání při probíhající iontové implantaci.



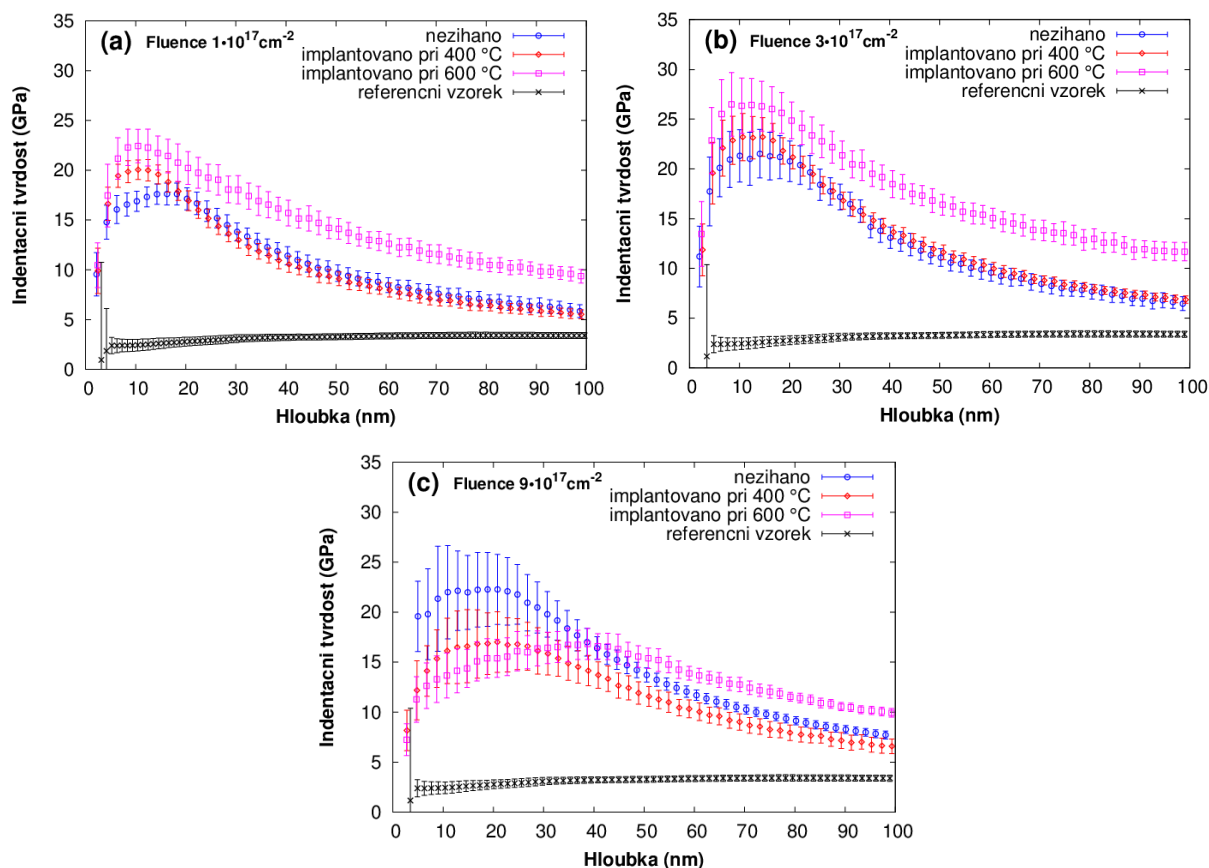
Obr. 69 Porovnání hloubkových profilů indentační tvrdosti vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných dusíkovými ionty při nízké teplotě do 100 °C s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (d) $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných při teplotách v rozmezí (300 - 600) °C [122].

8.3.3 Indentační tvrdost povrchů iontově implantovaných při zvýšené teplotě

Dopady zvýšené teploty při iontové implantaci byly s ohledem na postup výzkumu, náročnost a množství experimentálních prací studovány pro teploty 400 °C a 600 °C pro fluence (1, 3 a 9) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pro vzorky skupiny A (materiálové strukturní typy α -Ti) a pro teplotu 500 °C pro fluence (1, 2,7 a 6) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pro vzorky skupiny AB (materiálový strukturní typ α + β -Ti). Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků implantovaných při zvýšené teplotě jsou vždy pro názornost porovnány s profilem vzorku implantovaného při nízké teplotě do 100 °C (označeno nežiháno) a s profilem měřeným na nemodifikovaného substrátu.

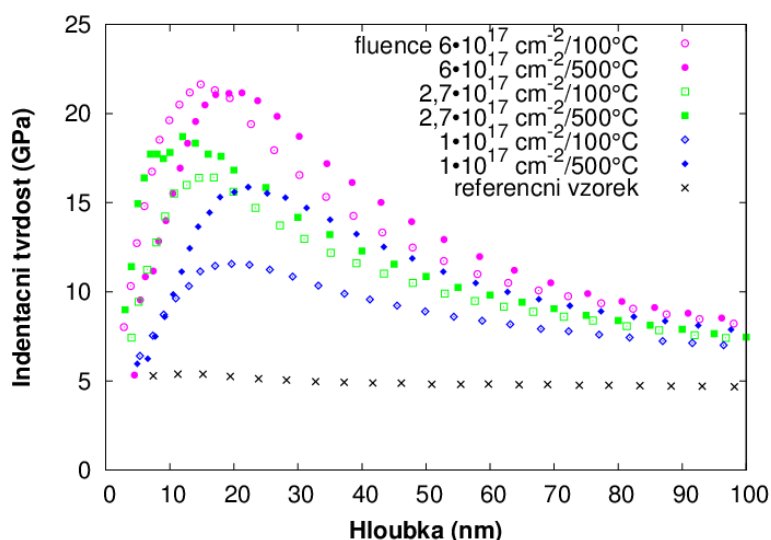
Výsledné hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků **skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných při zvýšené teplotě jsou na obr. 70. Zvýšená teplota při iontové implantaci s fluencemi (1 a 3) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ vedla ke zvýšení povrchové tvrdosti. Povrchová tvrdost vzorku implantovaného s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se zvýšila ze 17,5 GPa pro nežiháný stav na 20 GPa po žíhání při 400 °C a na 22,4 GPa po žíhání při 600 °C. Povrchová tvrdost vzorku implantovaného s fluencí $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se zvýšila ze 21,4 GPa pro nežiháný stav na 23,2 GPa po žíhání při 400 °C a na 26,4 GPa po žíhání při 600 °C. U vzorku ipmlatovaného s fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se žíhání při iontové implantaci projevilo negativním dopadem na povrchovou tvrdost. Povrchová tvrdost se

snížila ze 22,2 GPa pro nežíhaný stav na 16,9 GPa po žíhání při 400 °C a na 15,4 GPa po žíhání při 600 °C ve hloubce 21 nm.



Obr. 70 Porovnání hloubkových profilů indentační tvrdosti vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných dusíkovými ionty při nízké a zvýšené teplotě (400 a 600) °C s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Obr. 71 porovnává hloubkové profily indentační tvrdosti měřené na povrchu vzorků **skupiny AB** (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantované s fluencemi $(1, 2,7 \text{ a } 6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při zvýšené teplotě 500 °C a při nízké teplotě do 100 °C. U fluencí $(1 \text{ a } 2,7) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se významným způsobem projevil vliv teploty na zvýšení indentační tvrdosti. U vyšší fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ nebyl vliv teploty na indentační tvrdost pozorován. Výsledné profily na obr. 71 naznačují, že vliv zvýšené teploty na zvýšení indentační tvrdosti klesá se zvyšující fluencí. Povrchová tvrdost vzorku implantovaného s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se zvýšila z 11,5 GPa pro nežíhaný stav na 15,8 GPa po žíhání, u vzorku implantovaného s fluencí $2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ se povrchová tvrdost zvýšila ze 16,4 GPa pro nežíhaný stav na 18,3 GPa po žíhání a u vzorku implantovaného s fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ byla povrchová tvrdost 21,6 GPa pro nežíhaný stav a 21,1 GPa po žíhání [121].



Obr. 71 Porovnání hloubkových profilů indentační tvrdosti vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α - β -Ti struktura) implantovaných dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí (1-6) $\cdot 10^{17}$ cm^{-2} při nízké teplotě do 100 °C a při teplotě 500 °C [121].

8.4 Korozní chování

Korozní chování bylo testováno u vybraných materiálových typů v některých případech modifikací. S ohledem na potenciální biomedicínské aplikace bylo korozní chování studováno pouze v jediném médiu – fyziologickém solném roztoku.

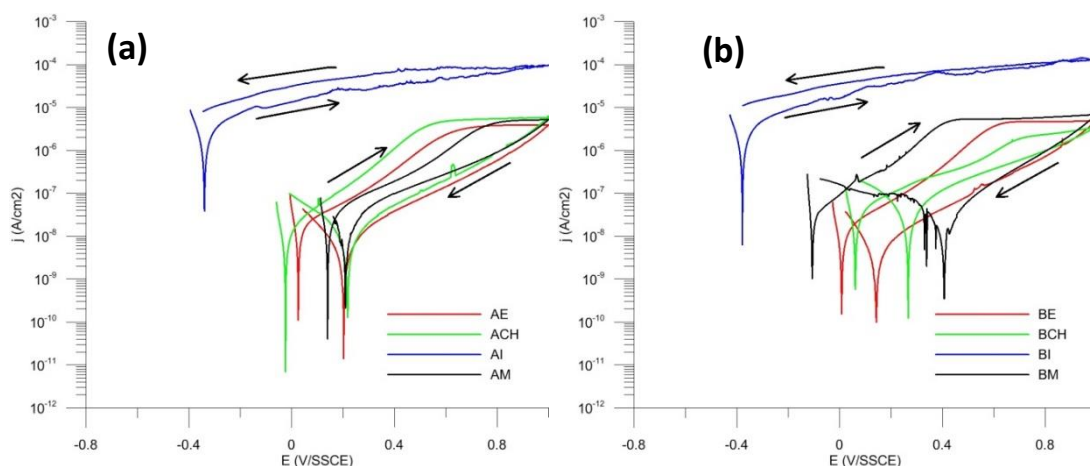
8.4.1 Vliv předúpravy povrchu na korozní vlastnosti

Dopad zkoumaných předúprav na korozní chování povrchu vzorků **skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura) a vzorků **skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) byl studován potenciodynamickým polarizačním měřením. V tab. 10 jsou sumarizovány hodnoty polarizačního odporu R_p a potenciálu nezatíženého obvodu E_{OCP} obou strukturních typů. Hodnoty potenciálu nezatíženého obvodu jsou na úrovni TiO_2 povrchů. Polarizační odpor, který je ekvivalentní reciproké hodnotě korozní rychlosti, je na srovnatelné úrovni u povrchů leptaných chemicky, elektrochemicky a mechanicky leštěných. U obou strukturních typů materiálu se sice liší absolutní hodnoty polarizačního odporu pro stejné předúpravy, pohybují se však ve stejném řádu. O dva řády nižší hodnota polarizačního odporu byla zjištěna u iontově odprašovaného povrchu. To indikuje, že korozní rychlost tímto způsobem předupraveného povrchu, je o dva řády vyšší oproti ostatním zkoumaným případům předúprav. Hodnoty polarizačního odporu jsou na srovnatelné úrovni pro oba zkoumané strukturní typy A i B.

Tab. 10 Polarizační odpor a potenciál nezatíženého obvodu povrchu vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) a vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) předupravených mechanickým leštěním M, chemickým leptáním CH, elektrochemickým leptáním E a iontovým rozprašováním I [127, 128].

Typ předúpravy	Rp (ohm cm ²)	Eocp (mV/SSCE)
ACH	3.43E+06	-3
AE	2.76E+06	41
AM	1.66E+06	170
AI	1.14E+04	-346
BM	2.82E+06	-78
BE	2.65E+06	20
BCH	1.08E+06	72
BI	1.20E+04	-380

Potenciodynamické křivky předupravených povrchů jsou znázorněny na obr. 72 pro oba materiálové strukturní typy. Poloha a tvar polarizačních křivek odpovídá trendu pozorovaném z hodnot v tab. 10. Křivky získané na vzorcích předupravených chemicky, elektrochemicky a mechanickým leštěním mají tvar typický pro pasivované povrchy. Pokles proudové hustoty během reverzní polarizace potvrzuje stabilitu pasivační ochranné povrchové vrstvy nativních oxidů. Polarizační křivka získaná z povrchu rozprašováním ionty je posunuta k vyšším proudovým hustotám ve směru záporného potenciálu, což potvrzuje nižší korozní odolnost povrchu oproti ostatním typům předúprav [127, 128]. Je pozorován kontinuální nárůst proudové hustoty i během reverzní polarizace. To indikuje aktivní rozpouštění povrchu, výměnu náboje a probíhající korozní proces.

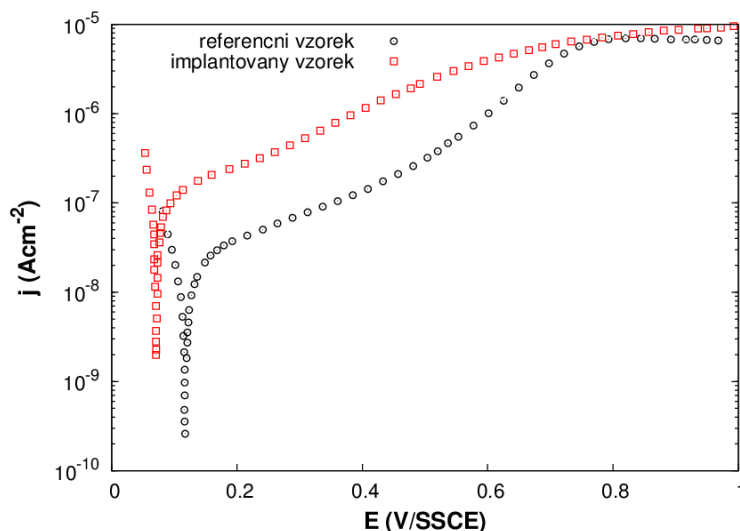


Obr. 72 Reverzní potenciodynamické křivky (a) vzorků skupiny A a (b) vzorků skupiny B předupravených elektrochemickým leptáním E, chemickým leptáním CH, iontovým rozprašováním I a mechanickým leštěním M.

8.4.1 Korozní vlastnosti dusíkem implantovaných povrchů

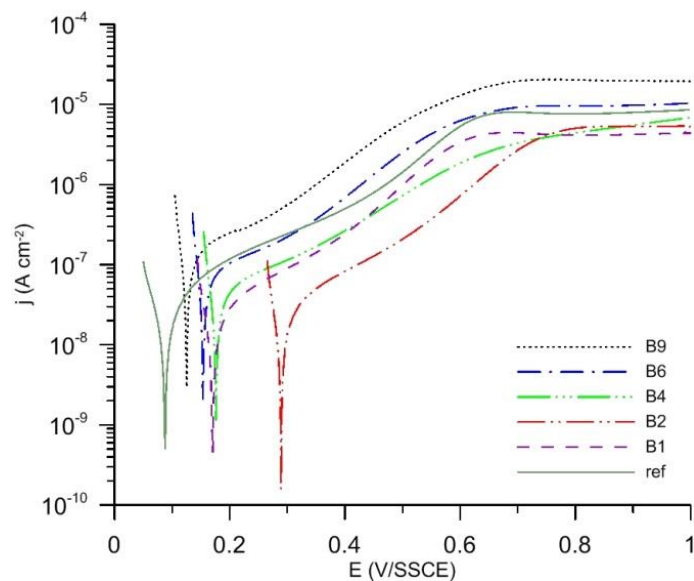
Korozní chování implantovaných vzorků **skupiny A** (Titan grade II – α -Ti struktura) bylo zkoumáno potenciodynamickým polarizačním měřením pouze pro nejvyšší aplikovanou fluenci dusíkových iontů $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [131]. Získaná potenciodynamická křivka na obr. 73 je porovnána

s potenciodynamickou křivkou nemodifikovaného substrátu. Polarizační křivka implantovaného povrchu je posunuta k vyšším proudovým hustotám a k nižším hodnotám potenciálu, což naznačuje nižší korozní odolnost implantovaného povrchu. Nižší potenciál indikuje, že korozní proces může probíhat snadněji a vyšší proudová hustota prokazuje vyšší korozní rychlost. Typický tvar polarizačních křivek však potvrzuje pasivní povrchy s nízkou korozní rychlostí.



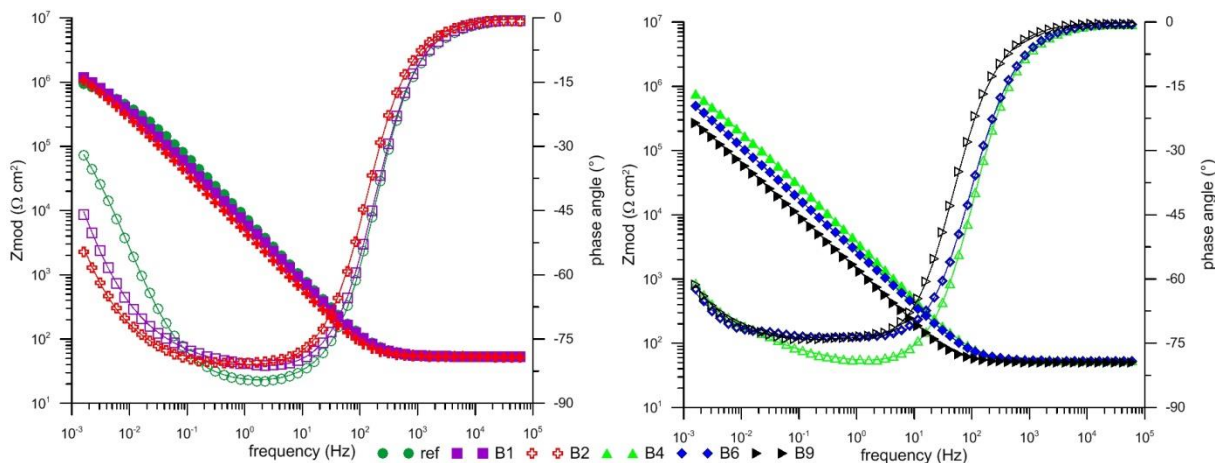
Obr. 73 Potenciodynamické křivky implantovaného vzorku skupiny A s fluencí $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a referenčního vzorku [131].

Korozní chování implantovaných vzorků **skupiny B** (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) bylo studováno podrobněji pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a potenciodynamického polarizačního měření. Výsledné potenciodynamické křivky polarizačního měření, jako první aproximace korozního chování modifikovaných povrchů, jsou na obr. 74. Z porovnání je zřejmý posun korozního potenciálu do oblasti více kladnějších hodnot oproti referenčnímu nemodifikovanému materiálu. Kromě toho korozní proudová hustota klesá s fluencí pro aplikované fluence (1, 2 a 4) $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Velmi podobné hodnoty byly registrovány pro povrchy implantované s fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Naopak mírně vyšší hodnota korozní proudové hustoty byla změřena na vzorku s fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

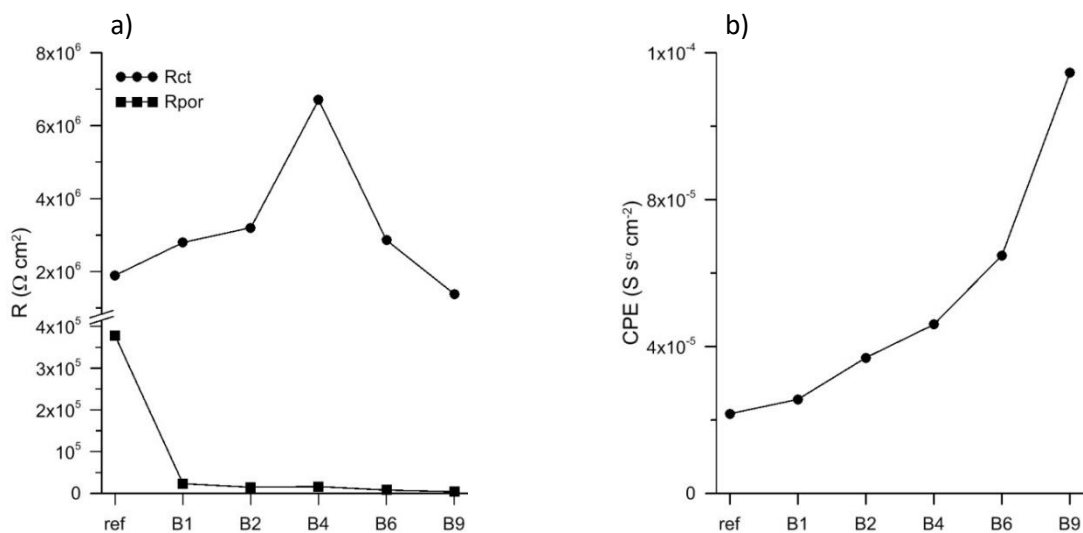


Obr. 74 Potenciodynamické křivky vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) a referenčního vzorku (ref) [125].

Vyhodnocení impedančních spekter zobrazených na obr. 75 umožňuje detailnější charakterizaci korozního chování modifikovaných povrchů na rozhraní s elektrolytem. Křivky získané po 12hodinové expozici implikují, že kapacitance se zvyšuje s rostoucí fluencí poměrně výrazně do fluence $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. To je zřejmé zejména z posuvu fázového úhlu, který konverguje k více záporným hodnotám při nízkých frekvencích. Pozorované chování je typické pro kapacitátory. Pro vyhodnocení impedančních spekter (obr. 75) byl použit ekvivalentní obvod znázorněný na obr. 22. V tomto obvodu byl ve shodě s pozorovaným chováním použit místo konstantního fázového členu (CPE) kondenzátor, který zohledňuje neideální chování systému. Obvod odpovídá dvouvrstvé struktuře pasivační vrstvy, kde vrchní vrstva je porézní a spodní vrstva je celistvá, kompaktní. Odůvodněnost použití zvoleného obvodu a použitého postupu vyhodnocení je popsáno v [125]. Výsledky analýzy impedančních spekter jsou graficky znázorněny na obr. 76. Odolnost proti přenosu náboje (R_{ct}), která je ekvivalentní reciproké hodnotě korozní rychlosti, se postupně zvyšuje do fluence $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. S dále se zvyšující fluencí odolnost proti přenosu náboje postupně klesá. Parametry vrchní porézní vrstvy systému (CPE_{out} a R_{por}) svědčí o zvyšující se kapacitanci se zvyšující se fluencí (obr. 76b). To odpovídá klesající tloušťce vrchní vrstvy, což indikuje také klesající trend R_{por} se zvyšující se fluencí dusíkových iontů (obr. 76a) [125].

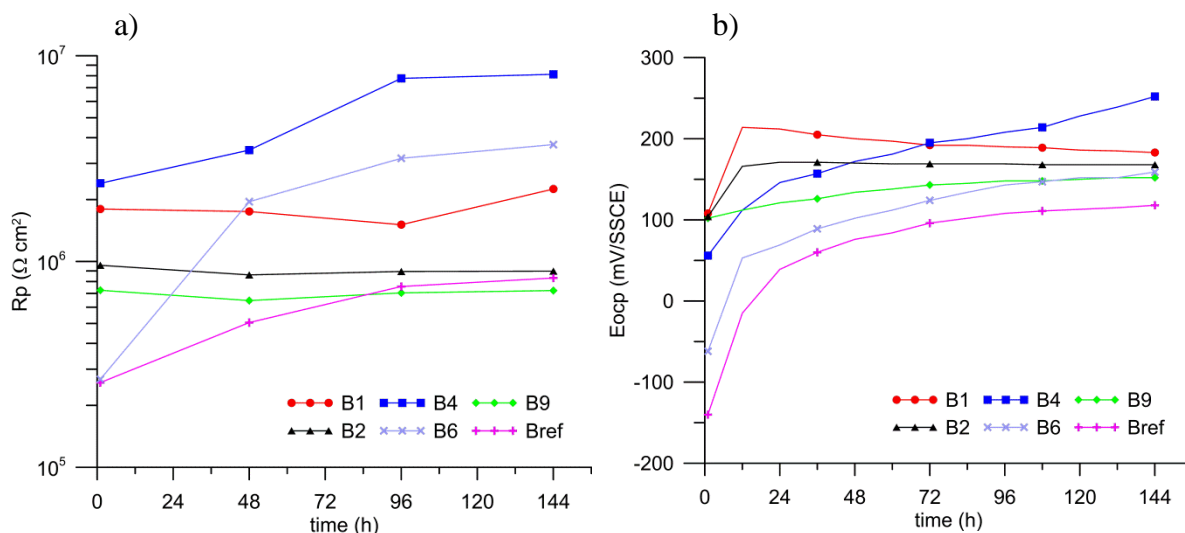


Obr. 75 Impedanční spektra vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantované s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) a referenčního vzorku (ref) [125].



Obr. 76 Výsledky elektrochemické impedanční spektroskopie provedené na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) a referenčním vzorku (ref) [125]. (a) Odolnost přenosu náboje (R_{ct}) a odolnost vrchní vrstvy (R_{por}) a (b) kapacitance vrchní vrstvy systému.

Pro potvrzení výše prezentovaných výsledků 12hodinového měření z obou metod byla provedena dodatečná dlouhodobá (144 hod.) potenciodynamická polarizační měření (obr. 77). Průběhy vyhodnocených veličin z potenciodynamických křivek na obr. 77 (polarizační odpor – R_p a korozní potenciál – E_{ocp}) neprokazují korozní napadení povrchů. Na všech površích sledované veličiny s časem vykazují rostoucí trend. Nejvyšší hodnoty jsou zaznamenány na povrchu implantovaného s fluencí $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, což je v souladu s 12hodinovými korozními testy [125].



Obr. 77 Časová závislost (a) polarizačního odporu (R_p) a (b) potenciálu nezatíženého obvodu (E_{ocp}) dusíkem implantovaných vzorků skupiny B [125].

9. Diskuze

Tato kapitola diskutuje výsledky uvedené v kapitole 8. Sledované parametry procesu iontové implantace (teplota, fluence), hloubková distribuce implantovaných iontů, strukturní změny a užité vlastnosti (tvrdost a korozní odolnost) jsou dávány do vzájemných souvislostí. Vzhledem k rozsahu studovaných variant (materiálových strukturních typů a iontové implantace při nízké teplotě, při zvýšené teplotě a poimplantačního žihání) je kapitola členěna do číslovaných podkapitol podle analyzované vlastnosti s možným prolínáním se s ostatními studovanými vlastnostmi. Podkapitoly jsou dále děleny do nečíslovaných odstavců podle konkrétního studovaného parametru/varianty modifikace.

9.1 Hloubková distribuce implantované příměsi

Vliv tenké kontaminační vrstvy uhlíku na hloubkovou distribuci dusíku byl studován zejména kvůli olejovému typu čerpání vakuové komory. Navržený postup řešení (tj. modelová depozice kontaminační vrstvy vybraných tloušťek) a prezentovaný matematický model lze zobecnit na vliv tenké vrstvy kontaminantu na povrchu implantovaného materiálu. Výsledky v kapitole 8.1.1 jsou však striktně zaměřeny na uhlík kontaminující povrch implantovaný dusíkem. Experimentální hloubkové koncentrační profily na obr. 25 dokládají vliv kontaminační vrstvy nejen na polohu maxima, ale také na hodnotu maximální koncentrace implantované příměsi. Experimentální profily nelogicky naznačují, že se zvyšující se tloušťkou kontaminační vrstvy se poloha maxima koncentrace posouvá více do hloubky, maximální koncentrace se zvyšuje a obohacená oblast se zužuje. Pro pochopení pozorovaného chování byly provedeny simulace experimentálního systému uhlíková kontaminační vrstva na povrchu

titanové slitiny implantované dusíkovými ionty. Výsledné hloubkové profily dusíku na obr. 26 počítané pro uvedený systém v simulačním programu SRIM 2013 potvrzují trend pozorovaný u experimentálních profilů. Studovaný systém vrstva/substrát je heterogenní s odlišnou strukturou a hustotou materiálů. Je zřejmé, že hodnoty promítnutých dosahů a rozptylů souvisí s hustotou materiálu, jak uvádí tab. 2 pro 45 keV a 90 keV ionty dusíku. Urychlené dusíkové ionty při kolizích s atomy uhlíku ztrácí energií, což vede k hypotéze, že dosah implantovaných iontů se bude snižovat se zvyšující se tloušťkou kontaminující vrstvy. To se však zdá, že je v rozporu s pozorovaným trendem vývoje koncentračních profilů. Navržený matematický model (51) vycházející z Gaussova normálního rozdělení (22) pracuje s novým rozdělením energií implantovaných dusíkových iontů po průletu kontaminující uhlíkovou vrstvou. Vývoj distribuce energie dusíkových iontů na obr. 28 názorně ukazuje, jak se se zvyšující tloušťkou uhlíkové vrstvy snižuje energie iontů dusíku. Výsledné hloubkové profily počítané podle navrženého modelu zachovávají trend pozorovaný u experimentálních profilů i u profilů počítaných simulačním programem SRIM 2013 pokud jsou profily vynášeny vůči povrchu (spodní část obr. 29). Dobrá shoda modelu s experimentálními daty a daty ze simulace SRIM 2013 plyne rovněž z porovnání na obr. 30. Pokud jsou profily vynášeny vůči rozhraní systému vrstva/substrát (horní část obr. 29) je patrné, že se zvyšující se tloušťkou kontaminační vrstvy dochází k posunu maxima dusíkové koncentrace směrem k rozhraní (k povrchu). Zúžení koncentračního profilu (obohacené vrstvy) se zvyšující se tloušťkou kontaminační vrstvy dále přispívá k nižší hloubce obohacení substrátu. Podrobná analýza v kapitole 8.1.1 ukazuje, že experimentální měření vzorků s povrchovou kontaminací, kde jsou koncentrační profily měřeny a vynášeny od povrchu, může vést k nesprávné interpretaci dat a zkreslení reálné tloušťky obohacené oblasti dopovaného materiálů. Je ukázáno, že uhlíková kontaminace povrchu vede jak k posunu maxim koncentrace, tak k nárůstu maximální koncentrace. Pokud je systém uhlíková kontaminační vrstva/substrát vnímán nesprávně jako homogenní, tj. materiál s jednotnou strukturou a hustotou, jeví se obohacení materiálu jako intenzivnější (posun maxima do vyšší hloubky a nárůst maximální koncentrace). Tento paradox je způsoben nižší hustotou uhlíkové kontaminační vrstvy, v níž jsou energetické ztráty iontů nižší oproti dopované titanové slitině (obr. 27a). Celkově potom lépe prostupný uhlíkový pás na titanovém substrátu, vnímaný jako homogenní povrch, způsobuje dojem zvýšeného obohacení povrchu titanové slitiny se zvyšující se tloušťkou kontaminační vrstvy. Rozdílná deformace tvaru experimentálních koncentračních profilů (obr. 25) patrně souvisí s kontaminační uhlíkovou vrstvou. Nižší energetické ztráty v uhlíkové vrstvě (obr. 27a) omezují generování vakancí (obr. 27b) oproti substrátu bez kontaminace. Zvýšená koncentrace vakancí v blízkosti povrchu bez

kontaminující vrstvy vede k masivnější deformaci koncentračního profilu směrem k povrchu mechanismem radiací stimulované difúze (RED) oproti povrchům s kontaminační vrstvou. Toto chování lze dobře pozorovat z porovnání koncentračních profilů dusíku a vakancí na obr. 30.

Iontová implantace při nízké teplotě vedla k obohacení povrchu s typickým tvarem hloubkových koncentračních profilů (obr. 31, 33) pro materiálové strukturní typy α -Ti a β -Ti (vzorky skupin A a B). Nepravidelný tvar koncentračních profilů změřených na vzorcích skupiny AB (strukturní typ $\alpha+\beta$) souvisí s odlišnou metodou měření a s tím souvisejícím zpracováním a vyhodnocením dat. U vzorků skupiny AB byla použita metoda RBS, u vzorků skupiny A a B byla použita metoda GD-OES. Výsledné koncentrační profily potvrzují, že s rostoucí fluencí roste koncentrace implantovaného dusíku, jak je zřejmé z obr. 31-33. Koncentrace roste do **saturační fluence**, pak se koncentrace snižuje. Výsledné koncentrační profily indikují, že saturační fluence se pohybuje mezi $(3 \text{ a } 6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pro vzorky skupiny A a B. Nejvyšší koncentrace u vzorků skupiny A byla změřena pro fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a u vzorků skupiny B pro fluenci $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Uvedené konkrétní hodnoty saturační fluence však mohou být zavádějící, z důvodu pouze vybrané řady fluencí, které byly zkoumány. U vzorků skupiny AB nebyly experimenty za tímto účelem prováděny. Pozorovaný pokles koncentrace dusíku při aplikování fluence vyšší, než je saturační, je způsoben několika současně působícími jevy/faktory.

1. Bodové poruchy jsou generovány směrem k povrchu jako důsledek kolizí pronikajících iontů s atomy substrátu. Difúze implantovaného dusíku po radiálních poruchách mřížky (RED – radiací stimulovaná difúze) vede k migraci dusíku k povrchu a až k jeho možnému unikání z povrchu při nasycení. Vyšší fluence vede ke generování většího množství radiálních poruch (vakancí, intersticiál) a masivnější migraci dusíku k povrchu. To je zřejmé z porovnání koncentračních profilů na obr. 31 a 33.

2. Nízká teplota při implantaci nepodporuje difúzi implantovaných iontů do hloubky materiálu. V hlubší oblasti od povrchu je minoritní koncentrace poruch a negenerují se implantováním iontů.

3. Začlenění dusíkových iontů do struktury je provázáno neuspořádaností a pnutím. Omezená migrace dusíkových iontů způsobuje jejich hromadění a nárůst koncentrace v malém objemu. Při saturaci krystalová mřížka nedokáže pojmout více dusíkových iontů, dochází k uvolnění extrémní napjatosti za vzniku trhlin a puchýřů (obr. 49, 61 – 65). Tyto jevy jsou nutně spojené s unikáním implantovaného dusíku ze struktury materiálu.

Dodatečné žihání bylo studováno pouze u vzorků skupiny A. GD-OES měření dusíkové koncentrace dodatečně žihaných vzorků skupiny A implantovaných při nízké teplotě neprokázalo vliv poimplantačního žihání v oboru studovaných teplot (300, 400, 500, 600) °C na migraci

dusíkových atomů (obr. 34). Pozorovatelné rozdíly jsou na úrovni detekční schopnosti použité metody a neprokazují migraci dusíku v důsledku poimplantačního žíhání. Vliv teploty poimplantačního žíhání se nemění ani s velikostí fluence dusíkových iontů. Pro ověření dopadu poimplantačního žíhání byl hloubkový profil dusíku vzorku skupiny A implantovaného s nejvyšší fluencí $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ měřen metodou SIMS, která má nejvyšší citlivost z dostupných metod měření chemického složení. Výsledné hloubkové profily na obr. 35 neprokazují jednoznačný dopad poimplantačního žíhání na deformaci koncentračního profilu indikující masivní migraci dusíkových iontů.

Zvýšená teplota při iontové implantaci vedla k měřitelné změně koncentračního profilu dusíku v závislosti na teplotě a také v závislosti na aplikované fluenci (obr. 36 - 38). Se zvyšující se teplotou klesá maximální koncentrace a hloubkový profil se zplošťuje. Tento trend je pozorován u všech zkoumaných materiálových typů, avšak míra poklesu koncentrace, zploštění a tvar koncentračního profilu se liší s aplikovanou fluencí dusíkových iontů. Výzkum provedený na materiálových strukturních typech α -Ti a β -Ti (vzorky skupiny A a B) byl koncipovaný obdobně. Přestože byly koncentrační profily vzorků skupiny A měřeny metodou GD-OES a vzorků skupiny B metodou SIMS, výsledné chování obou materiálových strukturních typů je obdobné (obr. 36 a 37). To naznačuje, že v obou materiálových typech (α -Ti – hcp krystalová mřížka a β -Ti – bcc krystalová mřížka) nedochází k zásadně odlišnému působení mřížky na povahu migrace dusíkových atomů a také, že obě metody měření umožňují zachytit vývoj koncentračního profilu. Z porovnání koncentračních profilů vzorků skupiny A implantovaných při zvýšené teplotě s nejnižší fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 36a) je patrná migrace implantovaného dusíku přednostně směrem k povrchu. Hnací silou pozorovaného vývoje koncentračního profilu je vysoká koncentrace radiačních poruch a koncentrační spád atomů dusíku, jejichž deficit v této oblasti při povrchu vznikl v důsledku doletu iontů do větší hloubky pod povrchem. Migrace dusíku k povrchu je tak masivní, že vyvolává celkovou deformaci koncentračního profilu, jehož tvar se zcela změní oproti typickému Gaussovskému tvaru generovanému implantací při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Nejvýraznější pokles koncentrace dusíku se zvyšující se teplotou při implantaci je pozorován po implantaci se střední fluencí $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 36b). Při této fluenci se projevují znaky nasycení (povrchové defekty ve formě puchýřků, trhlin a kráterů – obr. 61d), které vedou k unikání implantované příměsi. Porovnání výsledných hloubkových profilů (obr. 36b) dokumentuje, že zvýšená teplota přispívá k unikání dusíku z implantovaného materiálu. Fluence iontů je pravděpodobně tak vysoká, že migrace dusíkových atomů nezpůsobí změnu tvaru profilu tak výraznou jako u nižší fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Dopad zvýšené teploty při implantaci na migraci dusíku směrem do hloubky materiálu není pozorován. Možnou

příčinou je kráterový efekt, který zkresluje data měřená ve větších hloubkách tím více, čím je nižší koncentrace příměsi. Významný pokles koncentrace po implantaci při zvýšené teplotě je pozorován také u nejvyšší studované fluence $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ oproti nízkoteplotně implantovanému vzorku (obr. 36c). U takto vysoké fluence dochází k výraznému přesycení struktury (krátery, praskliny – obr. 61f). Zvýšená teplota při implantaci s touto fluencí vede k poklesu koncentrace na rovnovážnou úroveň přibližně 50 at.% dusíku (tj. odpovídá stechiometrickému poměru TiN). Zvyšující se teplota patrně nemá vliv na další pokles koncentrace, která se udržuje na rovnovážné úrovni. Diskutovaný vývoj koncentračních profilů vzorků skupiny A pro aplikované fluence implantovaného dusíku při zvýšené teplotě lze obdobně aplikovat pro vzorky skupiny B. Odlišností koncentračních profilů vzorků skupiny B od profilů vzorků skupiny A je nižší maximální hloubka obohacení u všech studovaných fluencí aplikovaných implantací při zvýšené teplotě. Je známo, že difúze dusíku v β -Ti slitinách je potlačena beta stabilizující legurami [109, 110], které mohou mít vliv i na dolet iontů. Je však třeba mít na paměti obtížné škálování a přepočítávání dat na ose x na hloubku. Data jsou primárně měřena jako čas odprašování při hloubkové analýze chemického složení. Tato nesnáze je zřejmá při porovnání hloubkových profilů vzorků skupiny B implantovaných při nízké teplotě (obr. 33) měřených metodou GD-OES s odpovídajícími hloubkovými profily (nežíhané vzorky, tj. implantované při nízké teplotě) měřenými metodou SIMS (obr. 37). Metoda SIMS disponuje větší citlivostí a rozlišovací schopností ve srovnání s metodou GD-OES. To se patrně projevilo při porovnávání hloubkových koncentračních profilů vzorků skupiny B, které naznačuje, že zvyšující se teplota při iontové implantaci mírně přispívá k migraci dusíku směrem do hloubky materiálu. Na migraci má patrně vliv i hodnota fluence. Při nejnižší fluenci migrace dusíku do hloubky materiálu detekována nebyla.

Pozorovaný efekt zvýšené teploty při iontové implantaci na hloubkovou distribuci dusíku potvrzují rovněž hloubkové profily na obr. 38 měřené metodou RBS na vzorcích skupiny AB (slitiny Ti6Al4V - materiálový strukturní typ $\alpha+\beta$ -Ti). Přestože výsledky neposkytují možnost hodnocení vývoje hloubkové distribuce v závislosti na zvýšené teplotě (byla aplikována pouze jediná teplota žíhání – 500 °C), je z nich dobře patrný efekt fluence na hloubkovou distribuci dusíku při implantaci za zvýšené teploty. Zvýšená teplota indukuje přednostní migraci dusíku k povrchu. S rostoucí fluencí se významně zvyšuje množství dusíkových atomů redistribuovaných do nižších hloubek k povrchu. To potvrzuje dominující vliv radiačních poruch mřížky na směr difúze dusíku. Vliv koncentračního spádu je evidentně doplňkový, neboť dusík směrem do hloubky vzorku, kde je minimum poruch mřížky, difunduje minoritně. Výsledky na obr. 38, demonstrující uvedený efekt koncentrace radiačních poruch (úměrný fluenci dusíkových iontů), jsou do určité míry ovlivněny/zkresleny dobou žíhání (dobou procesu implantace při zvýšené teplotě). Pro dosažení vyšší fluence při zachování konstantní hodnoty iontového proudu je potřebný

delší čas, po který zároveň probíhá žihání. Přestože čas žihání porovnávaných hloubkových profilů na obr. 38 není stejný [121], výsledky dobře dokreslují vliv fluence na migraci dusíkových atomů při implantaci za zvýšené teploty a tvoří s hloubkovými profily vzorků A a B ucelený soubor dat poskytujících hodnocení a posouzení fyzikálních jevů odehrávajících se v implantovaných površích.

9.2 Mikrostruktura a fázové složení

Dopad předúpravy povrchu na výchozí stav vzorků demonstruje vývoj dubletu difraktující hexagonální α -Ti 101 a 121 struktury na obr. 39. Porovnání těchto dvou linií ukazuje jak pouhý výchozí stav povrchu po elektrolytickém leštění, iontovém odprašování, mechanickém leštění nebo tepelném žihání ovlivňuje tvar difrakčního záznamu. Na výsledky fázové analýzy (identifikaci základních fází α -Ti, β -Ti, TiN, Ti₂N) podobná deformace píku nemá větší dopad. V případě vyhodnocování intersticiálně umístěného dusíku Ti(+N), který lze určit z deformace základní buňky titanové krystalové struktury, je pozorovaná deformace difrakčního záznamu po leštění nepřijatelná. Řezání, broušení a leštění povrchu způsobuje deformaci mřížky v povrchových vrstvách, projevující se na difrakčním záznamu (obr. 39, 41a) a vyvolávající vnitřní pnutí (obr. 41c). Za účelem sjednocení výchozího stavu vzorků a odstranění deformace mřížky po mechanickém leštění byly aplikovány předúpravy ve formě tepelného žihání (bezúběrová varianta zpracování), chemického, elektrochemického a iontového leptání (úběrové varianty). Detailní vývoj mikrodeformace mřížky a velikosti krystalitů vzorků skupiny A (α -Ti struktura) po tepelném žihání je uveden na obr. 40. Je zřejmé, že mikrodeformace mřížky je účinně redukována se zvyšující se teplotou a dobou žihání. Zároveň však dochází k růstu krystalitů. Změna velikosti krystalitů je nevyhovující s ohledem na ovlivnění dalších vlastností materiálu, jejichž změna by limitovala praktické aplikace součásti, která by měla být v budoucnu pouze zpracována iontovou implantací. Dále byl ověřen dopad aplikace úběrových metod předúpravy, tj. chemického, elektrochemického a iontového leptání na vyleštěný titanový povrch. Z mikrodeformace mřížky byly stanoveny výsledné hodnoty vnitřního pnutí metodou $\sin^2\psi$ na základě měření difrakčního záznamu dubletu α -Ti 121 (obr. 41a, b) [127]. Vývoj vnitřního pnutí po odleptání shodné tloušťky povrchové vrstvy 5 μm je znázorněn na obr. 41c. Vnitřní pnutí (-177 MPa) v mechanicky leštěném povrchu bylo redukováno leptáním s následující posloupností technik – chemické leptání (-119 MPa), iontové leptání (-29 MPa) a elektrochemické leptání (28 MPa). Je evidentní, že vnitřní pnutí se odleptáním povrchové vrstvy snižuje. Přestože byla odebrána srovnatelná tloušťka, vnitřní pnutí se po zpracování povrchu uvedenými technikami liší. Důvodem je pravděpodobně působení dvou hlavních jevů. 1. Nerovnoměrné odleptání povrchu po chemickém a elektrochemickém leptání (obr. 57c, d). Odleptání materiálu těmito metodami je značně ovlivněno krystalografickou orientací zrn. To je velmi dobře pozorovatelné na hrubozrnné β -Ti struktuře Ti₃₅Nb₇Zr₅Ta slitiny (obr. 59c, d).

Nerovnoměrně odleptaná zrna, což potvrzuje rovněž velký rozptyl hodnot drsnosti (obr. 58, 60), představují rezervoáry zadrženého pnutí ve struktuře.

2. Specifické dopady technik leptání. Elektrické pulzy nebo bombardování ionty může dále ovlivnit zadržené pnutí ve struktuře [127]. Se zřetelem na uvedené výsledky, technologickou náročnost metody předúpravy a výslednou hodnotu drsnosti bylo rozhodnuto, že pro experimenty zaměřené na detailní studium struktury po iontové implantaci bude povrch vzorků předupraven elektrolytickým leptáním. Tato metoda je časově efektivní a povrch po její aplikaci se výrazně nezdrsňuje, což je důležité jak z hlediska navazujících metod diagnostiky vlastností, tak z hlediska praktických aplikací.

Strukturní skladba dusíkem implantovaných povrchů všech studovaných titanových materiálů (Titan grade II – α -Ti struktura, slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura a slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) je obdobná. Kromě matricových fází byl identifikován nitrid titanu TiN a intersticiální tuhý roztok dusíku v titanu Ti(+N) (obr. 42, 46, 47). Výsledky potvrzují schopnost implantovaného dusíku stabilizovat α -Ti fázi v povrchu $\alpha+\beta$ Ti6Al4V slitiny (tab. 3). Tato pozorování potvrzuje Schmidt a kol. [88] na stejné slitině implantované dusíkovými ionty. Provedený výzkum ukazuje, že implantace dusíku do slitiny Ti35Nb7Zr5Ta (β -Ti strukturní typ) vede také, ke stabilizaci α -Ti fáze, pouze však při nízké fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 47). U vyšších fluencí aplikovaných do slitiny Ti35Nb7Zr5Ta nebyla α -Ti fáze identifikována. α -Ti fáze v implantovaném β -Ti povrchu byla identifikována s modifikovaným mřížkovým parametrem, což indikuje, že obsahuje dusíkové atomy a tvoří tzv. intersticiální tuhý roztok α -Ti(+N) (obr. 47). Vzhledem ke Gaussovskému typu rozložení dusíkové příměsi je minimální koncentrace, která postačuje pro tvorbu TiN dosažena v úzkém pásu v hloubce přibližně (50 – 150) nm (obr. 33). Zvýšená koncentrace dusíku od okolí maxima směrem k povrchu i směrem do hloubky vzorku nedosahuje minimální potřebné koncentrace pro tvorbu TiN ($\sim 5 - 23 \text{ at. } \%$), jak plyne z rovnovážného diagramu Ti-N [82, 133, 134] a pravděpodobně vede k transformaci β -Ti \rightarrow α -Ti a tvorbě α -Ti(+N) [108, 109]. U vyšších fluencí je koncentrace dusíku nižší, než je koncentrace potřebná pro tvorbu TiN, pouze v úzké oblasti směrem do hloubky vzorku (obr. 33). Takto úzká oblast pravděpodobně obsahuje malé množství α -Ti(+N), které je pod detekční mezí XRD. Tato zjištění potvrzuje zobrazení úzkého přechodového pásu na příčném řezu z TEM na obr. 49. Zmíněné vysvětlení podporuje zjištění Gordina a kol. [106], který implantoval β -Ti slitinu s vysokou fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, jejíž povrchová struktura vyšetřovaná metodou XRD byla bez známek α -Ti(+N).

Kumulovaná distribuce fází (koncentrace fází v závislosti na úhlu dopadu, resp. hloubce) na obr. 43 ukazuje strukturní skladbu implantovaného povrchu α -Ti struktury (titan grade II) ve složení – souvislá tenká vrstva TiN / přechodová oblast TiN + Ti(+N) + α -Ti / titanová matrice

α -Ti. Tuto interpretaci dat změřených metodou XRD na obr. 43 potvrzuje příčný řez z TEM na obr. 44a. Pro ostatní studované materiálové typy lze uvažovat obdobnou strukturní skladbu implantované oblasti vzhledem k projevu zvýšené tvrdosti (obr. 66, 67, 68). Nicméně členění fázového složení povrchu ve smyslu zmíněné strukturní skladby přímo souvisí s distribucí implantovaného dusíku (obr. 31, 32, 33). U vyšších fluencí je hraniční koncentrace dusíku pro tvorbu TiN dosažena v souvislé vrstvě od povrchu směrem do hloubky a vede k tvorbě kompaktní povrchové vrstvy TiN, jak je dokumentováno příčnými řezy u vzorku z α -Ti struktury implantovaného $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 44a) a u vzorku z β -Ti struktury implantovaného $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 49). U nižších fluencí je dosaženo hraniční koncentrace dusíku pro tvorbu TiN v úzkém pásu okolo maxima (např. pro fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ obr. 31, 33), což vede k tvorbě buď nekompaktní TiN vrstvy nebo vrstvy TiN v úzkém pásu pod povrchem. Výsledky detailní XRD analýzy na obr. 45 a 48 potvrzují zmíněný vliv hloubkové distribuce dusíku na tvorbu fází a jejich distribuci v implantované povrchové oblasti. Pro materiálový strukturní typ α -Ti výsledky na obr. 45 naznačují, že od fluence $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ je povrch pokrytý kompaktní vrstvou TiN, jehož koncentrace s hloubkou klesá. Pro materiálový strukturní typ β -Ti (obr. 48) je vývojový trend obdobný, avšak výsledky naznačují, že kompaktní vrstva se formuje již od fluence $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Toto pozorování patrně souvisí s tím, že fluence $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ vedla v β -Ti struktuře k maximální koncentraci přibližně 45 at. % a hraniční koncentrace pro tvorbu TiN bylo dosaženo v relativně širokém pásu od povrchu směrem do hloubky materiálu. Naproti tomu v α -Ti materiálovém strukturním typu vyvolala fluence $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ maximální koncentraci přibližně 38 at. % a hraniční koncentrace pro tvorbu TiN byla dosažena pouze v úzkém pásu okolo maxima. Je známo, že vysoká koncentrace betastabilizujících prvků vede k velmi omezené migraci dusíkových atomů v β -Ti matici [110], což může mít za následek hromadění atomů v blízkosti jejich doletu a lokální zvýšení koncentrace. Výsledky kvantitativní fázové analýzy XRD (obr. 45 a 48) dále ukazují, že po dosažení prahové fluence pro tvorbu kompaktní vrstvy TiN se zastoupení fází v povrchu s dále se zvyšující fluencí nevyvíjí. Koncentrace TiN se dostane na své maximum, na kterém zůstává i s dále se zvyšující fluencí. To přímo nesleduje vývoj koncentrace dusíku. Maximální koncentrace dusíku se zvyšuje až na hodnotu přibližně 67 at. % aplikováním fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ v materiálovém strukturním typu α -Ti a na hodnotu přibližně 63 at. % aplikováním fluence $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ v materiálovém strukturním typu β -Ti, viz **saturační fluence** v bodě 9.1. Výsledky ukazují, že po překročení saturační fluence dochází k jistému poklesu koncentrace dusíku, ale nikoliv ke změně v zastoupení fází a poklesu TiN ve struktuře.

Komplexní strukturní analýza s ohledem na povrchovou morfologii a s ohledem na mikrostrukturu tvořené TiN vrstvy ukazuje, že k projevům **saturace mřížky dusíkem** dochází ještě před pozorováním saturační fluence stanovené z koncentračních profilů. Skeny povrchové

morfologie na obr. 61 a 64 dokumentují lokální strukturní změny (tvorba defektů – puchýřů, obr. 61c) ještě před dosažením saturační fluence pozorované z koncentračních profilů. Lze rovněž předpokládat, že prahová fluence pro tvorbu kompaktní vrstvy TiN může být lokálně (v některých zrnech) na jiné úrovni, než je pozorováno XRD měřením, neboť výsledky jsou stanoveny integrálně z plochy (resp. objemu) analyzovaného povrchu. Orientace mřížky vůči směru dopadu iontů může ovlivňovat četnost kolizí dopadajícího iontu s atomy mřížky, a tedy jeho dolet. Je zřejmé, že u polykrytalické struktury saturace dusíkem probíhá v některých krystalografických směrech při nižší fluenci (obr. 61) než v jiných krystalografických směrech. S ohledem na distribuci dusíkových atomů, k samotnému přesycení dochází v oblasti maxima lokalizovaného pro aplikovanou energii iontů v hloubce přibližně (70-100) nm. Při přesycení dochází v této hloubce ke kumulaci napětí generující nanotrhliny (obr. 44b). Propojování nanotrhlín vede k lokálnímu porušení soudržnosti mřížky a k vyklenutí materiálu směrem k volnému povrchu (obr. 44c) – tj. tvorba trhlin a puchýřů. Vzniklé puchýře tedy nepředstavují odlupování vrstvy TiN od substrátu, nýbrž její porušení v centrální oblasti. Část TiN vrstvy přiléhající k substrátu zůstává kompaktní a poskytuje základnímu materiálu stabilní ochranu např. proti korozi (obr. 75, 77, 78). Aplikace fluencí vyšších, než saturačních vedou k dalším strukturním změnám povrchu – typicky defektům ve formě kráterů a pórů. Intenzivní bombardování povrchu ionty při vysokých fluencích způsobuje masivní rozprašování atomů materiálu z povrchu. Puchýře jsou v důsledku rozprašování ztenčovány až jejich vrchlík odpadne a vytvoří se kráter (obr. 61e,f a 64d,e). Dusík hromadící se v TiN vrstvě evidentně uniká ze struktury v důsledku tvorby puchýřů. Intenzivní přesycení TiN struktury patrně vede k tvorbě pórů (obr. 63b, 64e), které jsou komplementárním projevem unikání implantovaného dusíku z přesycené struktury. Póry se tvoří na celém povrchu i uvnitř kráterů, což potvrzuje extrémní míru přesycení. Póry jsou orientované kolmo k povrchu a zasahují od povrchu až do centrální oblasti TiN vrstvy (obr. 62). Výsledky výzkumu zatím neumožňují jednoznačné vysvětlení vzniku pórů. Je uvažováno, že vznik pórů souvisí s uvolněním napětí podél hranic zrn nanokrytalického TiN. Je možné si všimnout, že puchýře se tvoří pouze ve fázi přechodu z nasycené struktury do přesycené struktury. Při vyšších fluencích, než saturačních další tvorba puchýřů není pozorována. Puchýře jsou pouze rozprašovány. Tento jev pravděpodobně souvisí s porézní strukturou. Po vytvoření pórů pravděpodobně dochází k relaxaci napětí snáze a zároveň se zvyšuje kapacita „kanálů“ pro unikání dusíku z povrchu, což ve výsledku vede k tomu, že dále nedochází k tvorbě puchýřů. O přesycené struktuře v dusíkem implantovaných titanových materiálech je zatím minimum poznatků. V dostupných publikacích zabývajících se implantací s extrémními fluencemi [67, 88, 135] se autoři nezmiňují o tvorbě saturačních defektů na povrchu, které jsou pozorovány v této práci. Skeny morfologie povrchu v uvedené literatuře chybí nebo jsou z velmi malé plochy, ze které defekty nejsou patrné. Např. nanoporézní struktura přesyceného

povrchu je z AFM analýzy prakticky neidentifikovatelná a může být přisuzována často uváděnému zdrsňování povrchu po implantaci při vysokých fluencích [136]. Zde prezentované výsledky výzkumu ukazují, že ke vzniku přesycené struktury implantovaného povrchu vedou tyto aspekty:

- 1) Nerovnovážná povaha metody iontová implantace.
- 2) Nízká teplota při implantaci.
- 3) Omezená difúze limitovaná teplotou, chemickým složením (chemické potenciály).
- 4) Vysoký tok implantovaných iontů, který je vyšší než tok iontů difundujících strukturou ve směru koncentračního spádu.

Studium povrchové morfologie hrubozrnné polykrystalické slitiny Ti₃₅Nb₇Zr₅Ta (β -Ti strukturní typ) na obr. 65 umožnilo získat první poznatky o **vlivu krystalografické orientace zrn** na četnost výskytu a charakter defektů (puchýřů, trhlin a pórů) přesycené struktury. První výsledky ukazují, že ve struktuře se nacházejí zrna bez kráterů/puchýřů silně rozrušená pouze trhlinami. Bylo zjištěno, že přesycení zrn s orientací 101 vede přednostně k tvorbě trhlin podél rovin elementární fcc buňky TiN a krátery/puchýře jsou spíše minoritně zastoupeny. Odlišná situace byla zjištěna na zrnech s orientací 111, která jsou majoritně pokryta krátery, resp. puchýři. Tyto výsledky naznačují, že cílenou orientací zrn např. v tenkých vrstvách, bude možné řídit tvorbu konkrétních defektů přesycením implantovanými ionty. Budoucí studium tvorby defektů v ionty přesycené TiN struktuře může přinést významný pokrok do tvorby porézních a nanostrukturovaných povlaků.

Dodatečné žíhání vzorků implantovaných při nízké teplotě se neprojevovalo změnou strukturní skladby modifikovaného povrchu (obr. 51a), tj. nebyl metodou XRD pozorován vznik nové fáze ani transformace fáze TiN. Výsledky tak potvrzují teplotní stabilitu fáze TiN do 600 °C, která byla některými autory zpochybňována [94]. Dodatečné žíhání ve studovaném rozmezí teplot (300 – 600) °C způsobilo snižování koncentrace intersticiálně umístěného dusíku Ti(+N) (obr. 51a a 52a), což pravděpodobně vedlo spolu s vyšší uspořádaností atomů ke snížení mikrodeformace (obr. 52b) resp. vnitřního pnutí. To se projevilo postupným poklesem indentační tvrdosti, který byl zaznamenán pouze u vysokých fluencí $(9 \text{ a } 11) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 69c, d). U nižších fluencí $(1 \text{ a } 3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 69a, b) změna indentační tvrdosti nebyla zaznamenána, resp. byla statisticky nevýznamná. Kumulovaná distribuce fáze Ti(+N) na obr. 51b indikuje migraci intersticiálně umístěného dusíku z hlubší oblasti bohaté na tuto fázi směrem k povrchu. Tento trend je pozorován i u ostatních zkoumaných fluencí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ v tab. 6. Migrace intersticiálního dusíku směrem k povrchu urychlovaná zvyšující se teplotou se zdá být projevem rostoucí koncentrace Ti(+N) v oblasti blízké povrchu (malé úhly dopadu) na úkor poklesu Ti(+N) v hlubších oblastech (velké úhly dopadu) (obr. 51b, tab. 6). Hnací silou migrace dusíku je pravděpodobně gradient radiačních poruch, kterých je v oblasti blízké povrchu maximální koncentrace, jak dokládají např. simulace

vakancí na obr. 27b a 30a. Dopad teplotou indukovaného rozkladu TiN podporujícího zvýšení Ti(+N) (obr. 51c) na snížení tvrdosti se jeví jako nepravděpodobný. Výsledky spíše potvrzují stabilitu TiN v souladu s [93]. Není pozorován trend změny koncentrace TiN s teplotou (tab. 6, obr. 52). Vzorky implantované s vysokou fluencí obsahují v oblasti blízké povrchu vysokou koncentraci TiN a nadměrná koncentrace intersticiálního dusíku migrujícího do této oblasti může vést až k jeho unikání z povrchu, což se ve výsledku projevuje snižováním koncentrace Ti(+N), relaxací napětí a snižováním tvrdosti. U nižších fluencí, je generováno méně radiačních poruch a koncentrace dusíku v oblasti blízké povrchu je také nižší (obr. 34a). Struktura tak patrně dokáže pojmout dusík migrující do tohoto regionu, což se projevuje neměřitelnou změnou indentační tvrdosti. Zvýšená teplota ve zkoumaném rozmezí patrně sama o sobě v implantovaných površích nevede k dodatečné tvorbě TiN. V oblasti blízké povrchu bohaté na TiN ani v přechodové oblasti bohaté na Ti(+N) nebyl pozorován trend změny koncentrace TiN s teplotou (tab. 6).

Zvýšená teplota při iontové implantaci dusíku rovněž nevedla ke změně strukturní skladby modifikovaných povrchů, tj. metodou XRD nebyl pozorován vznik nové fáze ani transformace fáze TiN oproti nízkoteplotní implantaci. Kumulovaná distribuce fází TiN a Ti(+N) na obr. 53 a 55 demonstruje vliv zvýšené teploty (400 a 600) °C při iontové implantaci do materiálového strukturního typu α -Ti na vývoj zastoupení těchto fází v modifikovaném povrchu. Je zřejmé, že vývoj zastoupení fází se liší v závislosti na fluenci, resp. koncentraci N. Pro nejnižší zkoumanou fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ aplikovanou při 400 °C je pozorován významný nárůst koncentrace TiN o více jak 15 hm. % v celém modifikovaném regionu (obr. 53a) evidentně na úkor poklesu Ti(+N) (obr. 55a) ve srovnání s nízkoteplotní implantací. Zvýšení teploty při implantaci ze 400 °C na 600 °C prakticky nevyvolalo významnější změnu v zastoupení fází u této fluence. Je možné si však všimnout mírného poklesu TiN v okolí centrální oblasti charakterizované úhlem dopadu $(0,75 - 2)^\circ$ (obr. 53a). To může být projevem klesající koncentrace N, která byla indikována porovnáním hloubkových profilů na obr. 36a. Výsledky fázové analýzy a nanoindentace však ukazují, že pokles dusíkové koncentrace se zvyšující se teplotou při implantaci (obr. 36a) se neprojevuje negativně na tvorbě TiN ani na výsledné povrchové tvrdosti. Výsledné profily indentační tvrdosti na obr. 70a dokumentují významné zvyšování indentační tvrdosti se zvyšující se teplotou při iontové implantaci s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Hlavním mechanismem zvyšující se tvrdosti s teplotou je evidentně zvyšující se koncentrace TiN. Nicméně zbytkový intersticiálně umístěný dusík Ti(+N), který má v modifikované povrchové oblasti majoritní zastoupení, se podílí významným způsobem na zvýšené tvrdosti, jak bylo prokázáno dodatečným žiháním po iontové implantaci u vyšších fluencí [122, 132]. U vzorků implantovaných při zvýšené teplotě s fluencí $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ není vývoj zastoupení fází v modifikované zóně jednotný. V oblasti blízko povrchu charakterizované úhly dopadu $(0,3 - 0,75)^\circ$, která je bohatá na dusík a jež se skládá převážně z TiN, profily kumulované

distribuce fází indikují mírný pokles TiN (obr. 53b) a zvyšující se koncentraci Ti(+N) (obr. 55b) se zvyšující se teplotou při implantaci. Toto chování samo o sobě nemusí znamenat uvolňování dusíku z mřížky v důsledku rozkladu TiN, jak je uvedeno dále. V hlubší zóně modifikované oblasti charakterizované vyššími úhly dopadu, ve které se nachází přechodová oblast bohatá na Ti(+N), byl z difrakčních záznamů vyhodnocen významný nárůst TiN (obr. 53b) a zároveň pokles Ti(+N) (obr. 55b) se zvyšující se teplotou při implantaci. Zmíněné poznatky o vývoji Ti(+N) podobně jako v případě poimplantačního žihání pravděpodobně svědčí o určité migraci intersticiálního dusíku k povrchu. Po uvážení, že po implantaci při nízké teplotě s touto fluencí se projeví znaky přesycení struktury modifikované oblasti – puchýře (obr. 61d), je migrace dusíku k povrchu a jeho unikání z povrchu při implantaci při zvýšené teplotě velmi pravděpodobná. Tomuto závěru odpovídá i značně se snižující maximální koncentrace dusíku se zvyšující se teplotou při implantaci (obr. 36b). Vyšší obsah Ti(+N) při povrchu v důsledku zpětného toku dusíku k povrchu má za následek snížení koncentrace TiN v této oblasti. Uvedené poznatky vedou k závěru, že při aplikaci fluence, která vede k nasycení struktury dusíkem, dochází při implantaci se zvýšenou teplotou k:

1. migraci dusíku přednostně k povrchu po radiačních poruchách,
2. unikání dusíku z povrchu vedoucí k poklesu maximální koncentrace na úroveň blízkou 50 at. % v modifikované oblasti (tj. úrovni stechiometrického poměru TiN),
3. zvyšující se koncentraci TiN v hlubší zóně od povrchu na úkor Ti(+N).

Zvyšující se koncentrace Ti(+N) v oblasti blízké povrchu, vede k vyšší napjatosti v tomto regionu, což má dopad na zvyšující se povrchovou tvrdost se zvyšující se teplotou při implantaci (obr. 70 b). Zdánlivý pokles koncentrace TiN v této oblasti se na výsledné tvrdosti povrchu neprojevuje. Nárůst koncentrace TiN v hlubším regionu modifikované zóny s rostoucí teplotou při implantaci může přispívat k pozorovanému nárůstu povrchové tvrdosti. To se patrně projevilo více po implantaci při vyšší teplotě tj. 600 °C. Vzorky implantované při zvýšené teplotě s nejvyšší aplikovanou fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ vykazují jednotný vývoj zastoupení fází TiN a Ti(+N) v celé modifikované oblasti (obr. 53c a 55c). Koncentrace TiN narůstá se zvyšující se teplotou na úkor poklesu Ti(+N) a míra růstu koncentrace stoupá s hloubkou od povrchu. Mírný růst koncentrace TiN v oblasti blízké povrchu (obr. 53c) bohaté na dusík (obr. 36c) (souvislá vrstva TiN) může být zdánlivý, vyvolaný poklesem Ti(+N) (obr. 55c). Tomuto závěru nasvědčují znaky značného přesycení povrchu (krátery, póry, praskliny) při této fluenci implantované při nízké teplotě (obr. 61f) a značný pokles koncentrace dusíku při implantaci se zvýšenou teplotou (obr. 36c) přibližně na stechiometrickou úroveň TiN. Pozoruhodné zvýšení TiN v hlubší zóně od povrchu charakterizované vyššími úhly dopadu nad 1° může být rovněž z části přisuzováno prostému poklesu Ti(+N). Porovnání koncentračních profilů na obr. 36c ale naznačuje, že zvýšená teplota měla tendenci vést nejen k unikání dusíku z povrchu, ale také k jeho difúzi do větších hloubek (zejména při 600 °C), což způsobilo růst koncentrace N

v této oblasti. To se zdá být stimulem dodatečné tvorby TiN ve větších hloubkách od povrchu. Konzumace dusíku pro tvorbu TiN se tak může podílet na poklesu fáze Ti(+N) v hlubší oblasti od povrchu. Pozorovaný značný pokles koncentrace Ti(+N) ve struktuře celé modifikované oblasti se zvyšující se teplotou při implantaci se projevil značným poklesem povrchové tvrdosti oproti nízkoteplotní implantaci obr. 70c. Prezentované výsledky struktury dokumentují, že pokles tvrdosti nemá spojitost s fází TiN, která se jeví ve zkoumaném rozsahu teplot stabilní s tendencí růstu v hlubší oblasti. Zvýšení teploty při implantaci ze 400 °C na 600 °C se projevilo dalším snížením tvrdosti v oblasti blízké povrchu. Současně však došlo k mírnému nárůstu tvrdosti v hlubším regionu od povrchu (obr. 70c). To potvrzuje zvýšenou tvorbu TiN v přechodovém regionu, do kterého díky zvýšené teplotě difundoval dusík a rostla jeho koncentrace (obr. 36c). Změna struktury TiN z kompaktní vrstvy na porézní vrstvu (obr. 61, 62, 63) mohla přispět k celkově snížené povrchové tvrdosti pod hodnoty tvrdosti vzorků implantovaných s nižšími fluencemi (obr. 70). Pokles povrchové tvrdosti se zvyšující se teplotou při implantaci pozoroval také Aghajani a kol. [67] na α -Ti struktuře (commercially pure titanium grade II) implantované 80 keV ionty dusíku s velmi vysokou fluencí $2,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Autoři pokládají za mechanismus poklesu tvrdosti zvýšenou difúzi dusíku do titanu, která způsobuje pokles koncentrace. Snížená koncentrace N tak podle autorů vyvolává nižší tvorbu TiN ve prospěch Ti(+N). Autoři ve své studii však neprezentují vývoj hloubkové distribuce dusíku ani kvantitativní zastoupení fází (TiN a Ti(+N)) v modifikované oblasti. Jejich domněnky se nezakládají na reálných výzkumných faktech a jak ukazují výsledky předkládané v této práci, jejich vysvětlení poklesu tvrdosti není uspokojivé.

Podobný vývoj fází s dopadem na povrchovou tvrdost byl pozorován u materiálového strukturního typu $\alpha+\beta$ -Ti implantovaném při zvýšené teplotě 500 °C s fluencemi $(1, 2,7 \text{ a } 6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Vzhledem k tomu, že se jednalo převážně o nižší fluence, zvýšená teplota vedla k zvýšené tvorbě TiN na úkor Ti(+N) (obr. 56 a tab. 7). Koncentrační profily dusíku na obr. 38 potvrzují přednostní difúzi dusíku do oblasti k blízkosti povrchu, kde je deficitní obsah dusíku (zejména u nižších fluencí $(1, \text{ a } 2,7) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Zvýšení koncentrace N v této oblasti přispělo ke zvýšené tvorbě TiN v modifikované zóně. To se projevilo značným nárůstem povrchové tvrdosti pro fluence $(1, \text{ a } 2,7) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 71). U nejvyšší fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ aplikované do tohoto materiálového strukturního typu se zvýšená teplota neprojevila nárůstem tvrdosti. V tomto případě nebyl výzkum struktury prováděn tak podrobně jako u materiálové strukturního typu α -Ti. Lze předpokládat, že u fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ je koncentrace N na mezi přesycení a koncentrace TiN již neroste jako u nižších fluencí. Dochází k redistribuci dusíku resp. Ti(+N), jeho unikání ze struktury (tab. 7), redukci vnitřního pnutí (mikrodeformace) (tab. 8) a projevům stagnace nebo mírného poklesu tvrdosti (obr. 71).

9.3 Povrchová tvrdost

Dusíkem implantované titanové materiály vykazují zvýšenou povrchovou tvrdost v závislosti na fluenci dusíkových iontů, typu žíhání (poimplantačním žíhání nebo žíhání při implantaci), teplotě žíhání a druhu titanového materiálu (kapitola 8.3). Maximální hodnoty indentační tvrdosti se nacházejí přibližně v hloubkách mezi 10 nm a 25 nm (tab. 9). Simulace hloubkové distribuce dusíku (obr. 26, 30a) ukazují, že maximální koncentrace se nachází v hloubkách 70 až 100 nm. To potvrzují experimentální hloubkové koncentrační profily dusíkové příměsi, i když hloubka maximální koncentrace se do určité míry liší s použitou metodou analýzy, velikostí fluence a teplotou při implantaci (obr. 31 – 38). Značný rozptyl kolem maxima svědčí o obohacené vrstvě s tloušťkou přibližně (150 – 250) nm, čemuž odpovídá rovněž distribuce TiN a Ti(+N) a snímky příčných řezů z analýzy TEM. Z výše uvedeného je zřejmé, že maximální hodnoty indentační tvrdosti dobře reprezentují tvrdost implantované zóny, neboť se nacházejí ve hloubkách, které jsou přibližně do 10 % tloušťky obohacené vrstvy. Hloubkové profily indentační tvrdosti indikují nárůst povrchové tvrdosti se zvyšující se fluencí dusíkových iontů u všech zkoumaných materiálů (titan grade II – α -Ti struktura, slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura, slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných za nízké teploty (obr. 66 – 68). S rostoucí fluencí roste koncentrace dusíku a zvyšuje se zastoupení TiN a Ti(+N) v modifikované oblasti. Mechanismus vytvrzení je zde kombinovaný, tj. tvorba tvrdé fáze TiN a napjatost vyvolaná v důsledku radiačních poruch mřížky a tvorby intersticiálního tuhého roztoku Ti(+N). Jak ukazují výsledky fázového vývoje v kapitole 8.2.2, při nízké fluenci se na zvýšené tvrdosti majoritně podílí Ti(+N), jehož podíl na vytvrzení klesá se zvyšující se fluencí (obr. 45, 48). Naopak podíl TiN na rostoucí tvrdosti se významně zvyšuje s rostoucí fluencí, čemuž odpovídají vysoké hodnoty tvrdosti okolo 20 GPa. U materiálového strukturního typu β -Ti se růst tvrdosti projevuje až do saturační fluence $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 68), jejíž identifikace a dopad na strukturu jsou popsány v kapitolách 9.1 a 9.2. S dále se zvyšující fluencí indentační tvrdost vykazuje klesající trend. Toto pozorování může být spojeno s unikáním dusíku z povrchu, resp. poklesem Ti(+N) a relaxací napětí. Současně nanoporézní povrch může ovlivnit jak relaxaci napětí v modifikované zóně, tak indentační měření a může vést k poklesu indentační tvrdosti. Odborné články s obdobně koncipovaným výzkumem a výsledky pro titanové materiály s β -Ti strukturou nejsou v současné době k dispozici. Podobné chování nebylo pozorováno u materiálového strukturního typu α -Ti (obr. 66). U tohoto materiálového typu byla sice identifikována vyšší hodnota saturační fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, byla však rovněž pozorována nanoporézní struktura povrchu při vysokých fluencích podobně jako u β -Ti. U materiálového strukturního typu α + β -Ti nebyly aplikovány takto vysoké fluence a hloubkové profily indentační tvrdosti znázorňují pouze rostoucí trend se zvyšující se fluencí. Zvyšující trend indentační tvrdosti s fluencí dusíkových iontů byl rovněž pozorován Liem a kol. [135] a Budzynskim a kol. [83] u

materiálů s α - a $\alpha+\beta$ -Ti strukturami. Současné poznatky o mikrostrukturním vývoji modifikované oblasti prezentované v této práci zatím neumožňují relevantní vysvětlení poklesu indentační tvrdosti pozorované u materiálového strukturního typu β -Ti při aplikaci vyšší fluence než saturační. Stejně tak není zřejmé, proč u materiálového strukturního typu α -Ti není pozorován stejný trend vývoje indentační tvrdosti s fluencí.

Výsledky indentační tvrdosti poimplantačně žíhaných vzorků dobře demonstrují vliv intersticiálního tuhého roztoku na vytvrzení. U vyšších fluencí (9 a 11) $\cdot 10^{17}$ cm^{-2} patrně dochází k redukci Ti(+N) (obr. 51) a relaxaci napětí (obr. 52). Vysoká koncentrace TiN a přesycená mřížka nedovoluje retenci dusíku. Dusík tak při zvýšené teplotě snadno difunduje přednostně po radiačních poruchách k povrchu, což patrně vyvolává pokles tvrdosti (obr. 69c, d), jak je detailně popsáno v kapitole 9.2. U nízkých fluencí (1 a 3) $\cdot 10^{17}$ cm^{-2} není pozorována změna indentační tvrdosti s teplotou poimplantačního žíhání (obr. 69a, b). Dusík je mřížkou absorbován a jeho nízká koncentrace nedovoluje dodatečnou tvorbu TiN a nárůst tvrdosti.

Zvýšená teplota při implantaci dusíku do materiálových strukturních typů α -Ti a $\alpha+\beta$ -Ti měla pozitivní dopad na povrchovou tvrdost při aplikaci nízkých a středních fluencí (obr. 70, 71). U těchto fluencí dochází k významnému nárůstu indentační tvrdosti s teplotou při implantaci (obr. 70a, b, 71). Mechanismus růstu tvrdosti se však v závislosti na fluenci dusíkových iontů různí, jak je detailně popsáno v kapitole 9.2. U nízké fluence ($1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) se majoritně na zvýšení tvrdosti podílí zvýšená tvorba TiN. U střední fluence ($3 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}), kde se začínají projevovat známky přesycení struktury (obr. 61d), se na zvýšení tvrdosti patrně podílí intersticiálně umístěný dusík migrující přednostně k povrchu, vyvolávající dodatečnou napjatost a zvýšená tvorba TiN v hlubším regionu od povrchu. Pro fluenci $6 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} aplikovanou do materiálového strukturního typu $\alpha+\beta$ -Ti se zvýšená teplota neprojevila nárůstem tvrdosti (obr. 71). V tomto případě nebyl výzkum struktury prováděn tak podrobně jako u materiálové strukturního typu α -Ti. Lze předpokládat, že u fluence $6 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} je koncentrace N na mezi přesycení a koncentrace TiN již neroste jako u nižších fluencí. Dochází k redistribuci dusíku, resp. Ti(+N), jeho unikání ze struktury (tab. 7), redukci vnitřního pnutí (mikrodeformace) (tab. 8) a projevům stagnace nebo mírného poklesu tvrdosti. Výsledky indentační tvrdosti ukazují, že zvýšená teplota při implantaci dusíku s vysokou fluencí ($9 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) vyvolává pokles indentační tvrdosti, jak bylo ukázáno u materiálového strukturního typu α -Ti (obr. 70c). Pokles indentační tvrdosti s rostoucí teplotou je vyvolán unikáním dusíku z povrchu, celkovým snížením koncentrace Ti(+N) v modifikované zóně a tím relaxací napětí přesycené struktury, jak je detailně uvedeno v kapitole 9.2. Markantní dílčí nárůst indentační tvrdosti v hlubší oblasti od povrchu při implantaci při teplotě 600 $^{\circ}\text{C}$ (obr. 70c) reflektuje zvýšenou difúzi dusíku do hloubky u této fluence (obr. 36c), která vyvolala zvýšení koncentrace dusíku a tvorbu TiN (obr. 53c).

9.4 Morfologie povrchu a korozní odolnost

Metody předúpravy (mechanické leštění, elektrolytické leptání, chemické leptání a iontové odprašování) vedly k charakteristické morfologii povrchu, jak bylo ukázáno jejich aplikací na materiálových strukturních typech α -Ti a β -Ti. Po mechanickém leštění byl povrch α -Ti velmi hladký (obr. 58). Struktura na povrchu vykazovala pravděpodobně ulpělé abrazivum a byla velmi mělce naleptaná, avšak bez známek hranic zrn (obr. 57a). Elektrolytické leptání vedlo k mírnému zdrsnění (obr. 58) s typicky naleptanou strukturou s obnaženými hranicemi zrn (obr. 57b). Povrch vykazoval mírné zvlnění, pravděpodobně v důsledku nehomogenního proudění elektrolytu. Drsnost elektrolyticky leptaného povrchu byla výrazně nižší ve srovnání s chemickým leptáním a iontovým odprašováním (obr. 58). Chemické leptání a iontové odprašování materiálu je velmi závislé na krystalografické orientaci zrn [137, 138]. To se projevilo na výrazném zdrsnění povrchu po jejich aplikaci (obr. 57c, d, obr. 58). Chemické leptání povrchu vedlo k nerovnoměrnému naleptání zrn struktury, často bez možnosti identifikace jejich hranic (obr. 57c). Iontově odprašovaný povrch naopak umožňoval dobře lokalizovat hranice zrn (obr. 57d). Jednotlivá zrna byla spíše rovnoměrně rozprašována ve srovnání s chemickým leptáním zrn, která byla naleptána nerovnoměrně v důsledku dílčího usazování odleptaného materiálu a místního vyčerpání leptadla. Obdobné chování a dopad studovaných metod předúpravy na morfologii a drsnost povrchu byl pozorován na materiálovém strukturním typu β -Ti (obr. 59, 60). Mechanicky leštěný povrch β -Ti struktury však nevykazoval známky mírného naleptání oproti α -Ti struktuře (obr. 59a). Výrazně vyšší chemická odolnost β -Ti struktury se projevila také při předúpravě chemickým leptáním. Pro naleptání/odleptání struktury v řádu mikrometrů bylo zapotřebí výrazně zvýšit čas leptání oproti α -Ti struktuře leptané s leptadlem se stejnou koncentrací (viz kapitola 7.1). Výsledky dále ukazují, že mírné škrábance po leštění dokáží studované metody předúprav účinně z povrchu odstranit. Porozita, která se projevila na povrchu β -Ti má svůj původ v postupu a metodě přípravy slitiny Ti35Nb7Zr5Ta. Výsledky analýzy korozního chování (tab. 10, obr. 73b) nenasvědčují tomu, že by se porozita negativně projevila na korozní odolnosti povrchu. Na hrubozrnné β -Ti struktuře je dobře viditelný odlišný způsob/mechanismus úběru materiálu po chemickém a iontovém leptání. Po chemickém leptání, při kterém dochází k rozpouštění materiálu v leptadle, je povrch zrn hladký, jemně vlnitý, v důsledku nerovnoměrného odvodu zplodin leptání (obr. 59c). Iontově leptaný/rozprašovaný povrch je bombardovaný ionty, které pod úhlem dopadu předávají svou energii atomům materiálu, jež jsou uvolňovány z vazby a opouštějí povrch. Iontově leptaný (rozprašovaný) povrch zrn má typickou vrstevnicovou strukturu znázorňující odprašované atomy z krystalografických rovin (obr. 59d). Je třeba uvést, že zkoumané techniky předúpravy byly použity s ohledem na efektivitu úběru materiálu zejména za účelem redukce vnitřního pnutí, jak je diskutováno v odstavci 9.2. Iontové rozprašování bylo aplikováno s odpovídajícím nastavením

procesních parametrů jako „leptací“ technika s maximální efektivitou úběru, což se projevilo charakteristickou morfologií povrchu s nejvyšší drsností ve srovnání s ostatními použitými metodami (obr. 60). Iontové rozprašování lze ladit v široké škále parametrů (např. energie iontů, úhel dopadu, teplota substrátu) a dosahovat požadovaných hodnot drsnosti a extrémní kvality (hladkosti) povrchu [138].

Testování korozní odolnosti potenciodynamickým polarizačním měřením ukázalo vysokou elektrochemickou stabilitu α -Ti i β -Ti povrchů předupravených mechanickým leštěním, chemickým a elektrochemickým leptáním. To dokládají polarizační křivky (obr. 72) jejichž tvar a hodnoty jsou typické pro pasivované povrchy a hodnoty E_{OCP} (tab. 10), které jsou na úrovni stability TiO_2 [139]. Korozní rychlost, která je ekvivalentní reciproké hodnotě R_p (tab. 10) je pro uvedené metody předúpravy na srovnatelné úrovni. U obou strukturních typů materiálů se sice absolutní hodnoty R_p liší pro stejné předúpravy, pohybují se však ve stejném řádu. To je důsledek odlišného chemického složení obou zkoumaných materiálů a tím odlišného poměru obsahu nativních oxidů vytvořených po předúpravách na povrchu. Chemická analýza povrchového složení metodou XPS ukázala, že povrch titanu grade II (materiálový strukturní typ α -Ti) se skládá z nativních oxidů TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 a kovového titanu, tj. v oxidačním stavu 0 [127] a povrch slitiny $Ti_{35}Nb_7Zr_5Ta$ (materiálový strukturní typ β -Ti) se skládá z nativních oxidů slitinových prvků a z jejich kovové podoby v oxidačním stavu 0 [128]. Poměr obsahu identifikovaných sloučenin a tloušťka pasivační vrstvy jistě ovlivnili chemickou stálost povrchu. Není však pozorován zjevný trend vývoje chemického složení s korozní odolností, jako např. obsahu kovového titanu v povrchu, jehož obsah může vypovídat o tloušťce vrstvy nativních oxidů. Kvantitativní analýza nativních oxidů po předúpravách kvaternární slitiny $Ti_{35}Nb_7Zr_5Ta$ (materiálový strukturní typ β -Ti) byla provedena pouze pro TiO_2 , vzhledem ke komplikovanosti zpracování XPS spekter [128]. Korozní stabilita iontově odprašovaného povrchu obou strukturních typů se zcela vymyká ostatním předúpravám. Korozní testování ukázalo výrazné snížení korozní stability iontově odprašovaného povrchu. Polarizační odpor se snížil o dva řády, tj. korozní rychlost vzrostla o dva řády ve srovnání s ostatními typy předupravených povrchů. Rovněž potenciodynamická křivka iontově odprašovaného povrchu svědčí o rozpouštění povrchu, kdy proudová hustota stoupá během reverzní polarizace (obr. 72). XPS analýza ukázala, že povrch obou materiálových typů po tomto typu předúpravy obsahoval vysokou koncentraci neoxidovaných kovových prvků [127, 128]. To může svědčit o velmi tenké nebo nehomogenní vrstvě nativních oxidů na povrchu. Kromě toho bombardující argonové ionty mohly modifikovat pasivační schopnost nativních oxidů, neboť byly identifikovány v povrchu materiálového strukturního

typu α -Ti. Argonové ionty nebyly nalezeny v povrchu materiálového strukturního typu β -Ti. Důvod tohoto zjištění není zatím znám.

Iontová implantace dusíkových iontů nevedla při nízké fluenci k významnému zdrsňování povrchu α -Ti a β -Ti struktur, jak plyne ze SEM snímků povrchu nemodifikovaného substrátu a implantovaných povrchů na obr. 61a, b, 62a, 64a. Implantace dusíku probíhala v kolmém uspořádání dopadajících iontů k povrchu, při kterém je rozprašování povrchu minimální. Přesto zvyšující se fluence iontů mohou vést k masivnějšímu rozprašování povrchu, což se může projevit mírným zdrsněním. Takový povrch je možné spatřit u středních fluencí na obr. 61c a 64b. Pozorované změny morfologie zrn však mohou být způsobeny v důsledku tvorby TiN při růstu rovnoosých zrn (obr. 64b) nebo jako důsledek počátečního projevu přesycující se struktury (obr. 61c). Vysoké fluence vedly k přesycení struktury dusíkem, které se u obou materiálových typů (α -Ti i β -Ti) projevilo tvorbou bublin (puchýřů) na povrchu (obr. 61d a 64c). Další zvýšení fluence vedlo k rozprašování vrchlíků puchýřů, vzniku kráterů a nanopórů (obr. 61e,f, 62b, 64d,e, 65), jejichž tvorba je řízena mikrostrukturálním vývojem modifikované oblasti při saturaci mřížky dusíkem, detailně diskutované v odstavci 9.2. Tyto defekty nejsou projevem odlupování vrstvy TiN, jak dokumentují příčné řezy na obr. 44, 49 a 63. Pozorované saturační defekty jsou jediným kvalitativním projevem změny morfologie povrchu. Kromě těchto defektů není morfologie povrchu závažněji kvalitativně modifikována implantací dusíku ve srovnání s nemodifikovaným substrátem.

Elektrochemické polarizační měření materiálového strukturního typu α -Ti implantovaného s nejvyšší fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ukázalo zhoršení korozní odolnosti oproti nemodifikovanému substrátu. Nižší korozní potenciál a vyšší korozní proudová hustota patrná z polarizačních křivek na obr. 73 svědčí o snadnějším průběhu korozního procesu a jeho vyšší rychlosti. Toto pozorování může být spojeno s přesycením dusíkem a tvorbou pórů (saturačních defektů) v nitridové vrstvě na povrchu implantovaného vzorku (obr. 62, 63). Přestože se jedná o zhoršení sledovaných parametrů ve srovnání s nemodifikovaným povrchem, implantovaný povrch vykazuje ve studovaném korozním médiu stabilní chování bez korozního napadení na úrovni dobře pasivovaných povrchů [62, 136]. Vliv fluence, resp. dusíkového nasycení a tvorby defektní struktury na korozní chování, byl detailně vyšetřován na materiálovém strukturním typu β -Ti implantovaném v rozsahu fluencí $(1 - 9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. U tohoto materiálového typu byl zaznamenán posun korozního potenciálu k více ušlechtilým hodnotám pro všechny aplikované fluence ve srovnání s nemodifikovaným povrchem, jak plyne z porovnání potenciodynamických křivek na obr. 74. Kromě toho také nižší korozní proudová hustota u povrchů implantovaných s fluencemi $(1, 2 \text{ a } 4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ svědčí o celkovém zlepšení korozní stability ve srovnání s nemodifikovaným povrchem. Mírně vyšší korozní proudová hustota u povrchů implantovaných s fluencemi $(6 \text{ a } 9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ indikuje nižší korozní stabilitu. Z uvedených výsledků elektrochemického polarizačního

měření je evidentní, že korozní odolnost se mění s fluencí, resp. s nasycením povrchu dusíkem. Nicméně všechny potenciodynamické křivky mají tvar typický pro pasivované povrchy s dobrou odolností proti koroznímu napadení, pro které platí, že jejich anodická tafelovská směrnice (směrnice lineární části anodické části potenciodynamické křivky) je v rozsahu mezi 225 mV/dec a 338 mV/dec [140]. To ukazuje, že saturační defekty (bubliny, praskliny, póry), které se tvoří u fluencí $(4, 6 \text{ a } 9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, se neprojevují jako potenciální místa s lokalizovaným korozním napadením. Pravděpodobným důvodem může být celistvost nitridové vrstvy v její spodní polovině přiléhající k materiálu (obr. 49). Výsledky elektrochemické impedanční spektroskopie potvrzují poznatky potenciodynamického polarizačního měření. Vyhodnocení impedančních spekter (obr. 75) ukázalo postupný nárůst odolnosti proti přenosu náboje R_{ct} implantovaných povrchů se zvyšující se fluencí až do saturační fluence $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (obr. 76a). Fluence vyšší než saturační ($6 \text{ a } 9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) vedly k postupnému poklesu R_{ct} . Obdobný vývojový trend jako u R_{ct} je pozorován rovněž u povrchové koncentrace dusíku měřený metodou XPS (tab. 5) a lze ho do určité míry spatřit i v zastoupení nitridů slitinových prvků v povrchu (tab. 4). Nerovnoměrné zastoupení slitinových prvků v povrchu implantovaných vzorků (tab. 5) a jejich odlišná entalpie tvorby oxidů a nitridů [67] je důvodem odlišné koncentrace nitridů jednotlivých slitinových prvků v tab. 4. Povrch je složen ze směsi oxidů a nitridů slitinových prvků, je ale evidentní, že se zvyšující se koncentrací dusíku, resp. nitridů, korozní odolnost roste. Podobný vývojový trend korozní odolnosti s fluencí dusíkových iontů pozoroval Savaloni a kol. [136] na titanu implantovaném 30 keV dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(0,5-8) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Klesající korozní odolnost u vysokých fluencí autoři vysvětlovali zvyšující se drsností. Zde prezentované výsledky ale naznačují, že změna korozní stability povrchu je řízena obsahem dusíku a nitridů v povrchu. Trend jejich koncentrace je shodný s trendem korozní stability. Stav morfologie povrchu, resp. saturační defekty v podobě prasklin, bublin a nanopórů pravděpodobně nemají dominantní dopad na zhoršení korozního chování. To potvrzuje také Wang a kol. [141], který pozoroval pozitivní efekt nitridů na korozní odolnost dusíkem implantovaného titanu v chloridovém médiu. Rostoucí kapacitance vrchní vrstvy systému CPE_{out} a klesající odpor vnější vrstvy R_{por} (parametry vrchní porézní vrstvy ve dvouvrstevném systému pasivační vrstvy, kde vrchní vrstva je porézní a spodní vrstva je celistvá) s fluencí dusíkových iontů indikují klesající tloušťku vrchní vrstvy, která se však na odolnosti proti korozi projevuje minoritně v tomto případě ekvivalentního elektrického obvodu (obr. 22). Pro ověření dlouhodobé korozní stability bylo provedeno elektrochemické polarizační měření, při kterém byly vzorky vystaveny koroznímu médiu 144 hod. Výsledné hodnoty R_p a E_{OCP} na obr. 77 dokumentují absenci projevu korozního napadení povrchu. Rostoucí trend těchto veličin v čase ukazuje schopnost pasivace povrchu v průběhu expozice. To je nejvíce zřetelné na nemodifikovaném povrchu a vzorcích implantovaných s fluencí $(4 \text{ a } 6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, u kterých je

pozorován značný nárůst polarizačního odporu R_p . Tato zjištění potvrzují, že saturační defekty nepředstavují potenciální fokusy pro vznik korozního napadení.

10. Shrnutí přínosu autora k řešené problematice

Materiálové inovace a povrchové úpravy již dostupných materiálů jsou perspektivní, ekonomicky výhodné a zvyšují konkurenceschopnost výrobků na trhu. Nitridace titanových materiálů je efektivní technika zvyšování jejich užitných vlastností. Klasická termální nitridace představuje časově náročnou metodu a aplikace vysokých teplot není vhodná pro slitiny s teplotně citlivou strukturou, zejména β -Ti. Iontová implantace dusíku představuje pokročilou formu nitridace, která umožňuje povrchové modifikace při nízkých teplotách a časově efektivní zvyšování užitného potenciálu titanových materiálů. Jak dokládá literární rešerše, mikrostrukturální vývoj dusíkem implantované zóny se liší s vývojem termálně nitridované zóny. Komplexně vedený výzkum předložený v této práci přinesl:

- I. nové poznatky o interakcích dusíkových iontů s titanovými materiály,
- II. pokročilé využití a rozšíření možností diagnostických metod,
- III. technologické aspekty aplikačního potenciálu iontové implantace dusíku do titanových materiálů.

Vědecko-výzkumná činnost autora vedla k následujícím hlavním výsledkům/přínosům v oblasti interakcí dusíkových iontů s titanovými materiály:

- Experimentálně i teoreticky byly stanoveny/popsány dopady uhlíkové kontaminační vrstvy na hloubkovou distribuci implantovaného dusíku. Navržený model ukázal dobrou shodu s experimentálními daty.
- Strukturní skladba modifikované oblasti TiN/Ti(+N)/Ti je řízena koncentrací dusíku. Změna koncentrace podél hloubkového profilu vede ke gradientnímu fázovému složení modifikované oblasti. Změny lokální koncentrace (i pouze v rozsahu dosahu iontů) v důsledku různé fluence nebo teploty a typu žíhání vedly ke strukturním změnám.
- Teplota sama o sobě není iniciačním aspektem tvorby TiN, jak ukázaly experimenty zaměřené na poimplantační žíhání. Zvýšená teplota ve zkoumaném rozsahu do 600 °C vedla k dodatečné migraci dusíku přednostně po radiačních poruchách k povrchu a k relaxaci napětí. To se projevilo poklesem tvrdosti po poimplantačním žíhání při aplikaci vysokých fluencí. Transformace TiN nebyla pozorována ve zkoumaném rozsahu teplot do 600 °C.
- Byly nalezeny saturační fluence (v rámci zkoumané řady fluencí) a jim odpovídající maximální koncentrace dusíku dosažitelné iontovou implantací v materiálových

strukturních typech α -Ti a β -Ti, které vedly k přesycení mřížky a tvorbě saturačních defektů (trhlin, puchýřů, kráterů a nanopórů). Byl objasněn mechanismus tvorby puchýřů/kráterů a vliv fluence dusíkových iontů na jejich tvorbu ve studovaných titanových materiálech.

- Zvýšená teplota při iontové implantaci vedla ke snazší migraci dusíku přednostně k povrchu, což vedlo u vysokých fluencí způsobujících přesycení k exodifúzi a poklesu koncentrace na úroveň blízkou stechiometrické koncentraci dusíku v TiN. Transport dusíku do oblastí s jeho deficitní koncentrací pro tvorbu TiN vedlo ke zvýšení koncentrace dusíku a zvýšené tvorbě TiN. To se projevilo pozoruhodným nárůstem tvrdosti zejména u nízkých fluencí. Bylo pozorováno, že u středních fluencí, které vedou ke koncentracím dusíku na mezi přesycení, je značný nárůst povrchové tvrdosti vyvolán dodatečnou tvorbou TiN v hlubším regionu a napjatostí v důsledku zvýšené koncentrace Ti(+N) v oblasti blízké povrchu bohaté na TiN. U vysokých fluencí, které vedou ke značnému přesycení dusíkem, byl pozorován naopak pokles povrchové tvrdosti se zvyšující se teplotou při implantaci. Tento projev reflektuje unikání dusíku z mřížky, relaxaci napětí způsobenou celkovou redukcí koncentrace Ti(+N).
- Bylo ukázáno, že saturační defekty (trhliny, puchýře, krátery a nanopóry), nejsou projevem delaminace nitridové vrstvy. Negativní dopad na korozní stabilitu povrchu má spíše snižující se povrchová koncentrace dusíku při přesycení než saturační defekty krystalové mřížky.

V oblasti pokročilého využití a rozšíření možností diagnostických metod přinesla vědecko-výzkumná činnost autora následující hlavní výsledky/přínosy:

- Výsledky předkládané v této práci dokládají schopnost rentgenové difrakční analýzy nedestruktivně stanovovat kumulované distribuce fází a získat tak přehled o fázovém vývoji modifikované oblasti podél hloubky od povrchu. Tyto schopnosti jsou významné zejména pro analýzy struktur s gradientním fázovým složením a mají značný význam pro technickou praxi. Relevance získaných výsledků difrakční analýzy byla korelována s příčným řezem z transmisní elektronové mikroskopie.
- Bylo upraveno kvantifikační schéma standardního modelu GDS o tzv. „vodíkové korekce“, které zpřesňují vypovídající schopnost signálu při měření chemického složení v povrchových oblastech a tenkých vrstvách metodou GD-OES.

V oblasti technologických aspektů iontové implantace dusíku do titanových materiálů přinesla vědecko-výzkumná činnost autora následující hlavní výsledky/přínosy:

- Iontová implantace ovlivňuje minoritně morfologii a drsnost povrchu. Výraznější projev nastává u vysokých fluencí vedoucích k přesycení a k tvorbě saturačních defektů.
- Fluence dusíkových iontů je základní technologický parametr, jehož nastavením lze efektivně řídit fázové složení modifikované oblasti a tvrdost povrchu.
- Zvýšená teplota (poimplantační žihání v rozsahu stability TiN – do 600 °C) vede k poklesu povrchové tvrdosti u vysokých fluencí. Z toho plyne, že dlouhodobě přetěžované součásti zvýšenou teplotou, vytvrzené implantací s vysokými fluencemi, mohou trpět poklesem tvrdosti.
- Zvýšená teplota při iontové implantaci dusíku vede k významnému zvyšování tvrdosti pouze u nízkých a středních fluencí, kde se na vytvrzení může ještě uplatnit redistribuce intersticiálního dusíku a dodatečná tvorba TiN. U vysokých fluencí dochází k poklesu tvrdosti, neboť přednostní exodifúze dusíku z povrchu a omezená difúze do hloubky od povrchu vede ke snižování Ti(+N) v modifikované zóně a tím k relaxaci napětí v přesycené krystalové mřížce.
- Výsledky ukazují, že volba fluence dusíkových iontů a teploty by měla být brána v úvahu společně při ladění procesních parametrů iontové implantace. Zvýšená teplota při implantaci může značně snížit čas procesu, neboť lze dosáhnout obdobných charakteristik povrchu již u nižších fluencí oproti implantaci bez zvýšené teploty.
- Přesycení povrchu dusíkem vede k tvorbě saturačních defektů. Převládající typ saturačních defektů úzce souvisí s krystalografickou orientací iniciační titanové struktury. Tyto výsledky ukazují potenciál využití této metody pro tvorbu nanoporézních vrstev.

Potenciální konkrétní směry budoucího výzkumu plynoucí z dosavadní vědecko-výzkumné činnosti autora:

- Vývoj modelu umožňující stanovit hloubkovou distribuci fází z dat rentgenové difrakční analýzy.
- Objasnit dopady omezené migrace dusíkových iontů v metastabilní β -Ti struktuře na mikrostrukturální vývoj a roli koncentrace β -stabilizujících prvků.
- Schopnost tvorby porézních povrchových vrstev iontovou implantací. Objasnění mechanismu tvorby, dopady iniciační krystalové struktury a schopnost tvorby orientovaných nanoporézních polí.
- Využití iontových svazků při depozici povlaků.

11. Závěr

Implantace dusíkových iontů představuje časově efektivní nízkoteplotní pokročilou formu nitridace. Výzkum prezentovaný v této práci se zaměřil na problematiku interakcí dusíkových iontů s vybranými titanovými materiály. Specificky byl řešen vliv fluence dusíkových iontů a tepelného zpracování na migraci implantovaných iontů, tvorbu a degradaci nitridových sloučenin, a to ve vztahu k povrchovým vlastnostem (tvrdost a korozní odolnost). S ohledem na kinetické interakce dusíkových iontů s atomy na povrchu látky a jejich zabudování do mřížky byla problematika řešena komplexně. Byl také studován vliv tenké kontaminující vrstvy uhlíku na rozložení energií a hloubkovou distribuci implantovaného dusíku. Navržený matematický model ukázal dobrou shodu s experimentálními daty i daty ze simulací z programu SRIM 2013 [129]. Výzkum vlivu vybraných předúprav (mechanické leštění, žíhání, iontové odprašování, chemické a elektrochemické leptání) na povrchové vlastnosti ukázal, že iniciační napjatost mřížky po předúpravě může zkreslit/zamezit precizní identifikaci intersticiálně umístěných dusíkových atomů v mřížce titanu při rentgenové difrakční analýze fázového složení a napjatosti ve struktuře [126, 127, 128]. Právě vývoj intersticiálně umístěného dusíku Ti(+N) v implantovaných površích se ukázal být jedním ze strukturních mechanismů reagujících na teplotu a ovlivňující užité vlastnosti modifikovaných povrchů.

Mikrostrukturální vývoj v dusíkovými ionty modifikovaném povrchu byl studován se zřetelem na vývoj hloubkové distribuce implantovaného dusíku v závislosti na fluenci, na poimplantačním žíhání a na žíhání při implantaci. Bylo ukázáno, že zvyšování fluence při implantaci při nízké teplotě (tj. bez žíhání) vede k růstu koncentrace dusíku, ke zvyšování koncentrace nových fází Ti(+N) a TiN úměrně koncentraci dusíku podél hloubkového profilu a k tvorbě souvislé vrstvy TiN s přechodovou zónou Ti(+N)/Ti [125, 130]. Bylo pozorováno, že dominantní mechanismus vytvrzení (napjatost mřížky v důsledku tvorby Ti(+N) nebo tvrdý TiN) se mění s fluencí. Hromadění dusíku v hloubkovém rozsahu jeho doletu v důsledku limitované difúze vedlo k růstu jeho koncentrace, vyšší, než je jeho rozpustnost v Ti i vyšší, než je stechiometrická koncentrace v TiN. To s sebou přineslo přesycení mřížky TiN a tvorbu saturačních defektů [131]. Vliv saturačních defektů na korozní stabilitu se zdá být minoritní ve srovnání s redukcí povrchové koncentrace dusíku při přesycení [125]. Strukturní skladba modifikovaného povrchu a dusík migrující přednostně po radiačních poruchách k povrchu hrají rozhodující roli na výsledné efekty struktury na změny povrchové tvrdosti pozorované po žíhání. Výsledky strukturní analýzy ukázaly, že oba typy žíhání provedené do maximální teploty 600 °C byly v rozsahu teplotní stability TiN a vyvracejí tak rozpory v odborné literatuře. Poimplantační žíhání v oboru studovaných teplot vyvolalo redistribuci Ti(+N) přednostně po radiačních poruchách k povrchu. To

se projevilo poklesem povrchové tvrdosti u vzorků implantovaných s vysokými fluencemi vyššími než saturační fluence [122, 132]. U nižších fluencí nebyly pozorovány dopady poimplantačního žíhání na povrchovou tvrdost, přestože redistribuce $Ti(+N)$ byla také zaznamenána. Zvýšená teplota při implantaci měla pozitivní efekt na mikrostrukturální vývoj (zvýšenou tvorbu TiN) a povrchovou tvrdost až do středních fluencí (do saturace dusíku) [121]. Dominantní mechanismus vytvrzení způsobující nárůst tvrdosti oproti nízkoteplotní implantaci se měnil s fluencí. U nízkých fluencí byl za zvýšení tvrdosti zodpovědný nárůst koncentrace TiN . U středních fluencí, kdy se tvoří kontinuální povrchová vrstva TiN se na nárůstu tvrdosti podílela redistribuce $Ti(+N)$ a dodatečná tvorba TiN . U vysokých fluencí, vyšších než saturační fluence, byl pozorován negativní dopad zvýšené teploty na povrchovou tvrdost. Přesycená mřížka na redistribuci $Ti(+N)$ reagovala relaxací napětí a poklesem tvrdosti.

Byly také navrženy a implementovány vodíkové korekce do kvantifikačního schéma standardního modelu GDS [117]. Bylo experimentálně ověřeno, že vodíkové korekce zpřesňují kvantifikaci dusíkové příměsi v mělkých povrchových oblastech. To významně zvyšuje aplikační potenciál metody GD-OES pro měření chemického složení tenkých vrstev, povlaků a obohacovaných povrchů.

Výzkum ukázal schopnost iontové implantace dosahovat extrémní míry přesycení povrchu dopantem, které vede k tvorbě saturačních defektů [131]. Specifická tvorba saturačních defektů v závislosti na krystalografické orientaci iniciační struktury ukázala zcela nový potenciál využití iontové implantace pro tvorbu orientovaných nanoporézních struktur.

Výzkum prezentovaný v této práci přinesl zcela nové poznatky a rozšířil stav poznání v oboru kinetických interakcí dusíkových iontů s titanovými materiály ve vztahu k fluenci, teplotě a typu žíhání (poimplantační nebo při implantaci). Výsledky jsou cenné jak z pohledu nového poznání mikrostrukturálního vývoje implantované oblasti, tak z pohledu technologických aspektů aplikačního potenciálu iontové implantace dusíku a pokročilého využití a rozšíření možností diagnostických metod. Dosažené výsledky a publikované výstupy dokládají relevanci zaměření výzkumu, který vedl ke splnění stanovených cílů.

Seznam literatury

- [1] JECH, Č.: Interakce energetických atomů v pevných látkách, Academia 1974, Praha, 118 s.
- [2] RAUTRAY, T. R., NARAYANAN, R., KIM, K.: Ion implantation of titanium based biomaterials, Progress in Materials Science 56, Elsevier Ltd., 2011, s. 1137-1177.
- [3] RYSSEL, H., RUGE, I.: Ionenimplantation, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1978, 366 s.
- [4] ČERNÝ, F.: Příprava vrstev SiNx metodou IBAD a jejich vlastnosti, habilitační práce 1998, FS ČVUT v Praze.
- [5] BURENKOV, A. F., KOMAROV, F. F., KUMAKHOV, M. A., TEMKIN, M. M.: Tables of ion implantation spatial distributions, V. I. Lenin Belorussian State University, Minsk, USSR, Revised and Enlarged English Edition, 1986, 462 s.
- [6] KUMACHOV, M. A., KOSNAROV, F. F.: Energetičeskije potěri i proběgi ionov v tvrdých tělech, BGU, Minsk 1979, 318 s.
- [7] DEVI, K. D., OJHA, S., SINGH, F.: Influence of thermal annealing and radiation enhanced diffusion processes on surface plasmon resonance of gold implanted dielectric matrices, Radiation Physics and Chemistry 144, Elsevier Ltd., 2018, s. 141-148.
- [8] MIOTELLO, A., BONELLI, M., KELLY, R., FERRARI, F.: Interplay between random and chemically guided effects in Kr⁺ bombarded Ti/Si bilayers, Surface and Coatings Technology 103-104, Elsevier Science S.A., 1998, s. 25-28.
- [9] DOYLE, P. J., BENENSKY, K. M., ZINKLE, S. J.: Modeling the impact of radiation-enhanced diffusion on implanted ion profiles, Journal of Nuclear Materials 509 Elsevier Ltd., 2018, s. 168-180.
- [10] BOLDUC, M., TERREAULT, B., SHAFFER, E.: Radiation-enhanced diffusion and improved tribological properties of aluminium co-implanted with O₂+Ar, Surface & Coatings Technology 186, Elsevier, 2004, s. 255-259.
- [11] ZHANG, L., TANG, G., MA, X.: Long range effect of ion irradiation on diffusion, Physics Letters A 374, Elsevier B.V., 2010, s. 2137-2139.
- [12] BUDZYNSKI, P.: Long-range effect in nitrogen ion-implanted AISI 316L stainless steel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 342, Elsevier B.V., 2015, s. 1-6.
- [13] MIKŠOVÁ, R., MALINSKÝ, P., HARCUBA, P., VESELÝ, J., HOLÝ, V., KENTSCH, U., MACKOVÁ, A.: Ion channelling effect and damage accumulation in yttria-stabilized zirconia implanted with Ag ion, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 474, Elsevier B.V., 2020, s. 1-6.
- [14] MATSUZAKI, S., HAYASHI, H., NAKAJIMA, K., MATSUDA, M., SATAKA, M., TSUJIMOTO, M., TOULEMONDE, M., KIMURA, K.: Temperature of thermal spikes induced by swift heavy ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 406, Elsevier B.V., 2017, s. 456-459.
- [15] TSATIS, D. E.: Transient diffusion in ion beam mixing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 115, Elsevier Science B.V., 1996, s. 569-571.
- [16] VOLEJNÍK, K.: Difuze v kovech, Čs. Čas. Fys. 16, 1966, Praha, s. 465-494.
- [17] POTAPENKO, D. V., OSGOOD, R. M.: Diffusion of Ar atoms implanted in a TiO₂ matrix studied with Temperature Programmed Out-Diffusion, Surface Science 681, Elsevier B.V., 2019, s. 87-94.
- [18] SHARMA, S. K., PUJARI, P. K.: Defect characterization of damaged region of carbon implanted alumina: Effect of ion fluence and annealing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 487, Elsevier B.V., 2021, s. 90-95.
- [19] GIEB, M., HEIECK, J., SCHÜLE, W.: Radiation-enhanced diffusion in nickel-10.6% chromium alloys, Journal of Nuclear Materials 225, Elsevier Science B.V., 1995, s. 85-96.
- [20] ZARINS, A., VALTENBERGS, O., KIZANE, G., SUPE, A., KNITTER, R., KOLB, M., LEYS, O., BAUMANE, L., CONKA, D.: Formation and accumulation of radiation-induced defects and radiolysis products in modified lithium orthosilicate pebbles with additions of titanium dioxide, Journal of Nuclear Materials 470, Elsevier Science B.V., 2016, s. 187-196.

- [21] ZHU, H., QIN, M., AUGHTERSON, R., WEI, T., LUMPKIN, G., MA, Y., LI, H.: Atomic origins of radiation-induced defects and the role of lamellar interfaces in radiation damage of titanium aluminide alloy irradiated with Kr-ions at elevated temperature, *Acta Materialia* 172, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2019, s. 72-83.
- [22] ZHU, H., QIN, M., AUGHTERSON, R., WEI, T., LUMPKIN, G., MA, Y., LI, H.: The formation and accumulation of radiation-induced defects and the role of lamellar interfaces in radiation damage of titanium aluminum alloy irradiated with Kr-ions at room temperature, *Acta Materialia* 195, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2020, s. 654-667.
- [23] MANOJKUMAR, P. A., CHIRAYATH, V. A., BALAMURUGAN, A. K., KRISHNA, N. G., ILANGO, S., KAMRUDDIN, M., AMARENDRA, G., TYAGI, A. K., RAJ, B.: Shallow nitrogen ion implantation: Evolution of chemical state and defect structure in titanium, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 383, Elsevier B.V., 2016, s. 6-13.
- [24] ACHIEZER, I. A., DAVYDOV, L. N.: *Vvĕdĕnĭje v tĕoretĭčeskuju radiacionnuju fiziku metallov i splavov*, Naukova dumka, Kijev 1985, 141 s.
- [25] GIBBONS, J. F.: *Proc. IEE* 55 (1968) s. 295.
- [26] NEUBECK, K., LEFAUCHEUR, C.-E., HAHN, H., BALOGH, A. G., BAUMANN, H., BETHGE, K., RÜCK, D. M.: Ion beam mixing and radiation enhanced diffusion in metal/ceramic interfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 106, Elsevier Science B.V., 1995, s. 589-596.
- [27] NEWTON, M. E., CAMPBELL, B. A., TWITCHEN, D. J., BAKER, J. M., ANTHONY, T. R.: Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy-interstitial recombination in diamond, *Diamond and Related Materials* 11, Elsevier Science B.V., 2002, s. 618-622.
- [28] SON, J. H., KIM, T. G., CHANG, G. S., WHANG, C. N., SONG, J. H., CHAE, K. H.: Ion beam induced atomic transport in bilayer systems, *Current Applied Physics* 2, Elsevier Science B.V., 2002, s. 117-121.
- [29] ZIEGLER, J. F., ZIEGLER, M. D., BIRSACK, J. P.: SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, Elsevier Science B.V., 2010, s. 1818-1823.
- [30] MÖLLER, W., ECKSTEIN, W., BIRSACK, J. P.: Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids, *Computer Physics Communications* 51, North-Holland, 1988, s. 355-368.
- [31] PHADKE, P., STURM, J. M., KRUIJS, R. W. E., BIJKERK, F.: Sputtering and nitridation of transition metal surfaces under low energy, steady state nitrogen ion bombardment, *Applied Surface Science* 505, Elsevier Science B.V., 2020, s. 1-10, č.č. 144529.
- [32] MIYAGAWA, Y., IKEYAMA, M., NAKAO, S., MIYAGAWA, S.: Dynamic MC simulation of nitrogen implanted Si/C and ZR/C bilayers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 153, Elsevier Science B.V., 1999, s. 422-428.
- [33] GUGLYA, A. G., MARCHENKO, I. G., MALYKHIN, D. G., NEKLYUDOV, I. M.: Production of Cr-N films by ion beam-assisted deposition technology: experiment and computer simulation, *Surface and Coatings Technology* 163-164, Elsevier Science B.V., 2003, s. 286-292.
- [34] YU, M., HUANG, R., ZHANG, X., WANG, Y., SUZUKI, K., OKA, H.: Atomistic simulation of defects evolution in silicon during annealing after low energy self-ion implantation, *Material Science in Semiconductor Processing* 7, Elsevier Ltd., 2004, s. 13-17.
- [35] JIA, Y., BA, Z., CHEN, X., ZHOU, B., ZHOU, W., LIU, H., DONG, Q.: Controlled surface mechanical property and corrosion resistance of ZK60 magnesium alloy treated by zirconium ion implantation, *Surface Topography: Metrology and Properties* 8, IOP publishing, 2020, č.č. 025015.
- [36] RYABCHIKOV, A. I., KASHKAROV, E. B., PUSHILINA, N. S., SYRTANOV, M. S., SHEVELEV, A. E., KORNEVA, O. S., SUTYGINA, A. N., LIDER, A. M.: High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy, *Applied Surface Science* 439, Elsevier Science B.V. 2018, s. 106-112.
- [37] BUDZYNSKI, P., KAMINSKI, M., SUROWIEC, Z., WIERTEL, M., SKURATOV, V. A., KORNEEVA, E. A.: Effects of xenon-ion irradiation on the tribological properties and crystal

- structure of titanium and its alloy Ti6Al4V, Tribology International 156, Elsevier Science Ltd., 2021, s. 1-13, č.č. 106854.
- [38] CHAWLA, M., GUPTA, D., SHEKHAWAT, N., OJHA, S., AGGARWAL, S.: Surface characteristics of nitrogen ion implanted CR-39 polymer: RBS studies, Vacuum 160, Elsevier Science Ltd., 2019, s. 89-94.
- [39] ZHOU, F., YUAN, Y., WANG, X., WANG, M.: Influence of nitrogen ion implantation fluences on surface structure and tribological properties of SiC ceramics in water-lubrication, Applied Surface Science 255, Elsevier Science B.V. 2009, s 5079-5087.
- [40] KIMURA, T., YANAI, H., NAKAO, S., AZUMA, K.: Plasma based nitrogen ion implantation to hydrogenated diamond-like carbon films, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 433, Elsevier Science B.V., 2018, s. 87-92.
- [41] WANG, K. S., CHE, H. L., LEI, M. K.: Corrosion-fatigue properties of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted AISI 304 L austenitic stainless steel in borate buffer solution, Surface and Coatings Technology 288, Elsevier Science B.V., 2016, s. 30-35.
- [42] BABA, K., HATADA, R., FLEGE, S., KRAFT, G., ENSINGER, W.: Plasma-based carbon ion implantation of aluminium at different process times in a pulse-ignited methane plasma, Surface and Coatings Technology 203, Elsevier Science B.V., 2009, s. 2617-2619.
- [43] NASTASI, M., MAYER, J. W., HIRVONEN, J. K.: Ion-solid interactions: Fundamentals and applications, Cambridge University Press 1996, 540 s.
- [44] SHI, F., BOLSE, W., LIEB, K. P., WILBRANDT J.-P.: Ion-beam induced modifications of Sb-Al bilayers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 89, Elsevier Science B.V., 1994, s. 382-387.
- [45] NORDLUND, K., TARUS, J., KEINONEN, J., GHALY, M., AVERBACK, R. S.: Heat spike effects on ion beam mixing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 164-165, Elsevier Science B.V., 2000, s. 441-452.
- [46] CORTS, T., TRAVERSE, A., BOLSE, W.: Ion beam mixing of ceramic/metal interfaces, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B80/81, Elsevier Science Publishers B.V., 1993, s. 167-171.
- [47] BONELLI, M. KELLY, R., MIOTELLO, A., CALLIARI, L.: Composition changes in N₂⁺ bombarded Ti/Si bilayers and multilayers: interplay between random and chemically guided effects, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 127/128, Elsevier Science B.V., 1997, s. 102-106.
- [48] BOJKO, E. B., KARWAT, Cz., KISZCZAK, K., KOLASIK, M., KOLTUNOWICZ, T., KOMAROV, F. F., KOZAK, Cz., ROMANIUK, F. A., WDOWIAK, A., ŻUKOWSKI, P.: Electrical properties of contacts covered with multicomponent coatings by the dynamic ion mixing, Vacuum 78, Elsevier Ltd., 2005, s. 495-502.
- [49] PATIL, S. S., FERNANDES, R. P., KOTHARI, D. C., RAYJADA, P. A., RAOLE, P. M.: Corrosion and oxidation resistance study of reactive ion beam mixed 316 SS, Surface & Coatings Technology 201, Elsevier B.V., 2007, s. 8258-8262.
- [50] PERUŠKO, D., PETROVIC, S., STOJANOVIC, M., MITRIC, M., ČIZMOVIC, M. C., PANJAN, M., MILOSAVLJEVIC, M.: Formation of intermetallics by ion implantation of multilayered Al/Ti nano-structures, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 282, Elsevier Science B.V., 2012, s. 4-7.
- [51] BOUSSAA, N., GUITTOUM, A., TOBBECHE, S.: Formation of Ni₂Si silicide in Ni/Si bilayers by ion beam mixing, Vacuum 77, Elsevier Ltd., 2005, s. 125-130.
- [52] JOSHI, K. U., NARSALE, A. M., KANJILAL, D., WARANG, T. N., GUNDURAO, T. K., KOTHARI, D. C.: Ion beam synthesis of germanium nanostructures, Surface & Coatings Technology 203, Elsevier B.V., 2009, s. 2476-2478.
- [53] ZHANG, K., LIEB, K. P., MARSZALEK, M., MILINOVIC, V., TOKMAN, V.: Ion beam mixing of Co/Fe multilayers: Magnetic and structural properties, Thin Solid Films 515, Elsevier B.V., 2006, s. 700-704.

- [54] CUI, Y. Y., WANG, T. L., LIU, B. X.: Glass forming ability of the binary Cu-Hf system studied by thermodynamic calculation and ion beam mixing, *Materials Letters* 64, Elsevier B.V., 2010, s. 715-717.
- [55] AGARWAL, G., SHARMA, P., JAIN, A., LAL, CH., KABIRAJ, D., JAIN, I. P.: Ion beam induced mixing at Co/Si interface, *Vacuum* 83, Elsevier Ltd., 2009, s. 397-400.
- [56] ZHILYAEV, A. P., RINGOT, G., HUANG, Y., CABRERA, J. M., LANGDON, T. G.: Mechanical behavior and microstructure properties of titanium powder consolidated by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A* 688, Elsevier Science S.A., 2017 s. 498-504.
- [57] KAWAŁKO, J., BOBROWSKI, P., KOPROWSKI, P., JARZEBSKA, A., BIEDA, M., ŁAGODA, M., SZTWIERTNIA, K.: Microstructure evolution of CP titanium during deformation in KoBo process followed by cold rolling, *Journal of Alloys and Compounds* 707, Elsevier Science S.A., 2017, s. 298-303.
- [58] BAUDANA, G., BIAMINO, S., UGUES, D., LOMBARDI, M., FINO, P., PAVESE, M., BADINI, C.: Titanium aluminides for aerospace and automotive applications processed by Electron Beam Melting: Contribution of Politecnico di Torino, *Metal Powder Report* 71, Publisher S. Bland, 2016, s. 193-199.
- [59] ZHANG, Z., HUI, S., YE, W., ZHANG, S.: Development of beta titanium alloys, *Titanium 99: Science and technology* 1-4, 1999, s. 499-504.
- [60] WEISS, I., SEMIATIN, S. L.: Thermomechanical processing of beta titanium alloys - an overview, *Materials Science and Engineering A* 243, Elsevier Science S.A., 1998, s. 46-65.
- [61] OKULOV, I. V., WENDROCK, H., VOLEGOV, A. S., ATTAR, H., KÜHN, U., SKROTZKI, W., ECKERT, J.: High strength beta titanium alloys: New design approach, *Materials Science and Engineering: A* 628, Elsevier Science S.A., 2015, s. 297-302.
- [62] LU, J., GE, P., LI, Q., ZHANG, W., HUO, W., HU, J., ZHANG, Y., ZHAO, Y.: Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength Ti-1300 beta titanium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 727, Elsevier Science S.A., 2017, s. 1126-1135.
- [63] LAI, M. J., TASAN, C. C., RAABE, D.: On the mechanism of {332} twinning in metastable β titanium alloys, *Acta Materialia* 111, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2016, s. 173-186.
- [64] CALVERT, E., WYNNE, B., WESTON, N., TUDBALL, A., JACKSON, M.: Thermomechanical processing of a high strength metastable beta titanium alloy powder, consolidated using the low-cost FAST-forge process, *Journal of Materials Processing Technology* 254, Elsevier Science S.A., 2018, s. 158-170.
- [65] GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R., GOGIA, A. K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Progress in Materials Science* 54, Elsevier Ltd., 2009, s. 397-425.
- [66] JINLONG, LI., MINGREN, S., XINXIN, M., LI, X., ZHENLUN S.: Effect of annealing on structure and hardness of oxygen-implanted layer on Ti6Al4V by plasma-based ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, Elsevier Science B.V., 2010, s. 135-139.
- [67] AGHAJANI, H., MOTLAGH, M. S.: Effect of temperature on surface characteristics of nitrogen ion implanted biocompatible titanium, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 28, Springer, 2017, s. 1-16, č.č. 29.
- [68] HONG, X., FENG, K., TAN, Y., WANG X., TAN, H.: Effects of process parameters on microstructure and wear resistance of TiN coatings deposited on TC11 titanium alloy by electrospark deposition, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, Elsevier Science B.V., 2017, s.1767-1776.
- [69] PATNAIK, L., MAITY, S. R., KUMAR, S.: DLC/CrN or AlCrN/CrN composite films: The better candidate in terms of anti-Wear performance and lesser ion release in hip implant, *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd., 2021, in press, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.242.
- [70] LI, W., XU, P., WANG, Y., ZOU, Y., GONG, H., LU, F.: Laser synthesis and microstructure of micro- and nano-structured WC reinforced Co-based cladding layers on titanium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 749, Elsevier Science S.A., 2018, s. 10-22.

- [71] GRABARCZYK, J., GAJ, J., PAZIK, B., KACZOROWSKI, W., JANUSZEWICZ, B.: Tribocorrosion behavior of Ti6Al4V alloy after thermo-chemical treatment and DLC deposition for biomedical applications, *Tribology International* 153, Elsevier Science Ltd., 2021, s. 1-9, č.č. 106560.
- [72] KAINZ, CH., SCHALK, N., SARINGER, CH., CZETTL, CH.: In-situ investigation of the oxidation behavior of powdered TiN, Ti(C,N) and TiC coatings grown by chemical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology* 406, Elsevier Science S.A., 2021, s. 1-6, č.č. 126633.
- [73] DHANDAPANI, V. S., KANG, K.-M., SEO, K.-J., KIM, CH.-L., KIM, D.-E.: Enhancement of tribological properties of DLC by incorporation of amorphous titanium using magnetron sputtering process, *Ceramics International* 45, Elsevier Science Ltd., 2019, s. 11971-11981.
- [74] ZHAO, CH., ZHU, Y. YUAN, Z., LI, J.: Structure and tribocorrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings in simulated body fluid by arc ion plating, *Surface and Coatings Technology* 403, Elsevier Science S.A., 2020, s. 1-11, č.č. 126399.
- [75] AKBARI, A., TEMPLIER, C., BEAUFORT, M. F., EYIDI, D., RIVIERE, J. P.: Ion beam assisted deposition of TiN–Ni nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 206, Elsevier Science S.A., 2011, s. 972-975.
- [76] LIM, J., LEE, S. H., LEE, J.: Preparation and properties of nanoscale multilayered TiN/AlN coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology* 169-170, Elsevier Science S.A., 2003, s. 460-463.
- [77] ZU, X. T., LIU, Y. Z., LIAN, J., LIU, H., WANG, Y., WANG, Y. H., WANG, L. M., EWING, R. C.: Surface modification of a Ti–Al–Zr alloy by niobium ion implantation, *Surface & Coatings Technology* 201, Elsevier B. V., 2006, s. 3756-3760.
- [78] ALONSO, F., ARIZAGA, A., QUANTON, S., UGARTE, J. J., VIVIENTE, J. L., ONATE, J. I.: Mechanical properties and structure of Ti-6Al-4V alloy implanted with different light ions, *Surface and Coatings Technology* 74-75, Elsevier Science S.A., 1995, s. 986-992.
- [79] LIU, Y. Z., ZU, X. T., LI, C., QIU, S. Y., HUANG, X. Q., WANG, L. M.: Surface characteristics and corrosion behaviour of Ti–Al–Zr alloy implanted with Al and Nb, *Corrosion Science* 49, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2007, s. 1069-1080.
- [80] ZHECHEVA, A., SHA, W., MALINOV, S., LONG, A.: Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface and Coatings Technology* 200, Elsevier Science S.A., 2005, s. 2192-2207.
- [81] ZU, X. T., WANG, Z. G., FENG, X. D., ZHANG, C. F., ZHU, S., YU, Q.: Surface characterization of a Ti–2Al–2.5Zr alloy by nitrogen ion implantation, *Journal of Alloys and Compounds* 351, Elsevier Science S.A., 2003, s. 114-118.
- [82] SCHMIDT, H., MIEHE, G., SOLTANI-FARSHI, M., SCHMINKE, A.: Influence of annealing on depth distributions and microstructure of ion-implanted Ti6Al4V, *Metallurgical and Materials Transactions A* 30, Springer, 1999, s. 2121-2127.
- [83] BUDZYNSKI, P., YOUSSEF, A. A., SIELANKO, J.: Surface modification of Ti6Al4V alloy by nitrogen ion implantation, *Wear* 261, Elsevier B.V., 2006 s. 1271-1276.
- [84] LUO, Y., GE, S.: Fretting wear behavior of nitrogen ion implanted titanium alloys in bovine serum lubrication, *Tribology International* 42, Elsevier Science Ltd., 2009. s. 1373-1379.
- [85] THAIR, L., MUDALI, U. K., RAJAGOPALAN, S., ASOKAMANI, R., RAJ, B.: Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys using SIMS, *Corrosion Science* 45, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2003, s. 1951-1967.
- [86] SCHMIDT, H., SCHMINKE, A., RUCK, D. M.: Tribological behaviour of ion-implanted Ti6Al4V sliding against polymers, *Wear* 209, Elsevier B.V., 1997, s. 49-56.
- [87] LIU, Y. Z., ZU, X. T., QIU, S. Y., CAO, J., LI, C. X., HUANG, X. Q., WEI, C. F.: Phase formation and modification of corrosion property of nitrogen implanted TiAlV alloy, *Vacuum* 81, Elsevier Ltd., 2006, s. 71-76.
- [88] SCHMIDT, H., SCHMINKE, A., SCHMIEDGEN, M., BARETZKY, B.: Compound formation and abrasion resistance of ion-implanted Ti6Al4V, *Acta Materialia* 49, Pergamon – Elsevier Science Ltd. 2001, s. 487-495.

- [89] LEI, M. K., OU, Y. X., WANG, K. S., CHEN, L.: Wear and corrosion properties of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted titanium, *Surface and Coatings Technology* 205, Elsevier Science S.A., 2011, s. 4602-4607.
- [90] UEDA, M., OLIVEIRA, R. M., ROSSI, J. O., MELLO, C. B., RANGEL, C. C., VIEIRA, M. S.: Improvements of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification, *Surface and Coatings Technology* 229, Elsevier Science S.A., 2013, s. 97-104.
- [91] SILVA, G., UEDA, M., OTANI, C., MELLO, C. B., LEPIENSKI, C. M.: Improvements of the surface properties of Ti6Al4V by plasma based ion implantation at high temperatures, *Surface and Coatings Technology*, 204, Elsevier Science S.A., 2010, s. 3018-3021.
- [92] OLIVEIRA, A. C., OLIVEIRA, R. M., REIS, D. A. P., CARRERI, F. C.: Effect of nitrogen high temperature plasma based ion implantation on the creep behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Applied Surface Science* 311, Elsevier Science B.V., 2014, s. 239-244.
- [93] BERBERICH, F., MATZ, W., KREISIG, U., SCHELL, N., MUCKLICH, A.: Mechanism of degradation of surface hardening at elevated temperature in TiAlV-alloys by in situ synchrotron radiation diffraction, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 199, Elsevier Science B.V., 2003, s. 54-58.
- [94] MÄNDL, S., GERLACH, J. W., RAUSCHENBACH, B.: Nitride formation in transition metals during high fluence-high temperature implantation, *Surface and Coatings Technology* 200, Elsevier Science S.A., 2005, s. 584-588.
- [95] MANOVA, D., GERLACH, J. W., NEUMANN, H., ASSMANN, W., MÄNDL, S.: Phase formation in Ti after high fluence/high temperature nitrogen implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242, Elsevier Science B.V., 2006, s. 282-284.
- [96] MAROT, L., DROUET, M., BERNEAU, F., STRABONI, A.: High temperature plasma based ionic implantation of titanium alloys and silicon, *Surface and Coatings Technology* 156, Elsevier Science S.A., 2002, s. 155-158.
- [97] FIROUZI-ARANI, M., SAVALONI, H., GHORANNEVISS, M.: Dependence of surface nanostructural modifications of Ti implanted by N⁺ ions on temperature, *Applied Surface Science* 256, Elsevier Science B.V., 2010, s. 4502-4511.
- [98] SLOKAR, L., MATKOVIC, T., MATKOVIC, P.: Alloy design and property evaluation of new Ti-Cr-Nb alloys. *Materials Design* 33, Elsevier Science S.A., 2012, s. 26-30.
- [99] SHASHKOV, D. P.: Effect of nitriding on the mechanical properties and wear-resistance of titanium alloys, *Metalovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* 6, 2001, s. 20-25. ISSN 0026-0819.
- [100] ROBERTS, W. T.: Preferred orientation and anisotropy in titanium, *Journal of Less-Common Metals* 4, Elsevier Science S.A., 1962, s. 345-361.
- [101] FAYEULLE, S., TREHEUX, D.: Friction and wear of a nitrogen implanted austenitic stainless steel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 19-20, Elsevier Science B.V., 1987, s. 216-220.
- [102] LÜTJERING, G.: Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys, *Materials Science and Engineering: A* 243, Elsevier Science S.A., 1998, s. 32-45.
- [103] MEYER, O., AZZAM, A.: Plastic deformation of vanadium single crystals during high-dose arsenic-ion implantation, *Physic Revuew Letters* 52, American Physical Society, 1984, s. 1629-1632.
- [104] RAUSCHENBACH, B., HELMING, K.: Implantation-induced texture, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 42, Elsevier Science B.V., 1989, s. 216-223.
- [105] WOOD, R., *Titanium Alloys Handbook*, Metals and Ceramics Information Center, Battelle, 1972, Publication number MCIC-HB-02.
- [106] GORDIN, D. M., BUSARDO, D., CIMPEAN, A., VASILESCU, C., HÖCHE, D., DROB, S. I., MITRAN, V., CORNEN, M., GLORANT, T.: Design of a nitrogen-implanted titanium-based superelastic alloy with optimized properties for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C* 33, Elsevier Science S.A., 2013, s. 4173-4182.

- [107] NAKAI M., NIINOMI, M., AKAHORI, T., OHTSU, N., NISHIMURA, H., TODA, H., FUKUI, H., OGAWA, M.: Surface hardening of biomedical Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr and Ti–6Al–4V ELI by gas nitriding, *Materials Science and Engineering A* 486, Elsevier Science S.A., 2008, s. 193-201.
- [108] SHIBATA, H., TOKAJI, K., OGAWA, T., HORI, CH.: The effect of gas nitriding on fatigue behaviour in titanium alloys, *International Journal of Fatigue* 16, Butterworth-Heinemann Ltd., 1994, s. 370-376.
- [109] AKITA, M., UEMATSU, Y., KAKIUCHI, T., NAKAJIMA, M., TAMADA, K.: Fatigue behavior of bulk β -type titanium alloy Ti–15Mo–5Zr–3Al annealed in high temperature nitrogen gas, *Materials Science and Engineering: A* 627, Elsevier Science S.A., 2015, s. 351-359.
- [110] GORDIN, D. M., THIBON, I., GUILLOU, A., CORNEN, M., GLORANT, T.: Microstructural characterization of nitrated beta Ti–Mo alloys at 1400 °C, *Materials Characterization* 61, Elsevier Science Inc., 2010, s. 376-380.
- [111] MOHSENI, H., NANDWANA, P., TSOI, A., BANERJEE, R., SCHARF, T. W.: In situ nitrated titanium alloys: Microstructural evolution during solidification and wear, *Acta Materialia* 83, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2015, s. 61-74.
- [112] Manual of Tecvac 221 Ion Implanter, Ver. 1.0, 221–870115.
- [113] ČERNÝ, F., JECH, V., VLČÁK, P., HORAŽDOVSKÝ, T., KONVIČKOVÁ, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Praha 6, CZ, Držák pro implantaci za zvýšené teploty. ČR. Užité vzor 23377. Uděleno 6. 2. 2012.
- [114] ČERNÝ, F., JECH, V., VLČÁK, P., HORAŽDOVSKÝ, T., KONVIČKOVÁ, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní. Skener iontového proudu. Funkční vzorek, 12102 - P09 - 2010 - 11. Uděleno 2010.
- [115] HORAŽDOVSKÝ, T., JECH, V., VLČÁK, P., ČERNÝ, F.: Ústav fyziky Fakulty strojní ČVUT v Praze. Control of scanning of ion current density. ASW 1. Uděleno 2010.
- [116] WEISS, Z.: Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: Links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data, *Spectrochimica Acta B* 61, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2006, s. 121-133.
- [117] WEISS, Z., VLČÁK, P.: Analysis of shallow depth profiles of titanium nitride and N-implanted titanium by GD-OES: the ‘hydrogen effect’ after the discharge startup and a correction thereof, *Journal of analytical atomic spectrometry* 32, Royal Society of Chemistry, 2017, s. 2476-2484.
- [118] MACKOVÁ, A., BOČAN, L. a MALINSKÝ, P.: Využití iontových svazků pro analýzu materiálů, Ústav jaderné fyziky AV ČR, http://www.neutron.ujf.cas.cz/vdg/LC06041/2007_Mackova_2.pdf 4. 8. 2020.
- [119] HNATOWICZ, V., KVITEK, J., VOSEČEK, V., ČERNÝ, F.: RBS depth profiling of light elements in non-homogenous binary films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 83, Elsevier Science B.V., 1993, s. 366-372.
- [120] KRAUS, I. a GANEV, N.: Technické aplikace difrakční analýzy, ČVUT v Praze, Praha 2004, 171 s.
- [121] VLČÁK, P., ČERNÝ, F., DRAHOKOUPIL, J., SEPITKA, J., TOLDE, Z.: The microstructure and surface hardness of Ti6Al4V alloy implanted with nitrogen ions at an elevated temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 620, Elsevier Science S. A., 2015, s. 48-54.
- [122] VLČÁK, P., DRAHOKOUPIL, J., VERTAT, P., SEPITKA, J., DUCHON, J.: Hardness response to the stability of a Ti(+N) solid solution in an annealed TiN/Ti(+N)/Ti mixture layer formed by nitrogen ion implantation into titanium, *Journal of Alloys and Compounds* 746, Elsevier Science S. A., 2018, s. 490-495.
- [123] MILOŠEV, I., KOSEC, T., STREHBLAW, H. H.: XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti–6Al–7Nb alloy in Hank's physiological solution, *Electrochimica Acta* 53, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2008, s. 3547–3558.
- [124] MOHAN, L., ANANDAN, C.: Effect of gas composition on corrosion behavior and growth of apatite on plasma nitrated titanium alloy Beta-21S, *Applied Surface Science* 268, Elsevier Science B.V., 2013, s. 288–296.

- [125] **VLCAK, P.**, FOJT, J., WEISS, Z., KOPECEK, J., PERINA, V.: The effect of nitrogen saturation on the corrosion behaviour of Ti-35Nb-7Zr-5Ta beta titanium alloy nitrided by ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 358, Elsevier Science S.A., 2019, s. 144-152.
- [126] HORAZDOVSKY, T., DRAHOKOUPIL, J., JINDRA J., **VLCAK, P.**: Crystallite size and microstrain evolution in low-temperature annealed titanium, *NANOCON Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials 2020-October*, s. 103-107.
- [127] **VLCAK, P.**, FOJT, J., DRAHOKOUPIL, J., BREZINA, V., SEPITKA, J., HORAZDOVSKY, T., MIKSOVSKY, J., CERNY, F., LEBEDA, M., HAUBNER, M.: Influence of surface pre-treatment with mechanical polishing, chemical, electrochemical and ion sputter etching on the surface properties, corrosion resistance and MG-63 cell colonization of commercially pure titanium, *Materials Science and Engineering C* 115, Elsevier, 2020, s. 1-10, č.č. 111065.
- [128] **VLCAK, P.**, FOJT, J., DRAHOKOUPIL, J.: Surface pre-treatments of Ti-Nb-Zr-Ta beta titanium alloy, *Resuts in Physics*, Elsevier Science B.V., in press.
- [129] **VLCAK, P.**, HORAZDOVSKY, T., VALENTA, R., KOVAC, J.: Evolution of the nitrogen depth distribution in an implanted titanium alloy with a surface carbon nanolayer. *Chemical Physics Letters* 679, Elsevier, 2017, s. 25-30.
- [130] **VLCAK, P.**, Sepitka, J., Drahokoupil, J., Horazdovsky, T., Tolde, Z.: Structural characterization and mechanical properties of a titanium nitride-based nanolayer prepared by nitrogen ion implantation on a titanium alloy, *Journal of nanomaterials* 2016, Hindawi, 2016, s. 1-7, č.č. 9214204.
- [131] **VLCAK, P.**: Evidence of a defect structure in high fluence nitrogen ion implanted titanium and its effect on corrosion, *Resuts in Physics* 11, Elsevier Science B.V., 2018, s. 274-277.
- [132] **VLCAK, P.**, DRAHOUPIL, J., NEHASIL, V.: Compound formation in nitrogen ion implanted titanium after annealing, *NANOCON 2017 - Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research and Application 2017-October*, s. 826-830.
- [133] AJIKUMAR, P. K., KAMRUDDIN, M., SHANKAR, P., RAMAKRISHNA, G., BALAMURUGAN, A. K., NITHYA, R., TYAGI, A. K., JAYARAM, V., BISWAS, S. K., RAJ, B.: Internal nitride formation during gas-phase thermal nitridation of titanium, *Scripta materialia* 61, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2009, s. 403-406.
- [134] WRIEDT, H. A., MURRAY, J. L., MASSALSKI, T. B. (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, ASM, Metals Park, OH, 1986, p. 2705.
- [135] LI, Z., CAI, Z., WU, Y., ZHU, M.: Effect of nitrogen ion implantation dose on torsional fretting wear behavior of titanium and its alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, Elsevier Science B.V., 2017, s. 324-335.
- [136] SAVALONI, H., KHOJIER, K., TORABI, S.: Influence of N⁺ ion implantation on the corrosion and nano-structure of Ti samples, *Corrosion Science* 52, Pergamon – Elsevier Science Ltd., 2010, s. 1263-1267.
- [137] GARBACZ, H., WIENCIŃSKI, P., KUCZYŃSKA, D., KUBACKA, D., KURZYDŁOWSKI, K. J.: The effect of grain size on the surface properties of titanium grade 2 after different treatments, *Surface and Coatings Technology* 335, Elsevier Science S.A., 2018, s. 13-24.
- [138] ZHOU, G., BI, Y., MA, Y., WANG, L., WANG, X., YU, Y., MUTZKE, A.: Large current ion beam polishing and characterization of mechanically finished titanium alloy (Ti6Al4V) surface, *Applied Surface Science* 476, Elsevier Science B.V. 2019, s 905-913.
- [139] POURBAIX, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Second English Edition, National Association of Corrosion Engineers, 1974, 644 s.
- [140] CAI, Z., SHAFER, T., WATANABE, I., NUNN, M. E., OKABE, T.: Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials* 24, Elsevier Science Ltd., 2003, s. 213–218.
- [141] WANG, H., ZHANG, R., YUAN, Z., SHU, X., LIU, E., HAN, Z.: A comparative study of the corrosion performance of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), titanium dioxide (TiO₂) and nitrogen-doped titanium oxides (N-TiO₂), as coatings for biomedical applications, *Ceramics International* 41, Elsevier Science Ltd., 2015, s. 11844-11851.

Seznam publikací autora použitých v habilitační práci

1. VLCAK, P., FOJT, J., DRAHOKOUPIL, J.: Surface pre-treatments of Ti-Nb-Zr-Ta beta titanium alloy, *Resuts in Physics*, Elsevier Science B.V., in press. ([128])
2. VLCAK, P., FOJT, J., DRAHOKOUPIL, J., BREZINA, V., SEPITKA, J., HORAZDOVSKY, T., MIKSOVSKY, J., CERNY, F., LEBEDA, M., HAUBNER, M.: Influence of surface pre-treatment with mechanical polishing, chemical, electrochemical and ion sputter etching on the surface properties, corrosion resistance and MG-63 cell colonization of commercially pure titanium, *Materials Science and Engineering C 115*, Elsevier, 2020, s. 1-10, č.č. 111065. ([127])
3. HORAZDOVSKY, T., DRAHOKOUPIL, J., JINDRA J., VLCAK, P.: Crystallite size and microstrain evolution in low-temperature annealed titanium, *NANOCON Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials 2020-October*, s. 103-107. ([126])
4. VLCAK, P., FOJT, J., WEISS, Z., KOPECEK, J., PERINA, V.: The effect of nitrogen saturation on the corrosion behaviour of Ti-35Nb-7Zr-5Ta beta titanium alloy nitrided by ion implantation, *Surface and Coatings Technology 358*, Elsevier Science S.A., 2019, s. 144-152. ([125])
5. VLCAK, P.: Evidence of a defect structure in high fluence nitrogen ion implanted titanium and its effect on corrosion, *Resuts in Physics 11*, Elsevier Science B.V., 2018, s. 274-277. ([131])
6. VLCAK, P., DRAHOKOUPIL, J., VERTAT, P., SEPITKA, J., DUCHON, J.: Hardness response to the stability of a Ti(+N) solid solution in an annealed TiN/Ti(+N)/Ti mixture layer formed by nitrogen ion implantation into titanium, *Journal of Alloys and Compounds 746*, Elsevier Science S. A., 2018, s. 490-495. ([122])
7. VLCAK, P., HORAZDOVSKY, T., VALENTA, R., KOVAC, J.: Evolution of the nitrogen depth distribution in an implanted titanium alloy with a surface carbon nanolayer. *Chemical Physics Letters 679*, Elsevier, 2017, s. 25-30. ([129])
8. WEISS, Z., VLCAK, P.: Analysis of shallow depth profiles of titanium nitride and N-implanted titanium by GD-OES: the 'hydrogen effect' after the discharge startup and a correction thereof, *Journal of analytical atomic spectrometry 32*, Royal Society of Chemistry, 2017, s. 2476-2484. ([117])
9. VLCAK, P., DRAHOUPIL, J., NEHASIL, V.: Compound formation in nitrogen ion implanted titanium after annealing, *NANOCON 2017 - Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research and Application 2017-October*, s. 826-830. ([132])
10. VLCAK, P., Sepitka, J., Drahokoupil, J., Horazdovsky, T., Tolde, Z.: Structural characterization and mechanical properties of a titanium nitride-based nanolayer prepared by nitrogen ion implantation on a titanium alloy, *Journal of nanomaterials 2016*, Hindawi, 2016, s. 1-7, č.č. 9214204. ([130])
11. VLCAK, P., CERNY, F., DRAHOKOUPIL, J., SEPITKA, J., TOLDE, Z.: The microstructure and surface hardness of Ti6Al4V alloy implanted with nitrogen ions at an elevated temperature, *Journal of Alloys and Compounds 620*, Elsevier Science S. A., 2015, s. 48-54. ([121])
12. ČERNÝ, F., JECH, V., VLČÁK, P., HORAŽDOVSKÝ, T., KONVIČKOVÁ, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Praha 6, CZ, Držák pro implantaci za zvýšené teploty. ČR. Užité vzor 23377. Uděleno 6. 2. 2012. ([113])
13. ČERNÝ, F., JECH, V., VLČÁK, P., HORAŽDOVSKÝ, T., KONVIČKOVÁ, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní. Skener iontového proudu. Funkční vzorek, 12102 - P09 - 2010 - 11. Uděleno 2010. ([114])
14. HORAŽDOVSKÝ, T., JECH, V., VLČÁK, P., ČERNÝ, F.: Ústav fyziky Fakulty strojní ČVUT v Praze. Control of scanning of ion current density. ASW 1. Uděleno 2010. ([115])

Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma srážky urychleného iontu s atomem pevné látky [1]. 9

Obr. 2 Ilustrativní znázornění průběhu základních typů brzdě schopnosti v závislosti na rychlosti urychleného iontu [2].	11
Obr. 3 Schéma zobrazující dosah R , promítnutý dosah R_p a vektorový dosah R_v při brzdění urychleného iontu v pevné látce.	13
Obr. 4 Schematické znázornění dopadajících iontů na povrch a jejich interakce s atomy pevné látky [2].	19
Obr. 5 a) Schéma sekvenční varianty IBM, b) schéma simultánní varianty IBM [43].	22
Obr. 6 Schéma balistické interakce [43].	23
Obr. 7 Závislost stupně promísení na teplotě pro IBM Cr/Si systému [43].	24
Obr. 8 a) Schéma dusíkem obohacené zóny termálně (difúzně) nitridovaného povrchu [80], b) schéma dusíkem obohacené zóny (koncentrační profil) iontově implantovaného povrchu [2].	30
Obr. 9 Iontový implantátor (iontový zdroj 1, vak. komora 2, ovládací panely 3, zdroj vysokého napětí 4, systém čerpání 5, manipulátor 6, tlaková lahev zdrojového plynu 7).	35
Obr. 10 Pohled do vakuové komory s detaily jednotlivých částí (vyhřívání stolek 1, otvor pro iontový svazek 2, pneumatická klapka 3, supresor 4).	36
Obr. 11 Části iontového zdroje tvořící ionizační prostor (grafitový válec se štěrbinou 1, wolframové elektrody 2).	37
Obr. 12 Sestava základních částí přídavného vyhřívání stolku.	38
Obr. 13 Vyhřívání rotační stolku.	38
Obr. 14 Držák s polohovatelnou měřicí elektrodou – Faradayovou komůrkou (Faradayova komůrka 1, vertikální posuvná konzole 2, horizontální posuvná konzole 3, rám 4).	39
Obr. 15 Schéma konfigurace experimentů iontové implantace [132].	40
Obr. 16 Schéma Grimmova zdroje iontů [117].	41
Obr. 17 Nezpracované hloubkové profily TiN_x vzorků stanovené metodou GD-OES a) konvenčním měřením a b) měřením, při kterém byl potlačen přístup atmosféry do Grimmova zdroje iontů.	43
Obr. 18 Korigované profily intenzita-čas měření a) konvenční analýzou (Grimmův zdroj iontů je před a po analýze přístupný atmosféře) a b) bez přístupu atmosféry do Grimmova zdroje iontů.	44
Obr. 19 Výsledné hloubkové profily N a Ti měřené na TiN_x standardu v běžném provozním módu (tj. s přístupem atmosféry do Grimmova zdroje iontů před měřením) a) s použitím „vodíkových korekcí“ a b) bez použití „vodíkových korekcí“.	45
Obr. 20 Schematické znázornění dopadajícího a difraktujícího paprsku při analýze metodou XRD.	49
Obr. 21 Modelová indentační křivka.	50
Obr. 22 Ekvivalentní elektrický obvod použitý pro vyhodnocení impedančních spekter [125].	52
Obr. 23 Schéma uspořádání procesu pro elektrolytickou předúpravu vzorků.	55
Obr. 24 Schéma uspořádání iontového odprašování povrchu vzorků.	55
Obr. 25 Koncentrační profily dusíku změřené metodou GD-OES. Vzorky ze slitiny Ti6Al4V implantovány s fluencí $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bez uhlíkové vrstvy (vzorek C0) a s uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a o tloušťce 40 nm (vzorek C40) [129].	58
Obr. 26 Koncentrační profily dusíku stanovené simulací v programu SRIM 2013. Simulace provedeny pro materiál Ti6Al4V bez pokrytí uhlíkovou vrstvou (vzorek C0) a s pokrytím uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a o tloušťce 40 nm (vzorek C40) [129].	59
Obr. 27 (a) Distribuce energetických ztrát implantovaných iontů a (b) distribuce vakancí stanovené simulačním programem SRIM 2013 pro slitinu Ti6Al4V bez uhlíkové vrstvy (vzorek C0) a s uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm (vzorek C20) a o tloušťce 40 nm (vzorek C40) [129].	60
Obr. 28 Distribuce energie iontů za uhlíkovou vrstvou o tloušťkách v rozsahu (10 – 60) nm simulovaná pro 45 keV frakci iontů iontového svazku. [129].	61
Obr. 29 Vývoj hloubkové distribuce dusíkových iontů v závislosti na tloušťce uhlíkové vrstvy 0 nm, 20 nm a 40 nm (vzorky C0, C20 a C40) počítané podle upraveného modelu Gaussova rozdělení. Křivky v horní části grafu jsou zarovnány vůči C/Ti rozhraní a křivky ve spodní části grafu jsou zarovnány vůči povrchu vzorků.	62

Obr. 30 Porovnání hloubkových profilů dusíku měřených metodou GD-OES, počítaných upravenou Gaussovou formulí a simulačním programem SRIM 2013 (a) pro vzorky bez pokrytí uhlíkovou vrstvou, (b) pro vzorky pokryté uhlíkovou vrstvou o tloušťce 20 nm a (c) pro vzorky pokryté uhlíkovou vrstvou o tloušťce 40 nm. Porovnání obsahuje odpovídající hloubkový profil vakancí stanovený simulačním programem SRIM 2013 [129].	63
Obr. 31 Koncentrační profily dusíku měřené metodou GD-OES na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do 200 °C [117].	64
Obr. 32 Koncentrační profily měřené metodou RBS na vzorcích skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do 200 °C [121].	64
Obr. 33 Koncentrační profily měřené metodou GD-OES na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do 200 °C [125].	65
Obr. 34 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou GD-OES na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencí (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (d) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných.	66
Obr. 35 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou SIMS na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných při 600 °C [122].	66
Obr. 36 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou GD-OES na vzorcích skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných při zvýšených teplotách s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.	67
Obr. 37 Porovnání koncentračních profilů dusíku měřených metodou SIMS na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných při zvýšených teplotách s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.	68
Obr. 38 Koncentrační profily dusíku měřené metodou RBS na vzorcích skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura) implantované s fluencemi dusíkových iontů v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při pokojové teplotě a zvýšené teplotě 500 °C [121].	69
Obr. 39 Charakteristický α -Ti 101 difrakční pík měřený na materiálu Titan grade II po mechanickém leštění, iontovém leptání, elektrolytickém leptání nebo po žíhání.	70
Obr. 40 Vývoj (a) mikrodeformace a (b) velikosti krystalitů po žíhání materiálů skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) [126].	70
Obr. 41 (a) Reprezentativní XRD difraktogramy α -Ti 121 píku změřené na vzorku po chemickém leptání. (b) Porovnání $2\theta - \sin^2\psi$ závislosti s lineární regresí pro vybrané druhy předúpravy povrchu. (c) Porovnání výsledného zbytkového pnutí v rovině 121 hexagonální mřížky titanových vzorků po předúpravách povrchu [127].	71
Obr. 42 Difrakční záznam vzorku skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaného dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Výběr ukazuje fitování experimentálních dat pro kvantitativní analýzu identifikovaných fází TiN, α -Ti(+N) a α -Ti [122].	72
Obr. 43 Kumulovaná distribuce fází TiN, α -Ti(+N) a α -Ti ve vzorku skupiny A implantovaným dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [122].	72
Obr. 44 Zobrazení (a) příčného řezu dusíkem implantované oblasti pomocí TEM ze vzorku skupiny A implantovaným dusíkem s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [122], (b) detail vrstvy TiN s přesycenou centrální oblastí a (c) vyklenutí části vrstvy TiN z centrální oblasti směrem k volnému povrchu.	73
Obr. 45 Koncentrace (a) TiN a (b) Ti(+N) v závislosti na fluenci implantovaných dusíkových iontů implantovaných do vzorků skupiny A pro různé úhly dopadu, resp. kumulovanou hloubku.	74
Obr. 46 Porovnání difrakčních vzorů ze vzorku materiálů skupiny AB (slitina Ti6Al4V – α + β -Ti struktura) implantovaného s fluencí dusíkových iontů $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ měřených metodou XRD s geometrií Bragg-Brentano a s „grazing incidence“ geometrií s úhlem dopadu 0,6° 1,5° [130].	74

Obr. 47 Porovnání difrakčních vzorů změřených na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných s fluencemi v rozmezí $(1-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ měřených metodou XRD s „grazing incidence“ geometrií s úhlem dopadu $0,3^\circ$	75
Obr. 48 Koncentrace (a) TiN a (b) Ti(+N) v závislosti na fluenci implantovaných dusíkových iontů do vzorků skupiny B pro různé úhly dopadu, resp. kumulovanou hloubku.....	76
Obr. 49 Příčný řez dusíkem implantované oblasti vzorku skupiny B implantovaného s fluencí $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [125].	76
Obr. 50 XPS spektra a) Ti 2p, b) Nb 3d, c) Zr 3d, d) Ta 4f and e) N 1s. Vzorky ze slitiny Ti35Nb7Zr5Ta implantované s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) [125].	78
Obr. 51 (a) Reprezentativní porovnání difrakčních linií, (b) vývoj hloubkové distribuce Ti(+N) a (c) vývoj hloubkové distribuce TiN v modifikované oblasti vzorků skupiny A implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Neimplantovaný vzorek (REF), implantované vzorky poimplantačně nežíhané (CPTi R) a poimplantačně žíhané při teplotách $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (CPTi 4) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (CPTi 6) [122, 132].	79
Obr. 52 (a) Fázové zastoupení a (b) mikrodeformace mřížky TiN, Ti(+N) a α -Ti fázi v povrchu vzorků skupiny A implantovaných s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných v rozmezí $(300-600) \text{ }^\circ\text{C}$ měřené metodou XRD s úhlem dopadu $1,5^\circ$ [122].	80
Obr. 53 Hloubková distribuce TiN v povrchové oblasti vzorků skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě a při teplotách $(400 \text{ a } 600) \text{ }^\circ\text{C}$	81
Obr. 54 Hloubková distribuce TiN v povrchové oblasti vzorku skupiny A implantovaném s fluencí $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě a dodatečně žíhaný při teplotách $(400 \text{ a } 600) \text{ }^\circ\text{C}$	82
Obr. 55 Hloubková distribuce Ti(+N) v povrchové oblasti vzorků skupiny A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě a při teplotách $(400 \text{ a } 600) \text{ }^\circ\text{C}$	83
Obr. 56 Difrakční spektra vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantovaných s fluencemi $(1, 2, 7 \text{ a } 6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při zvýšené teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a s fluencí $2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě [121].	84
Obr. 57 Typická morfologie povrchu vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) po (a) mechanickém leštění, (b) elektrolytickém, (c) chemickém a (d) iontovém leptání [127].	86
Obr. 58 Průměrné hodnoty drsnosti Ra vyhodnocené z $100 \times 100 \text{ } \mu\text{m}$ AFM skenů předupravených vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura). Mechanické leštění – AM, elektrolytické leptání – AE, chemické leptání – ACH a iontové leptání – AI [127].	87
Obr. 59 Typická morfologie povrchu vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) po (a) mechanickém leštění, (b) elektrolytickém, (c) chemickém a (d) iontovém leptání [128].	88
Obr. 60 Průměrné hodnoty drsnosti Ra vyhodnocené z plochy $100 \times 100 \text{ } \mu\text{m}$ z AFM snímků předupravených povrchů vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura). Mechanické leštění – BM, elektrolytické leptání – BE, chemické leptání – BCH a iontové leptání – BI [128].	89
Obr. 61 Snímky povrchu vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) po iontové implantaci s fluencí (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (d) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (e) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (f) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ pořízené ze SEM.	90
Obr. 62 Příčný řez porézním titanovým povrchem [131].	90
Obr. 63 Reprezentativní SEM a AFM snímky povrchu vzorků skupiny A (a) referenčního neimplantovaného povrchu a (b) implantovaného povrchu s fluencí $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [131].	91
Obr. 64 Reprezentativní SEM snímky povrchu vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) po iontové implantaci s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (d) $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (e) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [125].	92
Obr. 65 SEM snímky povrchu tří zrn s odlišnou orientací ze vzorku skupiny B implantovaném s fluencí $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	93
Obr. 66 Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) implantované dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-11) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$. 94	

Obr. 67 Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantované dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [121, 130].	95
Obr. 68 Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantované dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-18) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$.	95
Obr. 69 Porovnání hloubkových profilů indentační tvrdosti vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných dusíkovými ionty při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (d) $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a poimplantačně žíhaných při teplotách v rozmezí $(300 - 600) \text{ }^\circ\text{C}$ [122].	97
Obr. 70 Porovnání hloubkových profilů indentační tvrdosti vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných dusíkovými ionty při nízké a zvýšené teplotě (400 a 600) $^\circ\text{C}$ s fluencemi (a) $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a (c) $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.	98
Obr. 71 Porovnání hloubkových profilů indentační tvrdosti vzorků skupiny AB (slitina Ti6Al4V – $\alpha+\beta$ -Ti struktura) implantovaných dusíkovými ionty s fluencemi v rozmezí $(1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké teplotě do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [121].	99
Obr. 72 Reverzní potenciodynamické křivky (a) vzorků skupiny A a (b) vzorků skupiny B předupravených elektrochemickým leptáním E, chemickým leptáním CH, iontovým rozprašováním I a mechanickým leštěním M.	100
Obr. 73 Potenciodynamické křivky implantovaného vzorku skupiny A s fluencí $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a referenčního vzorku [131].	101
Obr. 74 Potenciodynamické křivky vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) a referenčního vzorku (ref) [125].	102
Obr. 75 Impedanční spektra vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantované s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) a referenčního vzorku (ref) [125].	103
Obr. 76 Výsledky elektrochemické impedanční spektroskopie provedené na vzorcích skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) implantovaných s fluencemi $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B1), $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B2), $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B4), $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B6) a $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (B9) a referenčním vzorku (ref) [125]. (a) Odolnost přenosu náboje (R_{ct}) a odolnost vrchní vrstvy (R_{por}) a (b) kapacitance vrchní vrstvy systému.	103
Obr. 77 Časová závislost (a) polarizačního odporu (R_p) a (b) potenciálu nezátíženého obvodu (E_{ocp}) dusíkem implantovaných vzorků skupiny B [125].	104

Seznam tabulek

Tab. 1 Chemické složení použitých komerčně dostupných titanových materiálů	53
Tab. 2 Rozptyl (σ_p) a promítnutý dosah (R_p) implantovaných dusíkových iontů do vybraných materiálů počítaných programem SRIM 2013 [129].	59
Tab. 3 Maximální dusíková koncentrace (at. %) a zastoupení fází v modifikovaném povrchu slitiny Ti6Al4V implantované dusíkem (hm. %) [130].	75
Tab. 4 Poměr oxidické a nitridové formy slitinových prvků v povrchu dusíkem implantované slitiny Ti35Nb7Zr5Ta [125].	77
Tab. 5 Koncentrace slitinových prvků a dusíku v povrchu implantované slitiny Ti35Nb7Zr5Ta stanovené metodou XPS (hm %) [125].	77
Tab. 6 Zastoupení fází (hm. %) v poimplantačně žíhaných vzorcích typu A (titan grade II – α -Ti struktura) implantovaných při nízké teplotě do $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Měření provedena s úhlem dopadu $0,5^\circ$ a 2° .	80
Tab. 7 Fázové složení povrchové oblasti implantovaných vzorků a ref. vzorku (hm. %) [121].	84

Tab. 8 Hodnoty mikrodeformace pro implantované vzorky a referenční vzorek [121].	84
Tab. 9 Střední hodnoty maximální indentační tvrdosti titanových materiálů implantovaných dusíkem při nízké teplotě do 100 °C vyhodnocené z hloubky do 30 nm.....	96
Tab. 10 Polarizační odpor a potenciál nezatíženého obvodu povrchu vzorků skupiny A (Titan grade II – α -Ti struktura) a vzorků skupiny B (slitina Ti35Nb7Zr5Ta – β -Ti struktura) předupravených mechanickým leštěním M, chemickým leptáním CH, elektrochemickým leptáním E a iontovým rozprašováním I [127, 128].	100

Seznam symbolů a zkratk

Φ	– fluence
ϕ	– úhel odchodu
ξ	– faktor zkreslení rozprašovací rychlosti desorpce
ω	– úhel dopadu
λ	– vlnová délka
$\Phi(r,a)$	– stínící funkce
$(dE/dx)_c$	– celková brzdná schopnost
$(dE/dx)_e$	– elektronová brzdná schopnost
$(dE/dx)_j$	– jaderná brzdná schopnost
σ_p	– směrodatná odchylka Gaussova rozdělení
E_n^F	– energie na vytvoření bodové poruchy
E_n^M	– energie na migraci bodové poruchy
ΔH	– změna volné entalpie systému
ΔR_p	– směrodatná odchylka Gaussova rozdělení
a	– stínící poloměr
A	– hmotnostní absorpční koeficient
a_0	– mřížkový parametr
a_B	– Bohrov stínící poloměr
AFM	– Atomic Force Microscopy
BCC	– body-centered cubic (kubická prostorově centrovaná mřížka)
BM	– Ballistic Mixing
$c(x)$	– koncentrace v závislosti na souřadnici x
c_I	– koncentrace intersticiál
c_V	– koncentrace vakancí
c_{EM}	– koncentrace elementu E v matici M
C_{in}	– kapacitance vnitřní vrstvy
CM	– Cascade Mixing
CMX	– Continous Measurement of X

c_n	– koncentrace poruch
C_{out}	– kapacitance vnějšího povrchu
CPE	– Constant Phase Element
c_s	– koncentrace náhodně rozmístěných pastí
CVD	– Chemical Vapour Deposition
D	– difuzní koeficient
d	– dráha, kterou záření v látce urazí
D_0	– frekvenční faktor
D_{irr}	– difuzní koeficient radiačně stimulované difuze
d_p	– hloubka pronikání záření – penetrační hloubky
$d\sigma$	– diferenciální účinný průřez
E	– energie urychlené částice (iontu)
e	– elementární náboj
EBSD	– Electron Backscatter Diffraction
ECAP	– Equal Channel Angular Pressing
EIS	– Electrochemical Impedance Spectroscopy
E_{OCP}	– potenciál nezátíženého obvodu, korozní potenciál
E_s	– střední hodnota energie iontů
f	– korelační faktor
f_i	– korelační faktor intersticiál
f_v	– korelační faktor vakancí
FCC	– face-centered cubic (kubická plošně centrovaná mřížka)
GD-OES	– Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
GDOS	– Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
GDS	– Glow Discharge Spectrometer
H	– volná entalpie systému
$h(t)$	– hloubka závisující na čase rozprašování
HCP	– hexagonal close-packed (hexagonální těsně uspořádaná mřížka)
HPT	– High-Pressure Torsion
I	– ionizační energie; intenzita difraktujícího paprsku
$I_{\lambda(E), M}$	– intenzita spektrálních čar excitovaných prvků E
I_0	– intenzita dopadajícího paprsku
IBAD	– Ion Beam Assisted Deposition
IBM	– Ion Beam Mixing
I_e	– střední excitační energie
I_H	– intenzita spektrální čáry vodíku
IP	– Ion Plating

I_{Ti}	– intenzita spektrální čáry titanu
J_A	– hustota toku deponovaných atomů
J_I	– hustota toku bombardujících iontů
j_i	– hustota iontového proudu
j_{kor}	– korozní proudová hustota
k	– Boltzmannova konstanta
$K_{I,V}$	– rychlost tvorby intersticiál a vakancí
K_n	– rychlost tvorby poruch mřížky
k_s	– numerická konstanta
m	– hmotnost elektronu
M_1	– hmotnost urychlené částice (iontu)
M_2	– hmotnost atomu pevné látky
MS	– Magnetron Sputtering
n	– druh bodové poruchy
$N(x)$	– atomární koncentrace implantované nebo difundované příměsi v hloubce x
N_0	– atomová hustota pevné látky
OCP	– Open Circuit Potential
p	– srážkový parametr
PBII	– Plasma Based Ion Implantation
PECVD	– Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PIII	– Plasma Immersion Ion Implantation
PVD	– Physical Vapour Deposition
Q	– množství mísených atomů; aktivační energie
q_M	– rozprašovací rychlost matrice M
R	– dosah (dolet) urychleného iontu
r	– obecná souřadnice vyjadřující vzdálenost mezi interagujícími atomy
RBS	– Rutherford Back-Scattering
R_{ct}	– odpor vnitřní vrstvy charakterizující odolnost proti přenosu náboje
RED	– Radiation Enhanced Diffusion
R_{el}	– odpor elektrolytu
R_i	– poměr hustot toků dopadajících energetických a deponovaných atomů
RI	– Recoil Implantation
R_{in}	– odpor vnitřní vrstvy
RM	– Recoil Mixing
R_{out}	– odpor vnější vrstvy
R_p	– promítnutý dosah; střední hodnota Gaussova rozdělení; polarizační odpor
R_{por}	– odpor vnější vrstvy povrchu charakterizující odolnost pórů na povrchu

RT	– Room Temperature
R_v	– vektorový dosah
$R_{\lambda(E)}$	– emisní výtěžek pro použitou spektrální čáru prvku E
s	– kladné celé číslo
S	– plocha
$S_e(E)$	– brzdňý účinný průřez při elektronovém brzdění
SEM	– Scanning Electron Microscopy
SIMS	– Secondary Ion Mass Spectrometry
$S_j(E)$	– brzdňý účinný průřez při jaderném brzdění
S_N	– plošný obsah dusíku
SRD	– Synchrotron Radiation Diffraction
SSCE	– Saturated Silver Chlorine Electrode
t	– čas
T	– kinetická energie předaná atomu pevné látky; teplota
TEM	– Transmission Electron Microscopy
U_A	– urychlovací napětí
UHMWPE	– Ultra-High Molecular Weight Polyethylene
v	– rychlost urychleného iontu
$V(r)$	– interakční potenciál
v_0	– předexponenciální (frekvenční) faktor
v_I	– frekvence přeskoků intersticiál
v_V	– frekvence přeskoků vakancí
$V_B(r)$	– Bohrovův interakční potenciál
$V_k(r)$	– inverzní kvadratický interakční potenciál
v_n	– frekvence přeskoků poruch
$V_{TF}(r)$	– Thomasův – Fermiho stíněný potenciál
x	– souřadnice na ose x
XPS	– X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	– X-ray diffraction
Y	– výtěžek rozprašování
Z_1	– atomové číslo urychleného iontu
Z_2	– atomové číslo atomu pevné látky
α	– rekombinační faktor (mezi intersticiálami a vakancemi)
α_N	– faktor zkreslení emisního výtěžku dusíku desorpcí
ζ	– úhel rozptylu atomu pevné látky
μ	– absorpční koeficient
π	– matematická konstanta (Ludolfovo číslo)

ρ	– hustota
σ	– srážkový účinný průřez
φ	– úhel rozptylu