

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



**Studium chování tenkovrstvých kovových
skel W–Zr za zvýšených teplot**

Barbora Baštářová

bakalářská práce

Plzeň 2023

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, kterou jsou všechny citovány a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Plzni dne 29. května 2023

.....

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí bakalářské práce paní Ing. Šárce Zuzjakové, PhD. za poskytnutí cenných rad a připomínek při zpracování práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Michaele Červené, PhD. za vstřícný přístup a cenné rady. Rovněž děkuji všem, kteří se podíleli na depozicích a analýze vrstev popisovaných v předkládané práci.

Abstrakt

V rámci bakalářské práce byl zkoumán vliv teploty ohřevu ve vzduchu na strukturu a vlastnosti vrstev W–Zr. Zkoumány byly tři vrstvy W–Zr s rozdílným obsahem Zr (32 at.% Zr, 48 at.% Zr a 61 at.% Zr). Tyto vrstvy byly připraveny pomocí nereaktivního stejnosměrného magnetronového naprašování v argonové atmosféře. Vyšetřována byla struktura, prvkové složení, mechanické vlastnosti, elektrická rezistivita a extinkční koeficient vrstev před a po ohřevu v syntetickém vzduchu na různé teploty až do 600 °C. Vyšetřována byla také změna hmotnosti těchto vrstev během ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 600 °C pomocí termogravimetrie. Bylo zjištěno, že vrstvy lze zařadit mezi amorfní kovová skla a amorfní struktura zůstává zachována i po ohřevu na teplotu 600 °C. Během ohřevu se do vrstev zabudovává kyslík, což má výrazný vliv na vlastnosti vrstev. Tvrdost, efektivní Youngův modul a elastická vratnost se zvyšují, naopak elektrická vodivost a extinkční koeficient se snižují.

Klíčová slova: W–Zr, tenkovrstvá kovová skla, amorfní struktura, oxidační chování, elektrická rezistivita, mechanické vlastnosti, extinkční koeficient

Abstract

In the bachelor thesis, the effect of heating temperature in the air on the structure and properties of the W–Zr thin-film alloys was examined. Three W–Zr thin-film alloys with different Zr content were examined (32 at.% Zr, 48 at.% Zr and 61 at.% Zr). The films were prepared by dc magnetron co-sputtering in the argon atmosphere. The structure, element content, mechanical properties, electrical resistivity, extinction coefficient of films before and after heating in synthetic air to different temperatures up to 600 °C have been examined. Mass change of these films were examined during heating in synthetic air to 600 °C using thermogravimetry. It was found that the films can be ranked between amorphous metal glass and the amorphous structure remains after heating to 600 °C. During the heating, oxygen is incorporated into the films, which has a significant effect on the properties of the films. Hardness, effective Young's modulus and elasticity increase, while electrical resistivity and extinction coefficient decrease.

Keywords: W–Zr, thin-film metallic glasses, amorphous structure, oxidation behavior, electrical resistivity, mechanical properties, extinction coefficient

Obsah

1	Úvod	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Rozdělení materiálů	2
2.2	Kovová skla	4
2.2.1	Kovová skla v objemové formě	4
2.2.2	Tenkovrstvá kovová skla	6
2.3	Tenké vrstvy W–Zr	8
3	Cíle bakalářské práce	13
4	Metody zpracování	14
4.1	Charakterizace depozičních procesů	14
4.1.1	Magnetronové naprašování	14
4.1.2	Experimentální zařízení	15
4.2	Analýza vlastností vrstev	17
4.2.1	Měření tloušťky vrstvy	17
4.2.2	Měření pnutí ve vrstvě	17
4.2.3	Měření mechanických vlastností vrstev	18
4.2.4	Optické vlastnosti tenkých vrstev	19
4.2.5	Měření elektrického rezistivity vrstev	19
4.2.6	Fázové složení tenkých vrstev	20
4.2.7	Měření prvkového složení vrstev	21
4.2.8	Snímky příčných řezů vrstev	21
4.2.9	Měření změny hmotnosti vrstev během ohřevu	21
4.2.10	Teplotní ohřev vrstev	22
5	Výsledky	23
5.1	Vlastnosti a chování vrstev W–Zr v nadeponovaném stavu	23
5.2	Vlastnosti vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty	27
5.2.1	Struktura vrstev W–Zr	27
5.2.2	Mikrostruktura vrstev W–Zr	28
5.2.3	Prvkové složení vrstev W–Zr	30
5.2.4	Elektrická rezistivita vrstev W–Zr	31

5.2.5	Mechanické vlastnosti vrstev W–Zr	32
5.2.6	Extinkční koeficient vrstev W–Zr	34
6	Závěr	35
7	Literatura	36

1 Úvod

V současné době je kladen stále vyšší nárok na nově vznikající materiály. Materiály musí vykazovat dobré fyzikální a mechanické vlastnosti nebo chemickou odolnost se současně se zrychlujícím výrobním procesem a snížením nákladů na jejich výzkum a výrobu.

Pro zlepšení vlastností materiálů se v současné době stále častěji využívají materiály ve formě tenkých vrstev. Ty se aplikují přímo na povrchu materiálu, u kterého se požadují zlepšit jeho povrchové vlastnosti. Takto vytvořené tenké vrstvy mohou zlepšit tvrdost (např. nanesení tenké vrstvy TiN na řezné nástroje), pevnost, elektrickou rezistivitu, chemickou odolnost, odolnost proti otěru, oděru nebo opotřebení. Ve většině případů se tenké vrstvy volí podle vlastností, aby byly co nejvhodnější pro danou aplikaci.

V současné době se lze setkat se dvěma základními metodami přípravy tenkých vrstev z plynné fáze – fyzikální (PVD) a chemická (CVD) depozice. Depozice fyzikální v porovnání s chemickou probíhá při nižších teplotách a je více ekologická, protože se během probíhající depozice neuvolňují nebezpečné látky. Nejpoužívanější metodou fyzikální depozice je magnetronového naprašování. Depoziční proces lze ovlivnit zvolenými parametry, které dokáží ovlivnit výslednou strukturu nadeponované tenké vrstvy.

V rámci bakalářské práce byl zkoumán vliv teploty ohřevu ve vzduchu na strukturu a vlastnosti vrstev W–Zr, které byly připraveny pomocí nereaktivního stejnosměrného magnetronového naprašování.

2 Současný stav problematiky

2.1 Rozdělení materiálů

Nejčastější rozdělení materiálů je na kovy, keramiku a polymery [1, 2]. Toto rozdělení je založené především na chemickém složení a vnitřní struktuře. Vhodnými kombinacemi zmíněných materiálů vznikají kompozitní materiály, které mají lepší vlastnosti než jsou vlastnosti jednotlivě použitých materiálů. V současné době také dochází k velkému rozvoji tzv. pokročilých materiálů, mezi které se řadí polovodiče, biomateriály, inteligentní neboli smart materiály a nanomateriály.

Kovy představují tři čtvrtiny známých prvků [3]. Pro kovové materiály je typická kovová vazba. Díky delokalizovaným elektronům jsou kovy výbornými vodiči elektrického proudu a tepla [4]. Teplota tavení kovů je v širokém rozmezí (např. olovo 327 °C, wolfram 3410 °C) [5]. S ohledem na mechanické vlastnosti jsou kovy relativně tuhé a pevné, i přesto jsou tvárné a snadno deformovatelné, čehož se využívá v konstrukčních aplikacích. Je pro ně typický kovový lesk a neprůhlednost v oblasti viditelného světla. Některé kovy (např. železo, kobalt, nikl) vykazují magnetické vlastnosti [1, 2, 6].

Keramika představuje širokou škálu materiálů, které se od sebe liší na základě chemického složení, struktury a vlastnostmi. Z chemického pohledu se jedná o anorganický nekovový materiál, který je nerozpustný ve vodě [5]. Základní dělení je na oxidovou a neoxidovou. Mezi neoxidovou keramiku se často zahrnují karbidy, nitridy nebo boridy. Mezi oxidovou keramiku patří např. oxid hlinitý nebo oxid křemičitý. Atomy keramických materiálů jsou k sobě vázány pomocí kovalentních a iontových vazeb. Jedná se o vysoce pevné a tuhé materiály s vysokou křehkostí a nízkou lomovou houževnatostí [5, 7]. Keramické materiály mají vysokou odolnost vůči vysokým teplotám, tj. mají vysokou teplotu tavení a jsou také odolné vůči nepříznivým vlivům v porovnání s kovy nebo polymery. Mohou být průhledné, průsvitné i neprůhledné [1, 5].

Polymery jsou látky, jejichž makromolekuly jsou tvořeny vysokým počtem základních monomerních jednotek tvořených uhlíkem, vodíkem, kyslíkem a dalšími prvky [7, 8]. Lze je rozdělit na syntetické (např. polyethylen, polypropylen, PVC) nebo přírodní (např. škrob, bílkoviny). Ve srovnání s kovy nebo keramikou mají polymery nízkou hustotu, jsou tažné a plastické, což umožňuje tvarování do různých tvarů. Obecně jsou chemicky odolné v mnoha prostředích. Jejich hlavní nevýhoda

spočívá v tom, že mají nízkou teplotu měknutí, což v některých případech omezuje jejich použití, a zároveň i nízkou elektrickou vodivost [2]. U polymerů se dále lze setkat s dělením na termoplasty, reaktoplasty a kaučuky [8].

Kompozitní materiály lze definovat jako materiály složené nejméně ze dvou materiálů rozdílných mechanických vlastností, kdy takto vzniklý materiál vykazuje mnohem lepší vlastnosti, než které měly původní materiály [1, 7, 9]. Kompozit je tvořen maticí (např. epoxid), a výztuží (např. uhlíková vlákna), která má mnohem lepší mechanické vlastnosti (např. modul pružnosti, pevnost, tvrdost) než použitá matrice [2, 7, 10].

Polovodiče mají vlastnosti na pomezí kovů a izolačních materiálů (keramiky, polymery). Jejich elektrické vlastnosti jsou silně závislé na přítomnosti cizích atomů. Polovodiče umožnily nástup integrovaných obvodů, které odstartovaly vzestup elektronického a počítačového průmyslu [1, 2].

Biomateriály jsou takové materiály, které se používají k náhradě částí lidského organismu [2]. Kovy, keramika, polymery i kompozity našly své uplatnění v celé řadě lékařských aplikací jako biomateriály. Ovšem na jejich vlastnosti jsou kladeny vysoké nároky [1, 11].

Smart neboli inteligentní materiály označují takový typ materiálů, které jsou schopny na základně vnější změny prostředí autonomně měnit svoje rysy [2]. Vývoj těchto materiálů vznikl na základě pozorování chování organismů v přírodě. Systém zahrnuje senzor, jenž detektuje vstupní signál např. pomocí optického vlákna nebo piezoelektrických materiálů, a aktuátor, který provede příslušnou změnu tvaru, polohy nebo vlastní frekvence.

Nanomateriály jsou materiály, které se nerozlišují na základě chemie, ale na základně velikosti jednotlivých entit, jež musí být menší než 100 nm [2]. Nanomateriály je možné připravovat dvěma způsoby. Starší metoda, kdy se struktura již známého materiálu postupně zmenšuje až na základní stavební jednotky, je přístup top-down. Druhou metodou výroby je přístup bottom-up, kdy se výsledná struktura tvoří atom po atomu, což umožňuje ovlivnit elektrické, mechanické a další vlastnosti výsledné struktury. Materiály, které jsou v makroskopickém pohledu neprůhledné, se mohou stát průhlednými v nanoměřítku. Nebo materiály, které nevedou elektrický proud, se v nanoměřítku mohou stát elektrickými vodiči. Tyto materiály našly své využití díky ojedinělým vlastnostem v různých odvětvích průmyslu.

2.2 Kovová skla

2.2.1 Kovová skla v objemové formě

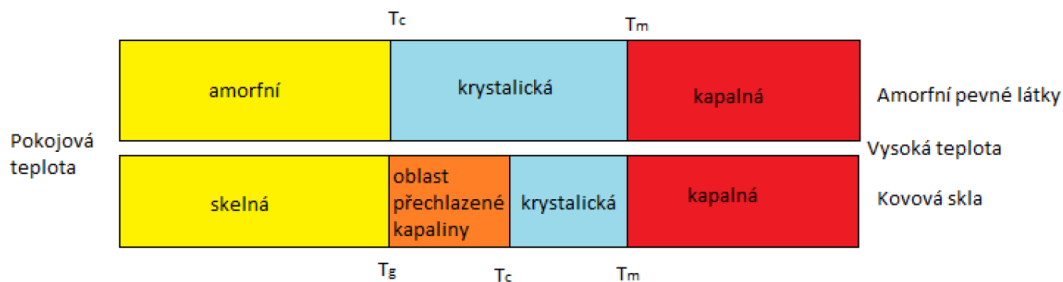
Kovová skla jsou homogenní slitiny s amorfni strukturou bez periodického uspořádaní na dlouhou vzdálenost [12–14]. Pojem kovové sklo v objemové formě se poprvé objevil v článku napsaného Klementem, Willensem a Duwenzem v roce 1959. Objevili kovové sklo $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ v systému Au–Si díky rychlému ochlazení taveniny. Během dvaceti let byla získána celá řada kovových skel na bázi Fe-, Mg- nebo Ti- [15].

Kovová skla jsou charakterizována skelným přechodem, který při ochlazování z vysokých teplot na nízké, převádí podchlazenou taveninu do tuhého stavu s amorfni strukturou a naopak. Díky skelnému přechodu jsou vlastnosti kovových skel tak unikátní. Při přechodu teploty skelného přechodu se vlastnosti kovových skel výrazně mění [12, 13, 15, 16]. Nedávné aplikace kovových skel v objemové formě (bulk metallic glass, BMG) v biomedicině a nanotechnologiích otevřely pole pro budoucí intenzivní výzkum, který mohl pomoci v hledání nových složení BMG, které by vykazovaly zvýšenou pevnost a tažnost [12].

Jednou možností výroby kovových skel je rychlé chlazení taveniny rychlostí 10^4 – 10^6 K/s [11–13]. Vzniká tak metastabilní amorfni kovová fáze. Během chlazení je nutné se vyhnout oblastem, kde by mohla být započata nukleace, protože by došlo k vytvoření stabilní krystalické kovové fáze. Pod teplotou skelného přechodu zůstává zachována amorfni struktura kovového skla. Díky metastabilnímu stavu kovová skla vykazují lepší vlastnosti, např. vysoká pevnost, vysoká mez kluzu, vysoká elasticita, odolnost vůči korozi a oxidaci [13], oproti materiálům ve stabilním krystalickém stavu [11]. Kvůli požadavku na vysokou rychlost chlazení, které bylo obtížné dosáhnout a udržet ji [12], bylo možné vyrábět kovová skla v omezených rozměrech. Nejčastěji se jednalo o drátky nebo tenké pásky [13, 15]. V 70. a 80. byla nalezena ternární složení, která bylo možné chladit pomaleji do formy BMG. Tato složení byla však omezena možným využitím prvkového složení, protože většinou byla založena na drahých prvcích (Pt, Pd, nebo Au). O detailnější studium BMG byl velký zájem, i přesto byla jejich rozměrová výroba značně omezena. To se změnilo v 90. letech 20. století, kdy bylo objeveno kovové sklo označované jako Vitreloy 1 ($\text{Zr}_{41,1}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{19}\text{Be}_{22,5}$) [17], které se začalo vyrábět ve velkých rozměrech díky pomalé ochlazovací rychlosti, díky čemuž bylo možné dosáhnout tloušťky 2–4 mm. Vitreloy 1 vyniká vysokou tvrdostí, pevností, elasticitou (tj. vysoká mez kluzu) a nízkou hustotou. Díky charakteristickým vlastnostem tohoto BMG se stává

vhodným kandidátem na použití jako konstrukční materiál [33]. Pro správné pochopení vzniku kovových vrstev je důležité brát v úvahu termodynamiku, atomovou difúzi a kinetiku procesu [13, 15].

U pevných látek s amorní strukturou pozorujeme krystalizaci pouze při zvýšených teplotách [18]. Naopak kovová skla nejdříve procházejí oblastí přechlazené kapaliny ΔT , která je shora omezena teplotou krystalizace T_c a zdola omezena teplotou skelného přechodu T_g . Při této teplotě T_g dochází k omezení pohybu atomů na vzdálenost menší než je jejich rozměr. V oblasti přechlazené kapaliny (obr. 1) kovová skla vykazují termoplastické chování, díky němuž je lze tvarovat. Rozdílnost mezi pevnou látkou s amorní strukturou a kovovým sklem je znázorněna na obr. 1 [18]. U kovových skel je důležité brát ohled na jejich aplikaci [11], protože se jedná o metastabilní materiály. Pokud je dosaženo teploty krystalizace T_c , je započata přeměna materiálu z amorní struktury na krystalickou. Vzniká krystalická struktura a mění se fyzikální i mechanické vlastnosti kovových skel [11].



Obr. 1: Znázornění přechodu látky v amorní/skelném stavu do kapalného stavu. Převzato z: [19].

Klíčovými nevýhodami BMG podle [17, 18] je nedostatečná tažnost, pevnost v tahu, nízká odolnost proti únavě nebo nízká odolnost proti koroznímu praskání. Pokud deformace probíhá při teplotách pod hodnotou teploty skelného přechodu, dochází ke vzniku smykových deformačních pásů. Tyto pásy vykazují menší pevnost a způsobují vytvoření nehomogenní struktury v objemu materiálu. Pokud namáhání pokračuje, dochází k lomu zejména v oblastech podél těchto pásů. Hodnoty lomové houževnatosti se mohou pohybovat od vysoce křehkých až po velmi houževnaté. Vhodným chemickým složením kovového skla lze dosáhnout výborné kombinace pevnosti a houževnatosti, které nelze dosáhnout u běžných kovových materiálů. Při vhodných kombinacích chemického složení lze tedy vytvořit kovová skla, která ve srovnání s běžnými kovovými materiály budou vykazovat vysokou pevnost, vysoké meze pružnosti nebo vysoké hodnoty lomové houževnatosti.

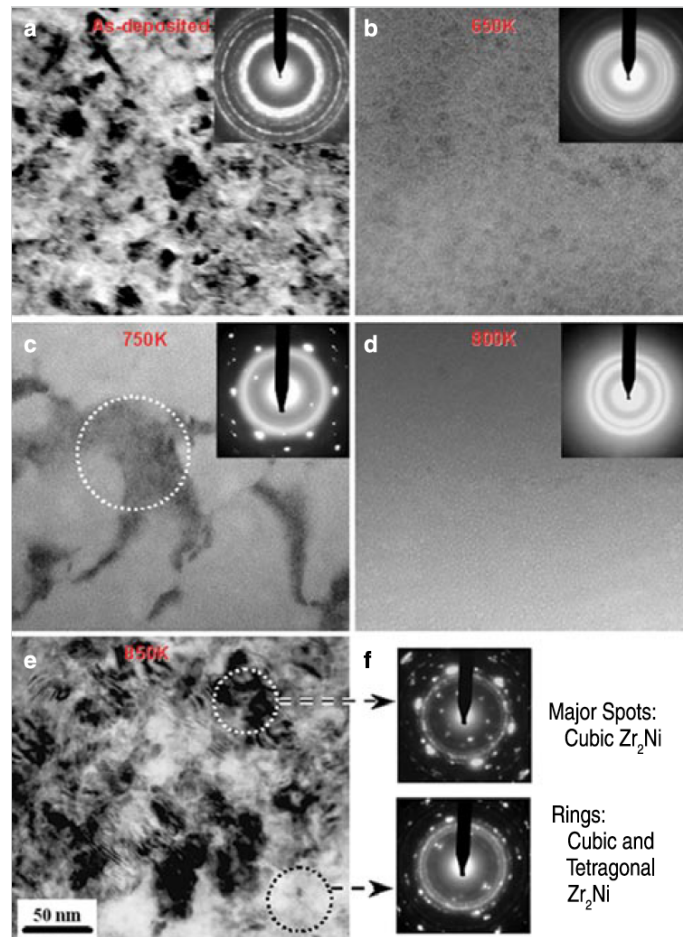
2.2.2 Tenkovrstvá kovová skla

Výzkum tenkovrstvých kovových skel (thin film metallic glass, TFMG) v 80. a 90. letech se zaměřoval především na nemísitelné binární systémy [13, 20]. Prvním TFMG bylo Zr–Cu, které bylo vyrobeno v roce 1977 Leamym a Dirkssem pomocí napařování. V současné době lze využít k vytvoření TFMG několik možných technik. Je známo, že PVD procesy mohou dát vzniknout většímu rozsahu složení slitin. Například binární slitiny Cu–Ta nebo Cu–W byly připraveny fyzikálním napařováním. Kromě binárních slitin byly zkoumány i vícesložkové slitiny, např. Zr–Cu–Ti, Zr–Cu–Al–Ni, Pd–Cu–Si [13]. Jejich všestrannost lze využít v široké škále aplikací. TFMG Mg–Cu lze pro nízkou hmotnost využít v biomedicíně. TFMG na bázi Zr dokáží zlepšit tribologické vlastnosti nerezových ocelí. Výkon displeje lze zvýšit použitím dvojvrstvy na bázi Zr–Cu. Díky absenci hranic zrn mohla být ternární slitina Zr–Cu–Al použita v mikroslektromechanických systémech. Mechanické vlastnosti se dají ovlivnit přidáním např. tantalu do Zr–Cu, který zapříčiní zvýšení modulu pružnosti a tvrdosti kovového skla. Toto zvýšení roste se zvyšujícím se obsahem Ta ve slitině [13, 20].

Tenkovrstvá kovová skla se jeví jako možné řešení, jak využít unikátních vlastností kovových skel – vysoké pevnosti, velké plasticity v oblasti přechlazené kapaliny $\Delta T = T_c - T_g$ nebo vysoké odolnosti proti opotřebení [20]. Mnohé vlastnosti diskutované v článku [20] vedou přímo k možným aplikacím.

Pro využití v aplikacích je důležitá znalost tepelných, fyzikálních a mechanických vlastností TFMG [14]. Bylo zjištěno, že částečně krystalizované TFMG se během žíhání přeměňují na různé nano- nebo amorfní struktury, než dojde k samotné krystalizaci v celém objemu materiálu. Krystalická fáze je stabilní na rozdíl od metastabilní fáze, kterou má materiál v nadeponovaném stavu. Během žíhání u napařovaných TFMG dochází ke vzniku různých struktur, které způsobují změny elektrických a mechanických vlastností. Pokud žíhání probíhá v oblasti podchlazené kapaliny, jež je zdola omezena teplotu skelného přechodu T_g a shora teplotou krystalizace T_c , jsou změny vlastností výrazné. Při různých teplotách žíhání může docházet ke změnám struktury materiálu, což může způsobit změnu drsnosti povrchu, tvrdosti nebo elektrického odporu. U tenkovrstvého kovového skla $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$ [20] došlo k poklesu drsnosti povrchu v oblasti ΔT . Pokles je způsoben přeměnou krystalické fáze na čistě amorfní struktury při teplotě žíhání 800 °C (obr. 2). U ternárního ko-

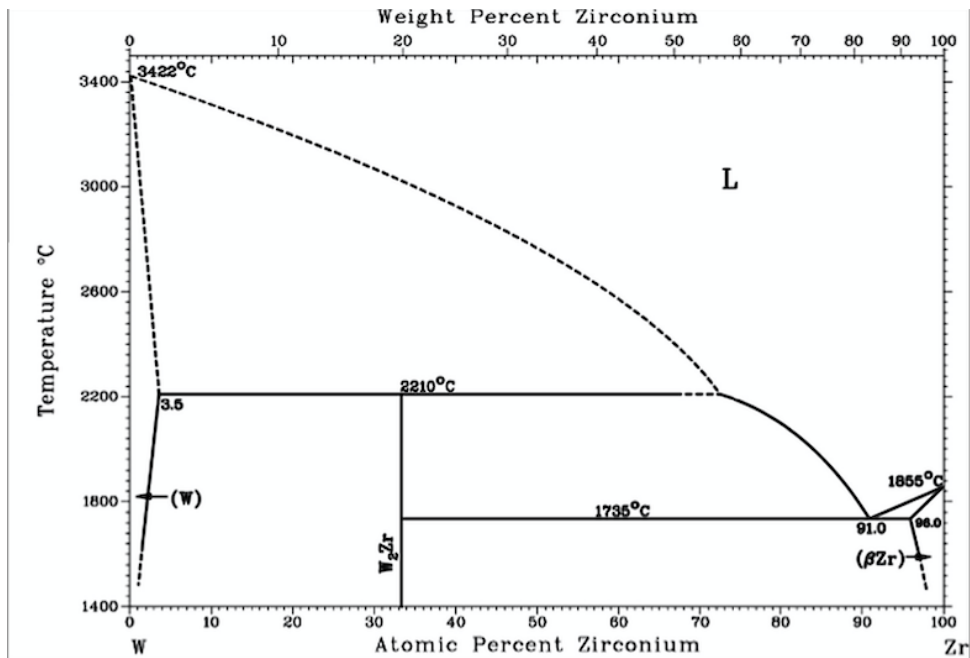
vového skla $Zr_{52}Cu_{29}Ti_{19}$ dochází pod teplotou skelného přechodu ke zvýšení nano-
tvrdosti až o 35 %.



Obr. 2: Změna struktury tenkovrstvého kovového skla $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$ v závislosti na zvyšující se teplotě žíhání. Převzato z: [14].

2.3 Tenké vrstvy W–Zr

Na základě rovnovážného fázového diagramu W–Zr (obr. 3) [21], lze stanovit jednotlivé fáze závislé na složení a teplotě systému. Při nízkých koncentracích wolframu a nízkých teplotách (pod eutektickým bodem, $T = 863\text{ °C}$) je přítomna fáze α -Zr, která je charakteristická hexagonální těsně uspořádanou strukturou. Při dosažení teploty eutektického bodu dochází ke vzniku fáze β -Zr, která krystalizuje v prostorově centrované kubické mřížce. Se zvyšující se teplotou se fáze β -Zr stává stabilnější. Mezi další fáze patří intermetalická sloučenina W_2Zr , která existuje v malém elementárním složení (33–35 % Zr). Vzájemná pevná rozpustnost je zanedbatelná. Rozpustnost se zvyšuje s rostoucí teplotou a dosahuje maxima při 3,56 at.% Zr při peritektické přeměně ($T = 2160\text{ °C}$) a 3,98 at.% W při eutektické přeměně ($T = 1739\text{ °C}$).



Obr. 3: Fázový diagram W–Zr. Převzato z: [21].

Tenké vrstvy W–Zr lze připravovat různými způsoby. Autoři článku [22] využili k přípravě materiálu sintrování směsí prášků W a Zr při teplotě $T = 1500\text{ °C}$. Tímto způsobem byly připraveny tři vzorky různého prvkového složení. Pro naše potřeby je možné diskutovat pouze nad vzorky s prvkovým složením Zr:W 66:33 a Zr:W 43:57. U vytvořených vzorků byly zkoumány mechanické vlastnosti, kdy byly materiály vystaveny různým rychlostem deformace za použití stroje na testování materiálů. Po provedených deformačních zkouškách byly mikrostruktury lomů zkoumány

pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a energeticky disperzního spektrometru. Nejvyšší hodnoty pevnosti (1880 MPa) bylo dosaženo u vzorku s prvkovým složením Zr:W 66:33. Při zkoumání lomových ploch bylo zjištěno, že převládající způsoby lomu byly transgranulární a intergranulární, přičemž transgranulární a důlkové lomy převládaly v intermetalické směsi W_2Zr , což mělo za následek zpevnění vzorku s prvkovým složením Zr:W 66:33.

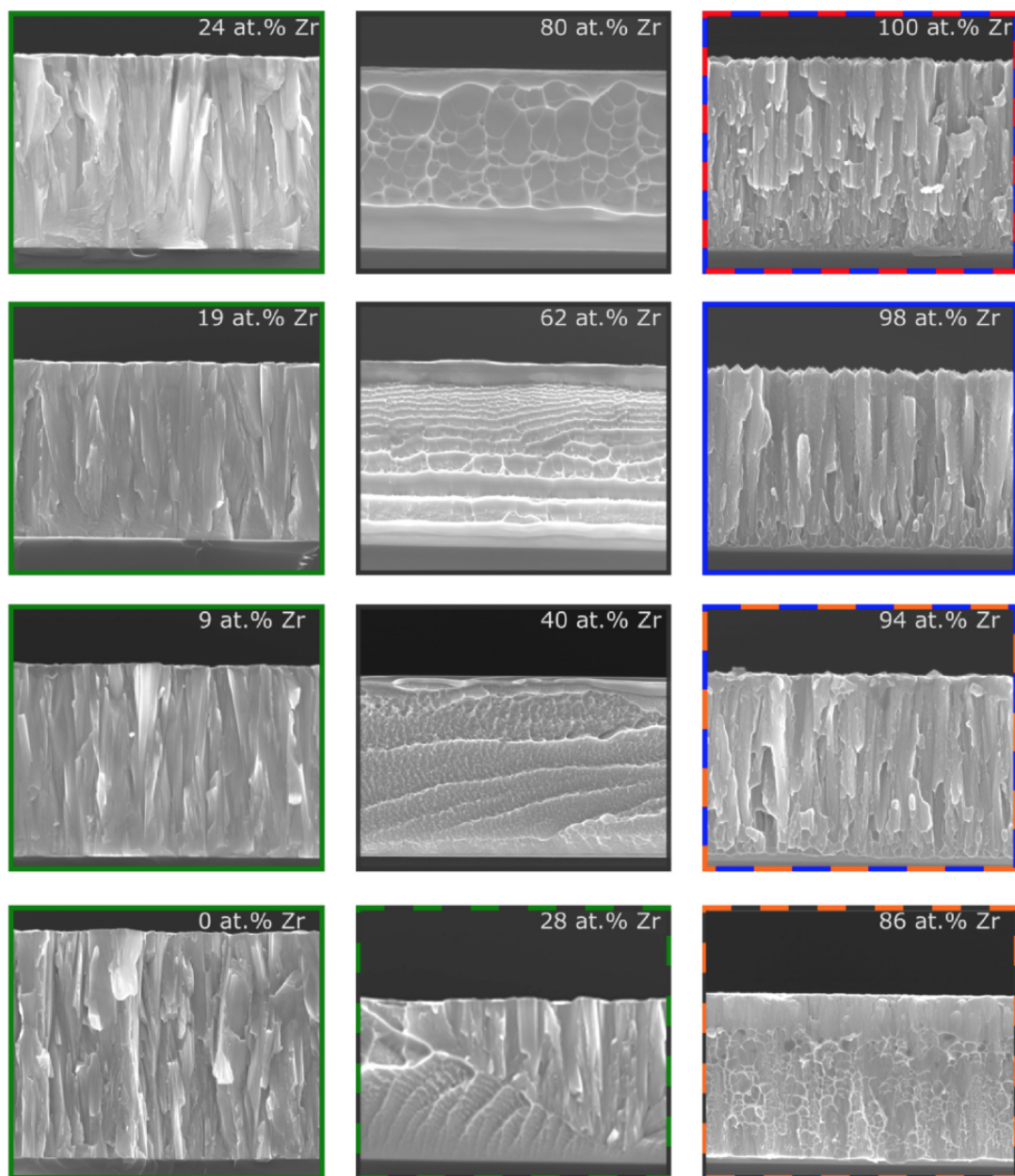
V článku [23] se autoři zaměřili na vrstvy s prvkovým složením 23–73 at. % Zr, které byly připraveny stejnsměrným magnetronovým naprašováním. Takto vzniklé slitiny jsou spontánně pasivní a vykazují výrazně vyšší odolnost proti korozi v roztocích 6 a 12 M HCl při teplotě 30 °C. Zejména jejich odolnost proti korozi je vyšší než u jednotlivých složek slitiny.

V článku [24] je využito magnetronové naprašování pro přípravu tenkovrstvých kovových skel WZr v argonové atmosféře. Prvkové složení slitin W_xZr_{1-x} bylo v rozsahu $x \leq 0,81$. Při zvyšujícím se proudu na W terči nedocházelo k lineární závislosti růstu tloušťky vrstvy. Toto nemonotonní chování ukazuje na přítomnost strukturálních změn, které byly odvozeny pomocí rentgenové difrakce (XRD) a transmisního elektronového mikroskopu (TEM). Z XRD zároveň byla stanovena velikost zrn, která se pohybovala v rozmezí od 1,3 nm do 16 nm v závislosti na prvkovém složení. S rostoucím množstvím wolframu dochází v systému k přechodům z nanokrystalického roztoku W v Zr na nanokompozit W_xZr_{1-x} . Elektrický odpor je řízen celkovým povrchem narušeným hranicemi zrn.

Tenké vrstvy $Zr_{1-x}W_x$ byly vytvořeny pomocí magnetronového z W a Zr terče [25]. Vrstvy byly vytvořeny v široké škále prvkového složení, $0,43 \leq x \leq 0,81$. Jedná se o nanokrystalické vrstvy, které vykazovaly vysokou tvrdost, nízkou hodnotu Youngova modulu a vysoký poměr H/E. Pro hodnoty poměru H/E do 0,09 byly pozorovány velikosti zrn v rozsahu nanometrů s tvrdostí nad 10 GPa a Youngovým modulem pod 240 GPa. Nízká hodnota koeficientu tření je srovnatelná s koeficientem kovových skleněných povrchů, kdy hodnota tření povrchu vrstvy vůči diamantu byla v rozmezí 0,08 - 0,15. Pro $0,64 \leq x \leq 0,72$ nebyly pomocí TEM pozorovány žádné defekty na povrchu vrstvy.

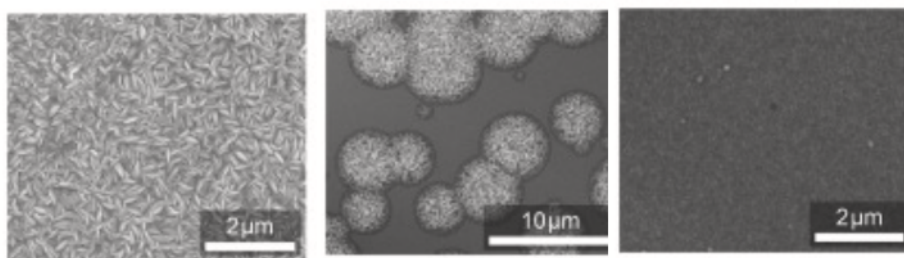
Předkládaná bakalářská práce navazuje na výzkum v oblasti přípravy tenkých vrstev W–Zr pomocí stejnosměrného magnetronového naprašování na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni [26–28].

Studiem tenkých vrstev W–Zr v širokém rozmezí složení 3–99 at.% Zr se autoři zabývali v článku [26]. Cílem bylo zkoumat strukturu vytvořených vrstev a identifikovat metastabilní fáze a jejich strukturu (viz obr. 13). Výsledky ukázaly, že u tenkých vrstev W–Zr se vyskytují v daném poměru zastoupení W a Zr metastabilní fáze. Vrstvy bohaté na W se strukturou tvořenou tuhým roztok α -W(Zr) lze připravit v širokém rozsahu složení (až do 24 at.% Zr), což je širší rozsah než je uvedeno v rovnovážném fázovém diagramu W–Zr (obr. 3). Vrstva s obsahem 28 at.% Zr vykazuje přechod mezi krystalickou a amorfní strukturou a je tvořena tzv. duální strukturou [27]. Vrstvy s obsahem Zr 33–83 at.% Zr mají amorfní strukturu, pro kterou je typická žilkovitá struktura [25]. Naopak strukturu vrstev s obsahem Zr 86–88 at.% lze popsat jako přechodovou mezi amorfní a krystalickou strukturou. U vrstev bohatých na Zr (94–99 at.%) se struktura postupně mění na krystalickou v celém objemu materiálu.



Obr. 4: Mikrostruktura vrstev W–Zr: (zelený rámeček) vrstvy bohaté na W, (tmavě šedý rámeček) amorfnní vrstvy a (oranžový, modrý, červený rámeček) vrstvy bohaté na Zr. Převzato z: [26].

Článek [28] je zaměřený na podrobné studium utvářené duální skelno-krytalické struktury s obsahem Zr 28 at.%, která je tvořena z kónických sloupcových domén tvořených tuhým roztokem α -W(Zr) obklopených amorfními oblastmi kovového skla W–Zr. Obr. 5 ukazuje rozdílnou mikrostrukturu vrstev v rozmezí složení 24–33 at.% Zr.



Obr. 5: Porovnání mikrostruktury tenkých vrstev s 24 at.% Zr (vlevo), 28 at.% Zr (uprostřed) a 33 at.% Zr (vpravo). Převzato a upraveno podle: [28].

Vysokoteplotní chování připravených vrstev s obsahem Zr až 83 at.% bylo vyšetřeno v práci [27]. Provedená studie ukázala, že tepelná stabilita i odolnost vůči oxidaci jsou ovlivněny poměrem zastoupení W a Zr. Vrstvy bohaté na W (s obsahem Zr do 19 at.%) jsou v argonu stabilní až do teploty 1200 °C. S postupným zvyšováním obsahu Zr ve vrstvě teplotní stabilita vrstev klesá. U vrstev s obsahem Zr do 24 at.% byla pozorována oxidační odolnost až do teploty 450 °C, kdy se zvyšujícím se obsahem Zr klesá celkový nárůst hmotnosti pozorovaný při teplotě 600 °C. Vrstvy s obsahem Zr 33–83 at.% vykazují zcela rozdílné chování. Se zvyšujícím se obsahem Zr se počátek oxidace posouvá k nižším teplotám a je pozorován vyšší nárůst hmotnosti během ohřevu.

Předkládaná bakalářská práce se zabývá detailnějším studiem tenkovrstvých kovových skel W–Zr s amorfní strukturou.

3 Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat a shrnout současný stav problematiky v oblasti příprav a vlastností tenkovrstvých kovových skel.
2. Seznámit se s přípravou vrstev W–Zr metodou magnetronového naprašování. Provést ohřev připravených vrstev na různé teploty a charakterizovat jejich vlastnosti v nadeponovaném stavu a po ohřevu (struktura, mechanické vlastnosti, optické vlastnosti, elektrická rezistivita).
3. Vyhodnotit a interpretovat výsledky a pokusit se nalézt korelaci mezi zkoumanými vlastnostmi.

4 Metody zpracování

4.1 Charakterizace depozičních procesů

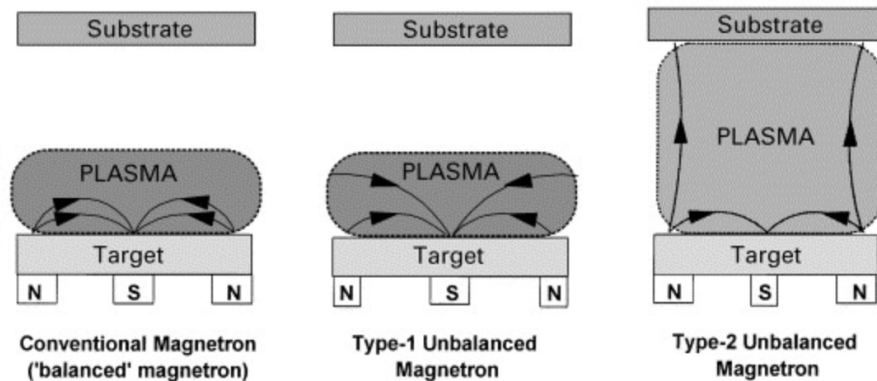
Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev W–Zr pomocí nereaktivního stejnosměrného magnetronového naprašování (direct current magnetron sputtering, DCMS).

4.1.1 Magnetronové naprašování

Metoda magnetronového naprašování se řadí mezi procesy PVD (physical vapour deposition) [29]. Základní princip spočívá v bombardování terče energeticky nabitými ionty pracovního plynu generovanými v plazmatu doutnavého výboje, což způsobí vyražení atomů materiálu z terče. Vyražené atomy dopadají na substrát, kde vytváří tenkou vrstvu. Zároveň jsou emitovány sekundární elektrony z povrchu terče, které hrají důležitou roli při udržování doutnavého výboje v oblasti terče. Proces samotného naprašování je omezen nízkou rychlostí depozice, nízkou účinností ionizace a zahříváním substrátu. Vyjmenovaná omezení byla překonána rozvojem magnetronového naprašování. Použité magnetrony využívající magnetického pole, které omezí pohyb sekundárních elektronů k terči. Magnetické pole vzniká umístěním magnetu pod terčem. Urychlené elektrony zvyšují pravděpodobnost srážky iontu s atomy terče. Zvýšená ionizační účinnost, která je způsobena větším počtem srážek, má za následek vznik hustého výboje v oblasti terče. Dochází ke zvýšení bombardování terče energeticky nabitými ionty, což vede ke zvýšení rychlosti rozprašování a následně vyšší rychlosti vytváření vrstvy na substrátu. Zvýšená ionizační energie umožňuje udržovat výboj při nižších provozních tlacích (typicky 100 Pa) a nižších provozních napětí (typicky -500 V).

V návrhu depozičního systému se lze setkat se dvěma typy využívaných magnetronů: vyvážený a nevyvážený magnetron (obr. 6) [29]. Rozdíly v konstrukci vyváženého a nevyváženého magnetronu jsou nepatrné, ale výrazně se liší ve výkonu. U nevyváženého magnetronu je plazma soustředěno u povrchu terče a magnetické siločáry jsou uzavřeny na povrchu terče [10, 29]. Díky blízké vzdálenosti plazmatu od terče, lze dosáhnout relativně vysoké rychlosti naprašování. Pro depozici s vyváženým magnetronem je typická nízká proudová hustota dopadajících iontů na povrch substrátu z toho důvodu, že plazma se nachází pouze v oblasti nad povrchem terče. U nevyváženého magnetronu je vnější pole zesíleno oproti vnitřnímu.

V tomto případě nejsou všechny siločáry ukončeny na povrchu terče, ale některé z nich směřují až k povrchu substrátu. Některé sekundární elektrony kopírují tyto siločáry. V důsledku toho plazma již není silně omezeno pouze na oblast terče, ale dostává se až do oblasti substrátu. U nevyváženého magnetronu je dosaženo vysoké hustoty iontového proudu a vysoké depoziční rychlosti. Výše byla popisována konstrukce nevyváženého magnetronu typu-2. Existuje i nevyvážený magnetron, u kterého je vnější pole slabší než vnitřní. Tento magnetron je označován jako typ-1, u kterého se siločáry uzavírají u stěn komory, proto je hustota plazmatu u povrchu substrátu malá. Konstrukce nevyváženého magnetronu tohoto typu se často nevyužívá kvůli nízké hustotě iontového proudu u povrchu substrátu. Proto se nejčastěji v praxi setkáme s nevyváženým magnetronem druhého typu.

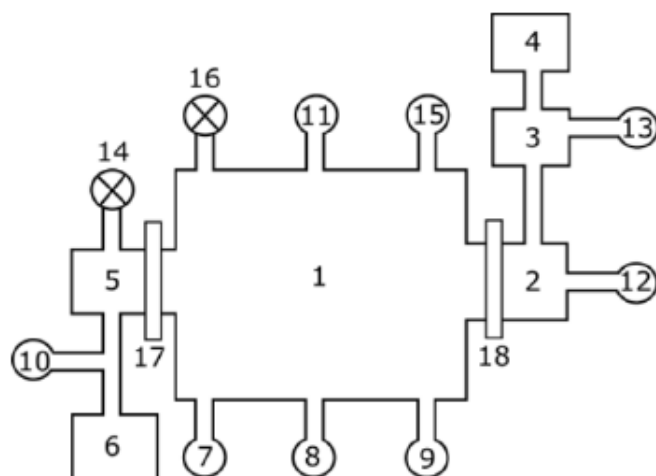


Obr. 6: Znázornění magnetického pole u vyváženého (vlevo) a nevyváženého magnetronu typu-1 (uprostřed) a typu-2 (vpravo). Převzato z: [29].

4.1.2 Experimentální zařízení

Tenké vrstvy W–Zr byly připraveny pomocí nereaktivního stejnosměrného magnetronového naprašování za využití zařízení AJA International ATC 200-V. Zjednodušené schéma zařízení je znázorněno na obr. 7. Hlavní částí systému je depoziční komora (1) vyrobená z nerezové oceli, vodou nepřímou chlazené čtyři magnetrony s terčí umístěné na spodní části depoziční komory, vývěvy (3,4,5,6) potřebné pro vytvoření/udržení nízkého pracovního tlaku systému, tlakové měrky (7,8,9,10,12) a zdroje napětí.

Vakuová komora před každou depozicí byla vyčerpána na základní tlak a následně byla napuštěna pracovním plynem o pracovním tlaku. Pro zkoumané vrstvy byla komora vyčerpána na základní tlak 5×10^{-5} Pa. Pro předčerpání depoziční



Obr. 7: Schématické znázornění použitého zařízení – (1) depoziční komora, (2) load-lock, (3,5) turbomolekulární vývěva, (4) membránová vývěva, (6) Rootsova vývěva, (7) kapacitní manometr, (8) Piraniho měrka, (9) Byard–Alpertova měrka, (10,12) měrky QuadMag, (11) vstup pracovního plynu, (13) vstup ochranného plynu do load-locku, (15) vstup reaktivního plynu, (14,16) zavzdušňovací ventily, (17,18) deskové ventily. Převzato z [21].

komory byla použita čtyřstupňová Rootsova vývěva Aidixen ACP 28 od firmy Alcatel Vacuum Technology, jejíž čerpací rychlost je 7,5 l/s. Jako hlavní vývěva sloužila turbomolekulární vývěva HiPace 1200 od firmy Pfeiffer Vacuum, jejíž čerpací rychlost je 1200 l/s. Depozice vrstev byly prováděny v argonové atmosféře při pracovním tlaku 0,533 Pa. Zařízení disponuje čtyřmi magnetrony, kdy pro naše účely byly použity pouze dva z nich. Nad jedním magnetronem byl umístěn terč W (s čistotou 99,95 %) a nad druhým terč Zr (s čistotou 99,7 %). Oba magnetrony byly napájeny pomocí stejnosměrného zdroje. Jednotlivé vrstvy byly deponovány na substráty Si(100), které byly předčištěny v ultrazvukové myčce s isopropylalkoholem. Pro měření rezistivity byly vrstvy W–Zr nadeponované na zoxidovaný substrát Si.

4.2 Analýza vlastností vrstev

4.2.1 Měření tloušťky vrstvy

Pro stanovení tloušťky tenkých vrstev W–Zr byl použit profilometr Dektakt 8 Stylus Profiler Veeco. Před depozičním procesem byla malá část křemíkového substrátu o rozměru 5×40 mm zakryta plíškem. Měření bylo realizováno pomocí diamantovaného hrotu, který se pohyboval po povrchu vrstvy. V místě schodu, tj. ostré rozhraní mezi tenkou vrstvou a substátem, došlo k vychýlení ve svislém směru. Pro získání přesného výsledku je měření realizováno alespoň třikrát. Tloušťka vrstvy h byla stanovena jako aritmetický průměr z naměřených hodnot.

4.2.2 Měření pnutí ve vrstvě

Nadeponované vrstvy vykazují makronapětí, které silně ovlivňuje jejich fyzikální a funkční vlastnosti [30]. Pnutí může způsobit výrazné tvarové změny nebo poškození. U tenkých vrstev je pnutí silně závislé na výrobním procesu. Pnutí, které je ve vrstvě, musí být menší než působící adhezní síla, aby nedošlo k delaminaci nanesené vrstvy od substrátu [10]. Podle působení pnutí na substrát se rozlišuje pnutí tlakové (konkávní prohnutí) nebo tahové (konvexní prohnutí). Schématicky je toto znázorněno na obr. 8.



Obr. 8: Schématické znázornění působení pnutí na substrát - tahové pnutí (vlevo), tlakové pnutí (vpravo). Převzato z [10].

Hodnoty pnutí ve vrstvě nabývají kladných i záporných hodnot. Kladné hodnoty odpovídají tahovému napětí, naopak záporné hodnoty tlakovému napětí. Jejich velikost se pohybuje od desetin až po jednotky GPa. Pnutí ve vrstvě může být žádoucí i nežádoucí. Např. vysoká hodnota tlakového pnutí může zabránit vzniku

povrchových trhlin ve vrstvě. Naopak může způsobit praskání nebo delaminaci nadeponované vrstvy [31]. Měření a predikce pnutí ve vrstvě je důležitá pro pochopení a následnou kontrolu delaminace nebo praskání vrstev po jejich depozici.

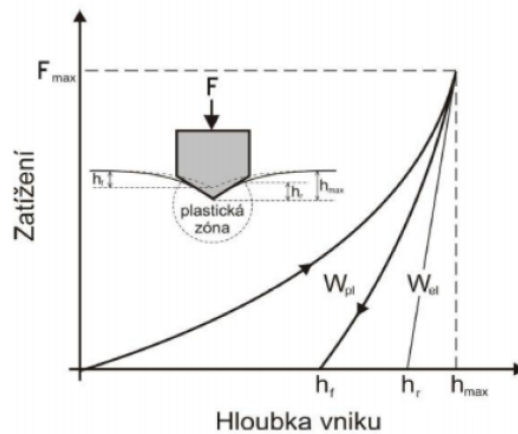
Měření pnutí ve vrstvě probíhalo na přístroji Dektakt 8 Stylus Profiler Veeco. Aby mohla být správně stanovena hodnota pnutí nanesené vrstvy, je nutné před depozicí změřit poloměr křivosti samotného křemíkového substrátu R_{sub} . Po depozici je nutné změřit poloměr křivosti nanesené vrstvy R_{dep} . Z naměřených hodnot poloměrů křivosti R_{sub} , R_{dep} a známých materiálových parametrů lze stanovit velikost vnitřního pnutí [31].

4.2.3 Měření mechanických vlastností vrstev

U připravených vrstev W–Zr byly měřeny mechanické vlastnosti pomocí mikroindentoru Fischerscope H100, pomocí kterého byla zjišťována hodnota tvrdosti, která je definována jako odolnost materiálu proti deformaci, která je způsobena zatěžovacím tělesem (tj. indentorem) předepsaných geometrických parametrů [32]. Jako indenter je používán čtyřboký jehlan s diamantovým hrotem, jehož vrcholový úhel je 136° (Vickersův indenter). Indenter je plynule vtláčován silou F do povrchu materiálu, až do doby než je dosaženo maximální zatěžovací síly F_{max} . Po dosažení maximální síly následuje postupné odlehčení. V případě tenkých vrstev je zatěžovací síla menší než v případě klasických materiálů, např. ocelí. Menší zatěžovací síly je použito z důvodu, že změřená tvrdost by odpovídala tvrdosti jak použitého substrátu tak i vrstvy.

Použitý mikrometr umožňuje proměřit celou zatěžovací (resp. odlehčovací) křivku, která je tvořena závislostí hloubky vniku indenteru na působící síle. Ze získaných křivek lze následně určit tvrdost měřeného tenkovrstvého materiálu. Obr. 9 znázorňuje naměřenou zatěžovací křivku.

V rámci měření tvrdosti vrstev W–Zr byla použita maximální zatěžovací síla $F_{max} = 10 \text{ mN}$. Zkoumané vrstvy W–Zr byly nadeponovány na substrát Si(100). Každý vzorek byl měřen na 25 různých místech zvolených po celém povrchu materiálu pomocí matice 5×5 . Celé měření bylo řízeno pomocí počítače, který umožnil i grafické znázornění získaných dat pro tvorbu zatěžovacích křivek. Po měření byla provedena revize získaných křivek, ze kterých byly vyřazeny ty, které vykazovaly vysokou odchylku od průměrné hodnoty. Ze zbylých křivek bylo možné určit tvrdost a efektivní Youngův modul pružnosti E^* a elastickou vratnost W_e dané vrstvy.



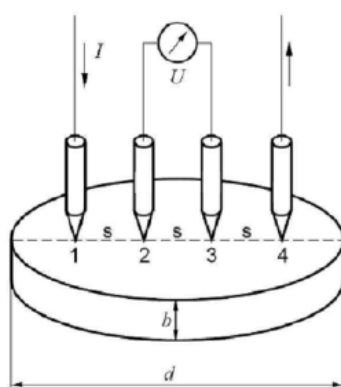
Obr. 9: Znáznornění zatěžovací křivky jako závislost působící síly na hloubce vtisku. Převzato z: [26].

4.2.4 Optické vlastnosti tenkých vrstev

Extinkční koeficient k byl měřen pomocí spektroskopické elipsometrie na přístroji J.A. Woolam VASE. Měření byla provedena na odraz pod úhly $65, 70^\circ$ a 70° v rozsahu $300\text{--}2000\text{ nm}$. V optickém modelu byl materiál reprezentován kombinací několika Lorentzových oscilátorů a jednoho Drudeho oscilátoru.

4.2.5 Měření elektrického rezistivity vrstev

U vrstev W–Zr bylo měření elektrické rezistivity provedeno pomocí čtyřbodové metody (viz obr. 18). Princip této metody spočívá v tom, že hroty měřící hlavičky jsou přitlačeny kolmo k povrchu zkoumaného materiálu. Mezi vnější kontakty byl pomocí zdroje Keithley 2620 přiveden proud, který zároveň prochází i měřeným materiálem. Pomocí elektrometrů Keithley 6514 bylo měřeno napětí na vnitřních kontaktech. Rozdíl naměřených napětí odpovídá hledanému napětí U . Měření bylo realizováno pomocí počítače se speciálním softwarem, který ukazoval hodnotu procházejícího proudu a určenou hodnotu elektrické rezistivity. Elektrická rezistivita každého vzorku byla proměřena dvakrát, kdy po prvním měření byl vzorek otočen o 90° . Z obou naměřených hodnot byla stanovena průměrná hodnota elektrické rezistivity.



Obr. 10: Schématické znázornění čtyřbodové metody využití k měření elektrické rezistivity. Převzato z: [26].

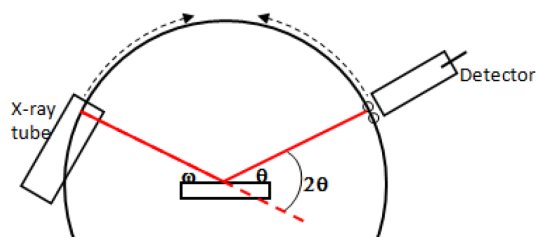
4.2.6 Fázové složení tenkých vrstev

Fázové složení vrstev W–Zr bylo zjišťováno pomocí rentgenové difrakce (XRD). K měření byl využit difraktometr X’Pert PRO používající Cu katodu s K_{α} zářením o vlnové délce ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$). Uvažujeme rovnoběžné mřížkové roviny s meziorovinnou vzdáleností d , kdy záření o vlnové délce λ dopadá v rovině dopadu [33]. K difrakci dochází, pokud se dráhový rozdíl rovná celočíselnému násobku vlnových délek λ . Vztah mezi těmito veličinami určuje Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

kde n je dopadající řád difrakce, λ je vlnová délka dopadajícího záření a θ je úhel, pod kterým dopadá záření na zkoumaný vzorek [33]. Aby došlo k difrakci, je nutné, aby pro vlnovou délku byla splněna podmínky $\lambda \leq 2d$. Z tohoto důvodu nelze v metodě XRD využívat viditelného světla.

Obr. 12 znázorňuje uspořádání přístroje, který využívá Bragg-Brentanovo uspořádání se dvěma pohyblivými rameny. Rentgenka emituje záření o vlnové délce λ dopadajícího pod úhlem θ . Pokud je splněna Braggova rovnice (1), dochází k difrakci záření. Odražené záření je zachyceno pomocí detektoru. Z výsledných hodnot je vytvořen difraktogram, kde na x-ové ose je vynesena úhel dopadu θ (popřípadně 2θ) a na y-ové ose intenzita odpovídající odraženému záření. Pro difraktogram jsou typické píky, které jsou svou polohou charakteristické pro daný materiál. Struktura téměř všech krystalických materiálů byla pomocí XRD již určena [33].



Obr. 11: Schématické znázornění Bragg-Brentanovo uspořádání se dvěma pohyblivými rameny. Převzato z: [34].

4.2.7 Měření prvkového složení vrstev

U připravených vrstev W–Zr bylo určeno prvkové složení pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Hitachi SU-70 a pomocí energiově disperzní spektroskopii (EDS). Princip EDS spočívá v detekci rentgenového záření. Při měření SEM dopadají na povrchu zkoumaného materiálu elektrony, které vyřáží elektrony z vnitřní slupky atomu vzorku. Na místo vyraženého elektronu se přesune elektron z vyšší energetické hladiny. Tento přesun je charakterizován vyzářením energie ve formě rentgenového záření, které je charakteristické pro každý prvek, díky čemuž lze jednotlivé prvky od sebe rozlišit. Pomocí detektoru se zaznamenává spektrum četností záření dané energie. Získané spektrum se porovnává se standardy jednotlivých prvků nebo sloučenin známého chemického složení.

4.2.8 Snímky příčných řezů vrstev

Pomocí SEM lze pořídit snímky příčných řezů (cross section, CS). K vytvoření vzorku byl zlomen substrát s nadeponovanou vrstvou. Vzniklý úlomek je přilepen na držák, aby lom byl směrem ke svazku elektronů. Pro měření je nutné nastavit vhodné urychlovací napětí, které bylo v případě této bakalářské práce nastaveno na hodnotu 15 keV.

4.2.9 Měření změny hmotnosti vrstev během ohřevu

Pro měření změny hmotnosti materiálů lze využít například termogravimetrii, u které je sledovaná změna hmotnosti během řízeného ohřevu vzorku [35]. Výstupem měření je křivka závislosti změny hmotnosti na teplotě (dynamický přístup) nebo na době výdrže na dané teplotě (statický přístup). Pro získání konkrétní termogravimetrické křivky je nutné provést druhé měření pro odečtení pozadí. Toto měření

již není prováděno pro měřený vzorek, ale měří se pouze substrát (v našem případě Si(100)).

Změna hmotnosti nadeponovaných vrstev W–Zr byla určována pomocí termogravimetru Setaram TAG 2400. K měření byly použity vrstvy W–Zr nadeponované na Si substrát o rozměru $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Aby mohlo být odečteno pozadí, bylo potřeba změřit oxidační odolnost čistého substrátu Si o rozměru $10 \times 5 \text{ mm}^2$. Měření probíhalo v syntetickém vzduchu. Rychlost ohřevu byla $10^\circ\text{C}/\text{min}$ s rychlostí proudění 1 l/h. Ihned po dosažení maximální teploty 600°C následoval proces chlazení na pokojovou teplotu rychlostí $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.10 Teplotní ohřev vrstev

Nadeponované vrstvy W–Zr byly ohřívány na předem definované teploty (300°C , 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 550°C , 600°C) za účelem provedení dalších analýz: určení prvkového složení, fázového složení, mechanických vlastností, elektrické rezistivity a extinkčního koeficientu. Ohřev byl prováděn ve vysokoteplotní peci Classic VAC 1800 [36] za použití syntetického vzduchu. Díky kvalitní vyzdívce je možné vzorky vyhřívat při konstantní teplotě po dobu až 100 hodin. Komora byla pomocí rotační vývěvy vyčerpána na pracovní tlak [36], který v našem případě byl 10 Pa. Vrstvy byly vyhřívány rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ s rychlostí proudění 1 l/hod. Při dosažení maximální definované teploty okamžitě následoval proces chlazení.

5 Výsledky

Tenké vrstvy W–Zr popisované v překládané práci byly připraveny metodou nereaktivního magnetronového naprašování v argonové atmosféře na experimentálním zařízení, které bylo popsáno v rámci podkapitoly 4.1. Všechny vrstvy byly připraveny za shodných dispozičních parametrů. Použité depoziční parametry:

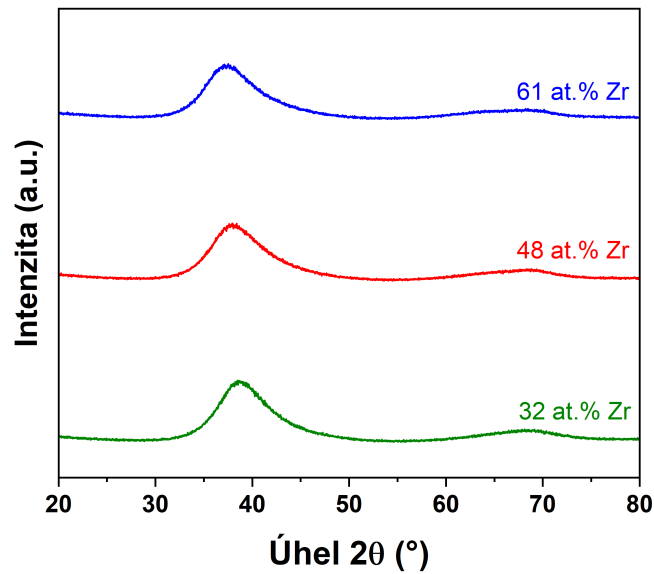
- Tlak p : 0,53 Pa (4 mTorr)
- Průtok argonu ϕ_{Ar} : 50 sscm
- Vzdálenost terče-substrát d : 150 mm
- Rotace držáku substrátu r : 40 ot./min.

Prvkové složení W–Zr vrstev bylo řízeno výkonem, který byl udržován na jednotlivých terčích W a Zr [26, 28].

5.1 Vlastnosti a chování vrstev W–Zr v nadeponovaném stavu

V rámci práce byla připravena tři různá složení: $W_{68}Zr_{32}$ (32 at.% Zr), $W_{52}Zr_{48}$ (48 at.% Zr), $W_{39}Zr_{61}$ (61 at.% Zr). Prvkové složení nadeponovaných vrstev bylo zkoumáno pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS). Zjištěné prvkové složení indikuje, že vytvořené vrstvy by měly patřit do kovových skel W–Zr s amorfní strukturou [26].

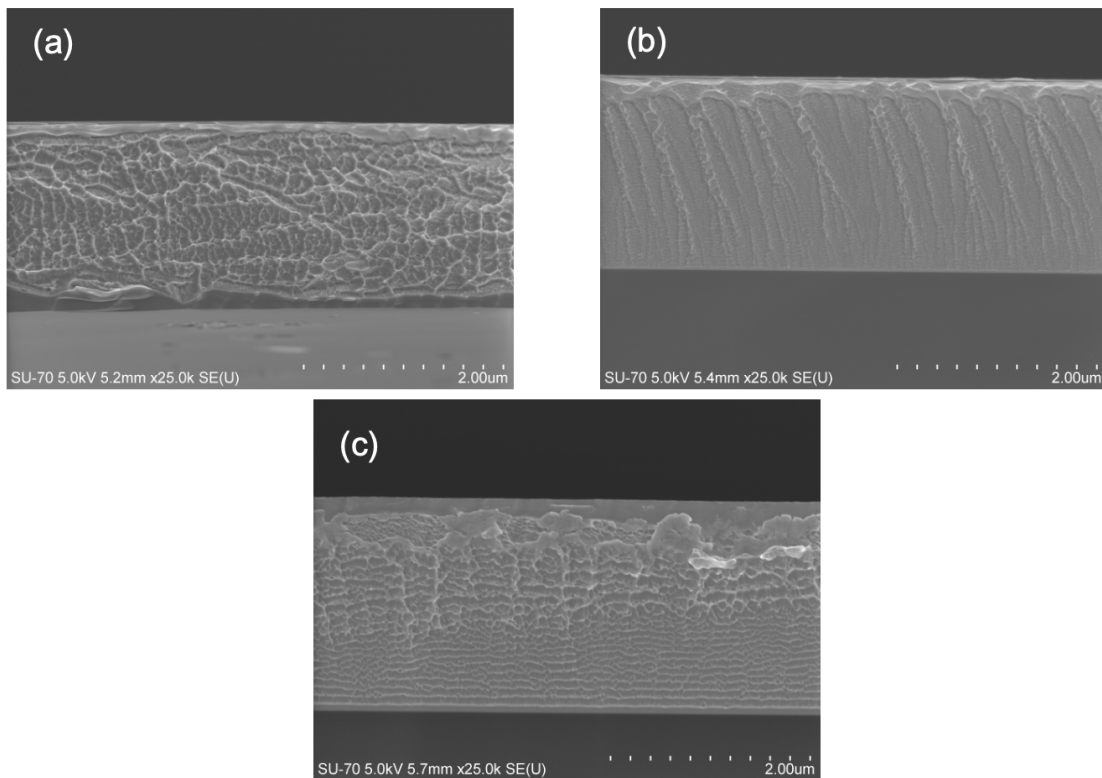
Struktura vrstev W–Zr byla zkoumána pomocí rentgenové difrakce (XRD). Na obr. 12 jsou zobrazeny difraktogramy připravených vrstev W–Zr. Z difraktogramu je patrné, že připravené vrstvy mají amorfní strukturu. Difraktogram těchto vrstev je charakterizován dvěma širokými píky v rozsahu $30–50^\circ$ a $60–75^\circ$ úhlu 2θ , což indukuje, že připravené vrstvy W–Zr mají zcela amorfní strukturu. Se zvyšující se obsahem Zr dochází k posunu píků směrem doleva. Tento posun je pravděpodobně způsoben měnícím se prvkovým složením připravených W–Zr vrstev.



Obr. 12: Difraktogram nadeponovaných vrstev W–Zr.

Mikrostruktura vrstev W–Zr rozmezí byla detailně zkoumána v příčných řezech (CS) pomocí skenovacího mikroskopu (SEM) (obr. 13) Struktura vrstev je charakteristická pro amorfni kovová skla, což je v souladu s difraktogramy na obr. 12.

V tab.1 jsou uvedeny vlastnosti nadeponovaných vrstev W–Zr. Nadeponované vrstvy W–Zr mají podobnou tloušťku přibližně 2 μm . Pnutí u všech vrstev W–Zr dosahovalo záporných hodnot, což indukuje, že je vrstvách tlakové pnutí. Tvrdost nadeponovaných vrstev klesá se zvyšujícím se obsahem Zr. Nejvyšší hodnota byla naměřena u vrstvy s obsahem Zr 32 at.%, u které dosáhla tvrdost hodnoty 11,2 GPa. Substituce Zr za W vede ke vzniku slabší kovalentní vazby, jelikož valenční sféra Zr je méně zaplněna a *d*-elektrony se méně překrývají než v případě W [26]. Na základě tohoto vzniká kovalentní vazba s nižší energií, která způsobuje pokles tvrdosti. Na základě provedeného měření tvrdosti bylo zároveň možné určit další mechanickou vlastnost efektivní Youngův modul pružnosti, jehož hodnota klesá se zvyšujícím se obsahem Zr. Nejvyšší hodnota byla určena u vrstvy s obsahem Zr 32 at.%, která dosáhla u této vrstvy hodnoty 125 GPa. Tento pokles je pravděpodobně způsoben měnícím se prvkovým složením, na základě rozdílných elektronegativit W a Zr. Další určovanou mechanickou veličinou byla elastická vratnost. Stejně jako předchozí mechanická veličina, i tato veličina se zvyšujícím obsahem Zr klesá. Nejvyšší hodnota byla určena u vrstvy s obsahem 32 at.% Zr (60 GPa). Rezistivita



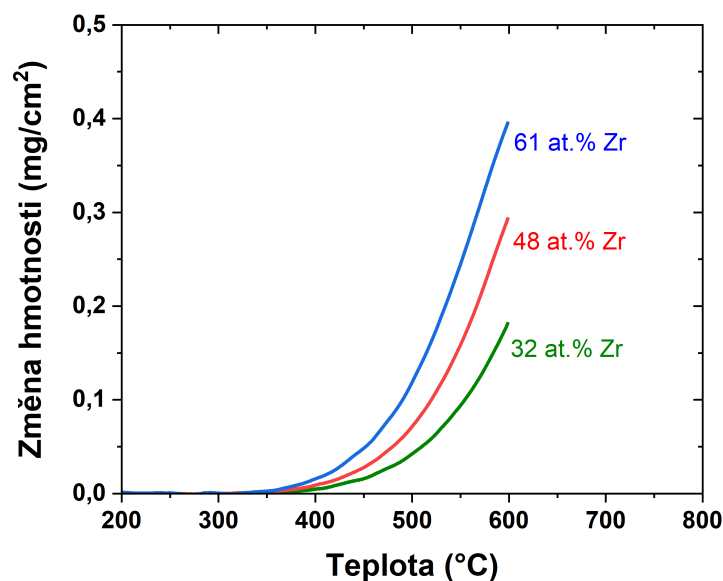
Obr. 13: Snímky příčných řezů vrstev W-Zr: (a) 32 at.% Zr, (b) 48 at.% Zr a (c) 61 at.% Zr.

nadeponovaných vrstev postupně klesá v závislosti na rostoucím obsahu Zr. Nejvyšší hodnota ($1,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) byla změřena u vrstvy s 32 at.% Zr. Hodnoty extinkčního koeficientu k ukazují, že všechny nadeponované W-Zr jsou neprůhledné.

Tab. 1: Vlastnosti vrstev W–Zr v nadeponovaném stavu.

	W ₆₈ Zr ₃₂ (32 at.% Zr)	W ₅₂ Zr ₄₈ (48 at.% Zr)	W ₃₉ Zr ₆₁ (61 at.% Zr)
Tloušťka h (μm)	1,85	1,84	2,00
Struktura	amorfní	amorfní	amorfní
Pnutí σ (GPa)	– 0,67	– 0,73	– 0,61
Tvrdość H (GPa)	11,20	9,80	7,10
Efektivní Youngův modul E^* (GPa)	125,00	112,00	93,00
Elastická vratnosť W_e (GPa)	60,00	59,00	57,00
Rezistivita ρ (Ωm)	$1,47 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-6}$
Extinkční koeficient k při 550 nm (-)	3,27	3,31	3,25

Změna hmotnosti u nadeponovaných W–Zr vrstev byla vyšetřována pomocí termogravimetrické analýzy v syntetickém vzduchu do teploty 600°C. Na obr. 14 jsou ukázány termogravimetrické křivky. Z kladné změny hmotnosti během ohřevu je zřejmé, že se při ohřevu kyslík, který je přítomný v syntetickém vzduchu, váže na prvky obsažené nadeponované vrstvě. Počátek oxidace se s rostoucím obsahem Zr ve vrstvě posouvá k nižším hodnotám. Pro vrstvu s 32 at.% Zr je počátek oxidace pozorován při teplotě 350°C a hmotnostní nárůst při maximální teplotě ohřevu je 0,18 mg/cm². Naopak pro vrstvu s 61 at.% Zr je počátek oxidace pozorován již při teplotě 300°C a hmotnostní nárůst dosáhl při maximální teplotě 0,39 mg/cm². Vyšší nárůst hmotnosti je způsoben vyšší ochotou Zr reagovat s kyslíkem, jak ukazuje entalpie vzniku oxidu na mol atomů kyslíku (–486 kJ/mol pro ZrO₂ a –281 kJ/mol pro WO₃) [27].



Obr. 14: Termogravimetrické křivky vrstev W–Zr.

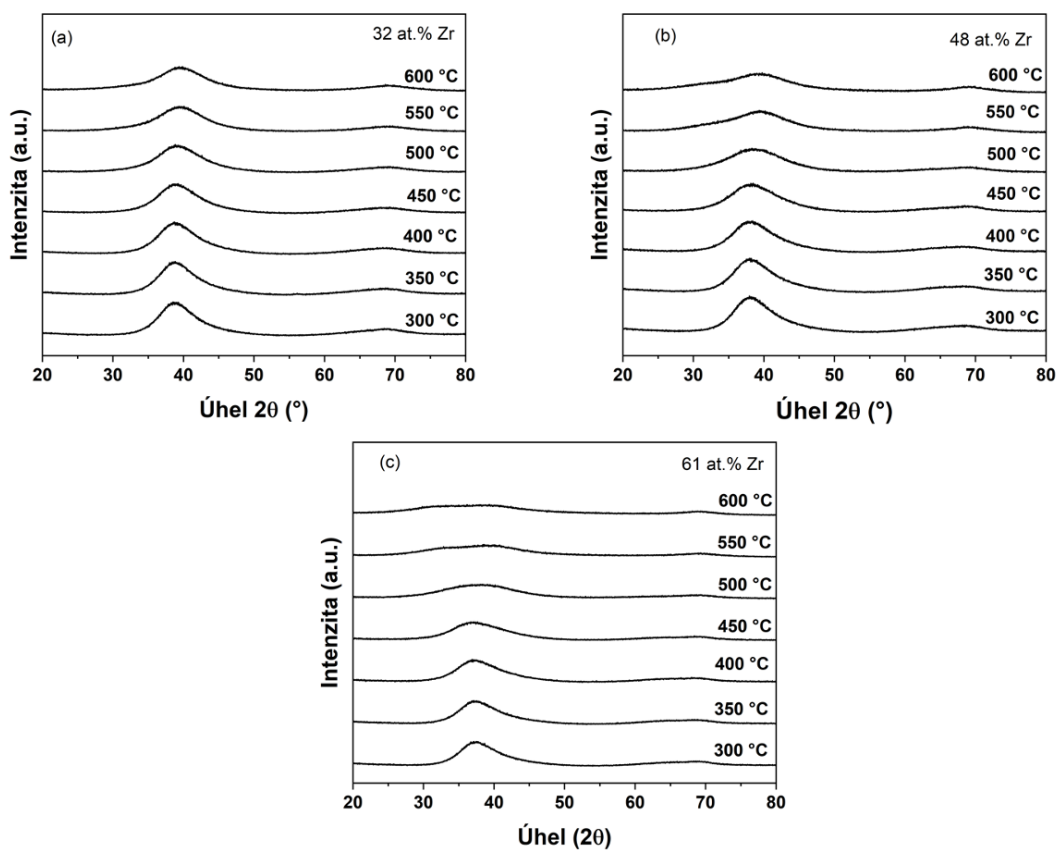
5.2 Vlastnosti vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty

Nadeponované vrstvy W–Zr byly ohřívány v syntetickém vzduchu v teplotním rozmezí 300 – 600 °C s krokem 50 °C. Po dosažení definované teploty byly vrstvy ochlazeny na pokojovou teplotu. Po zchlazení byly určeny jejich vlastnosti. V následující kapitole jsou detailněji popsány měnící se vlastnosti v závislosti teplotě.

5.2.1 Struktura vrstev W–Zr

Struktura vrstev W–Zr byla po jednotlivých ohřevech na definované teploty zkoumána pomocí XRD. Všechny nadeponované vrstvy bez ohřevu mají amorfní strukturu (obr. 12), která je charakterizována dvěma široký píky v rozmezí 30 – 50° a 60 – 75° úhlu 2 θ , které posouvají svá maxima směrem doleva s rostoucím obsahem Zr v objemu vrstvy.

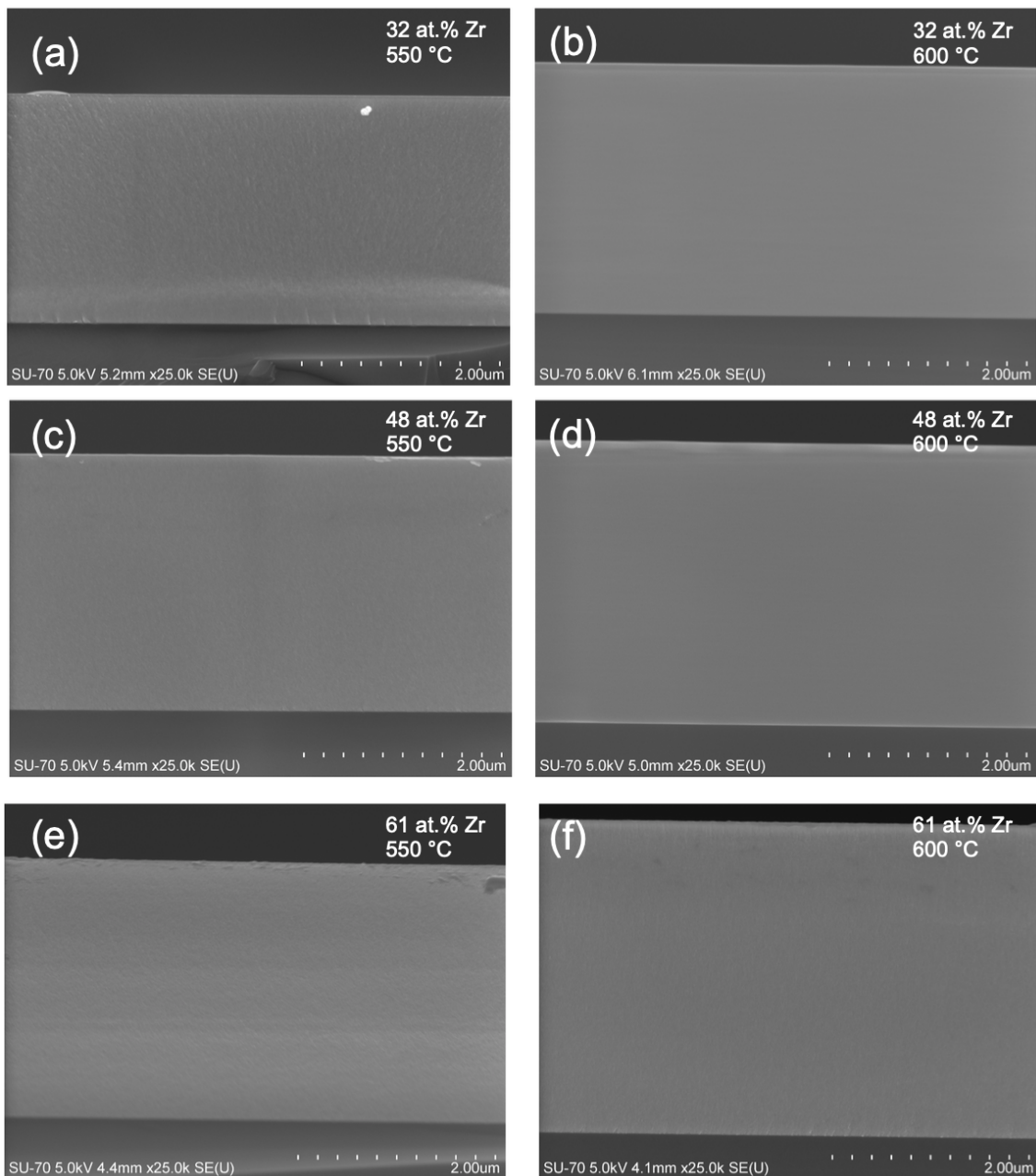
Na obr. 15 jsou zobrazeny digraktogramy všech vrstev po ohřevu v teplotním rozmezí 300 – 600 °C s krokem 50 °C. Z digraktogramů je patrné, že u všech vrstev po ohřevu došlo k zachování amorfní struktury. Struktura je opět charakterizována dvěma široký píky v rozmezí 30 – 50° a 60 – 75° úhlu 2 θ . Se zvyšující se teplotou ohřevu dochází k posuvu maxima píků směrem doprava a zároveň dochází k jejich zploštění.



Obr. 15: Difraktogramy vrstev W–Zr po ohřevu v syntetickém vzduchu na definované teploty: (a) 32 at.% Zr, (b) 48 at.% Zr a (c) 61 at.% Zr.

5.2.2 Mikrostruktura vrstev W–Zr

Mikrostruktura vrstev W–Zr byla detailně zkoumána pomocí vytvořených příčných řezů (CS). V nadeponovaném stavu struktura příčných řezů odpovídala kovovému sklu. Po ohřevu se struktura řezů u všech vrstev změnila. Na obr. 16 jsou ukázány všechny příčné řezy po ohřevu na teploty 550 °C a 600 °C. V řezech po ohřevu nelze pozorovat žádné struktury. Vrstvy jsou zcela homogenní.

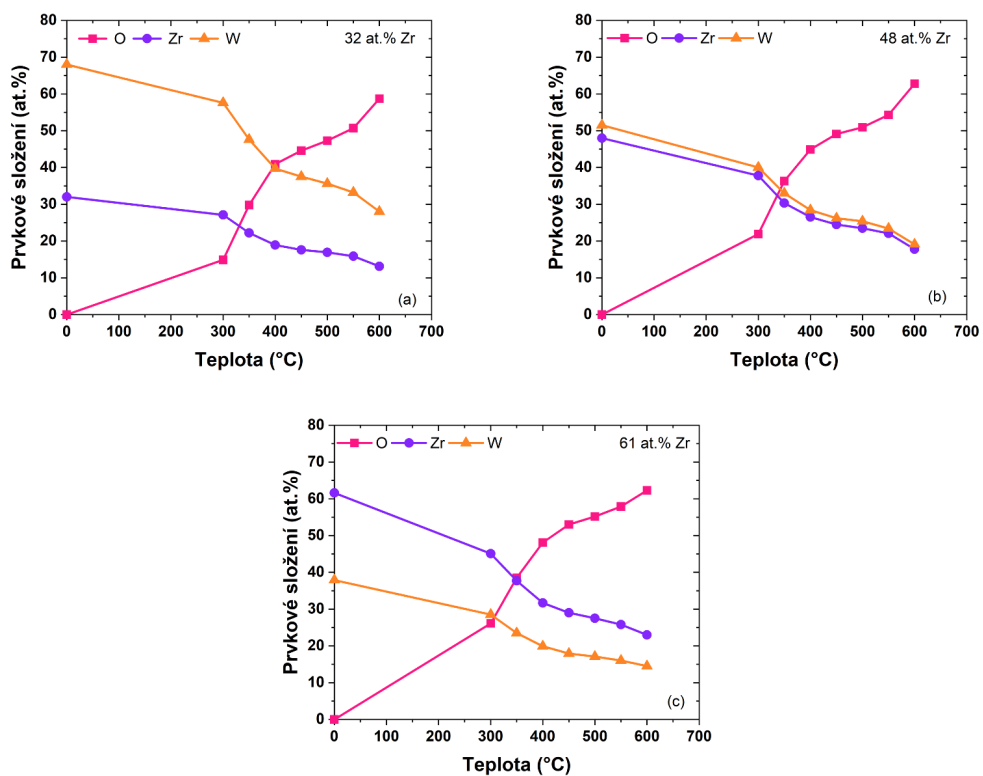


Obr. 16: Příčné řezy W–Zr vrstev po ohřevu v syntetickém vzduchu na definované teploty: (a) 32 at.% Zr při teplotě 550 °C, (b) 32 at.% Zr při teplotě 600 °C, (c) 48 at.% Zr při teplotě 550 °C, (d) 48 at.% Zr při teplotě 600 °C, (e) 61 at.% Zr při teplotě 550 °C a (e) 61 at.% Zr při teplotě 600 °C.

5.2.3 Prvkové složení vrstev W–Zr

Na obr. 17 je ukázáno prvkové složení vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty. U všech vrstev je pozorovatelný trend zvyšujícího se obsahu kyslíku ve vrstvě s rostoucí teplotou ohřevu. Se zvyšující teplotou dochází k oxidaci, během které dochází ke vzniku oxidů ZrO_x , WO_x nebo $Zr-W-O$. Zvyšující se obsah kyslíku ve vrstvách je v souladu s termogravimetrickými křivkami (viz obr. 14), kdy zvyšování jeho obsahu ve vrstvě je od teploty přibližně 300 °C. Nejvyšší obsah kyslíku ve vrstvě je pozorován u vrstvy s nejvyšším obsahem Zr po ohřevu na 600 °C. Poměr W:Zr zůstává ve všech vrstvách konstantní, což indukuje, že během oxidace nevzniká žádný nestabilní oxid, který by těkal do okolí během probíhajícího ohřevu.

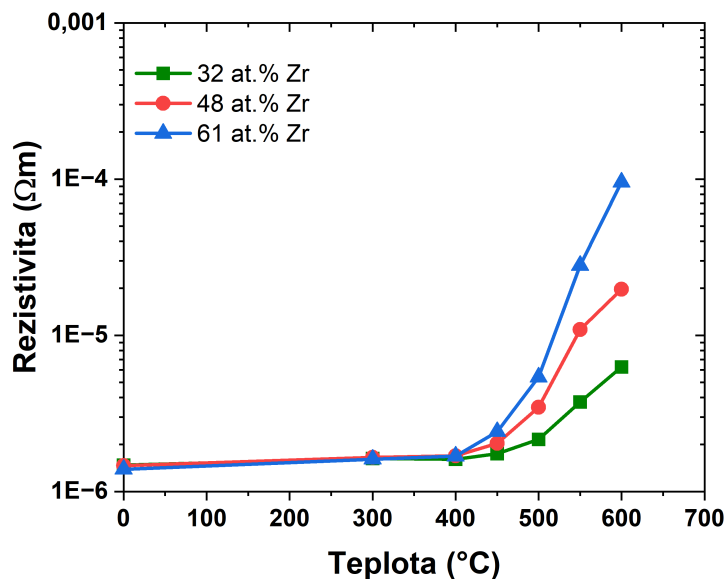
Změna prvkového složení může být důvodem deformace píků na digraktogramech (viz obr. 15). Vzhledem k tomu, že v příčných řezech (viz obr. 16) nejsou vidět žádná ostrá rozhraní ve vrstvě, lze předpokládat, že se kyslík homogenně začleňuje do vrstev.



Obr. 17: Prvkové složení vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty : (a) 32 at.% Zr, (b) 48 at.% Zr a (c) 61 at.% Zr.

5.2.4 Elektrická rezistivita vrstev W–Zr

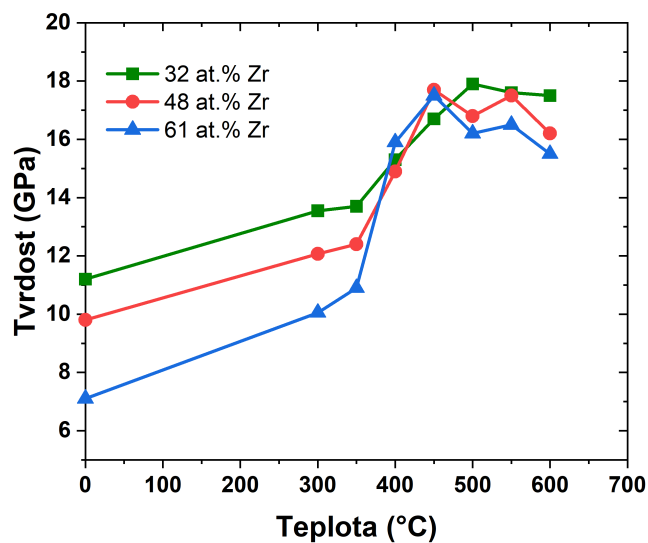
Elektrická rezistivita byla měřena pomocí čtyřbodové metody. Výsledky tohoto měření jsou ukázány na obr. 18. Hodnoty elektrické rezistivity pro jednotlivé vrstvy bez ohřevu jsou uvedeny v tab. 1. V rozmezí teplot 300–450 °C je nárůst u všech vrstev zanedbatelný, tj. hodnoty rezistivity u vrstev se mění v řádech desetín procent. U všech vrstev je nárůst patrný až od teploty 450 °C, kde dochází k několikanásobnému zvětšení hodnoty elektrické rezistivity. Nárůst elektrické rezistivity může být způsoben postupným začleňováním kyslíku do vrstev. Pro porovnání vrstva s 32 at.% Zr je hodnota rezistivity při teplotě 600 °C $6,26 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ zatímco ve vrstvě s 61 at.% Zr je hodnota elektrické rezistivity $95,65 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Ve srovnání s hodnotou elektrické rezistivity vrstev v nadeponovaném stavu došlo ke zvýšení hodnoty v desítkách procent. Dále z obr. 18 vyplývá, že všechny připravené vrstvy W–Zr i přes přítomnost kyslíku lze považovat za vodivé.



Obr. 18: Elektrická rezistivita vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty.

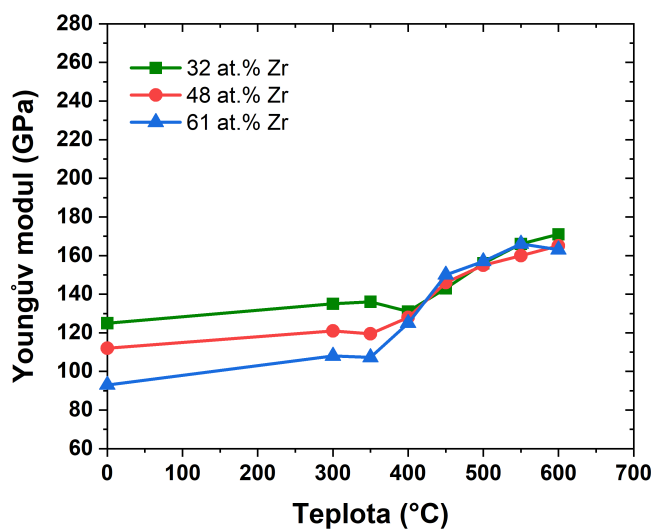
5.2.5 Mechanické vlastnosti vrstev W–Zr

Pro určení tvrdosti vrstev W–Zr byla využita Vickersova zkouška realizována pomocí mikroindentoru. Na obr. 19 jsou ukázány hodnoty tvrdosti po ohřevu až do teploty 600 °C. K mírnému nárůstu tvrdosti dochází až do teploty 350 °C. Již opři této teplotě dochází k zabudování kyslíku do struktury jednotlivých vrstev. Při teplotě vyšší než 350 °C dochází k strmému nárůstu, kdy nejvyšší hodnoty je dosaženo při teplotě 450 °C pro vrstvy 48 at.% Zr a 61 at.% Zr. Po ohřevu na vyšší teploty zůstává tvrdost stejná nebo jen mírně klesá.



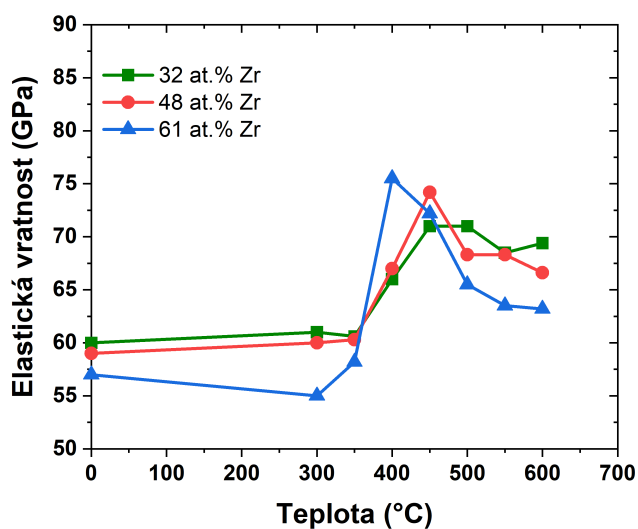
Obr. 19: Tvrdost vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty.

Efektivní Youngův modul (obr. 20) mírně roste až do teploty 550 °C. Od této teploty dochází k nárůstu až do maximální teploty ohřevu. Zároveň byly určeny nejvyšší hodnoty efektivního Youngova modulu po ohřevu na teplotu 600 °C (pro 32 at.% Zr 171 GPa, pro 48 at.% Zr 165 GPa a pro 61 at.% Zr 163 GPa).



Obr. 20: Efektivní Youngův modul pružnosti vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty.

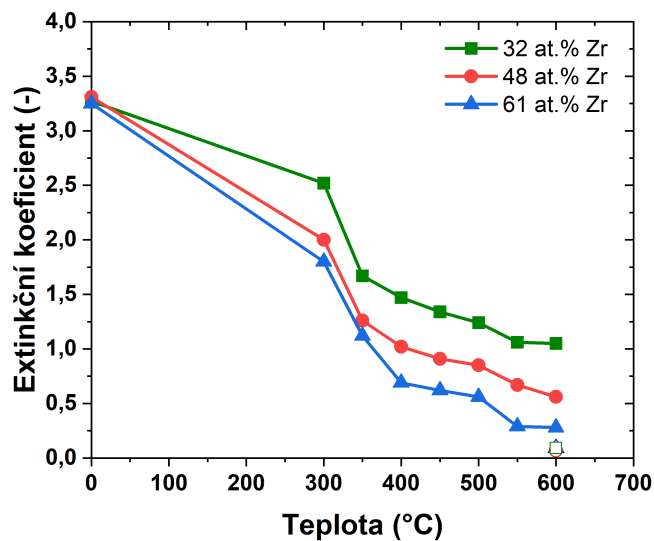
Na obr. 21 jsou ukázány hodnoty elastické vratnosti vrstev W–Zr po ohřevu. Po ohřevu v rozmezí teplot 350 – 450 °C dochází k nárůstu hodnoty elastické vratnosti s následným poklesem od teploty 450 °C. Nejvyšší hodnota (75,5 GPa) pro vrstvu s 61 at.% Zr byla určena při teplotě 400 °C. Vrstvy vykazují podobnou elastickou vratnost i po ohřevu jako u vrstev v nadeponovaném stavu.



Obr. 21: Elastická vratnost vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty.

5.2.6 Extinkční koeficient vrstev W–Zr

Extinkční koeficient vrstev W–Zr byl určován pomocí spektroskopické elipsometrie. Hodnoty extinkčního koeficientu vrstev v nadeponovaném stavu a po ohřevu na definované teploty jsou ukázány na obr. 22. Z obrázku je patrné, že hodnota extinkčního koeficientu klesá s rostoucí teplotou. Jestliže mají dva materiály stejnou tloušťku, extinkční koeficient charakterizuje, který z těchto materiálů je více transparentní. Proto lze usuzovat, že materiál se s rostoucí teplotou stává transparentnější. Při teplotě 600 °C bylo možné u materiálu odlišovat dvě různé vrstvy s různými vlastnostmi. Tato povrchová vrstva s tloušťkou řádově desítky nanometrů vykazovala velmi nízkou hodnotu extinkčního koeficientu kolem hodnoty 0,09 a extinkční koeficient druhé vrstvy byl několika násobně vyšší ($k_{550} = 0,28$). To indukuje, že při teplotách nad 550 °C dochází k vytváření povrchové vrstvy, která je průhledná a její extinkční koeficient se blíží stechiometrickým oxidům. Do této teploty se kyslík začleňuje do celé struktury vrstev.



Obr. 22: Extinkční koeficient k při vlnové délce 550 nm vrstev W–Zr po ohřevu na definované teploty. Při teplotě 600 °C je u jednotlivých vrstev patrná povrchová ochranná vrstva (symboly bez výplně).

6 Závěr

V rámci bakalářské práce byl zkoumán vliv teploty ohřevu na strukturu a vlastnosti W–Zr vrstev. Byly připraveny tři vrstvy W–Zr s rozdílným obsahem Zr (32 at.% Zr, 48 at.% Zr a 61 at.% Zr). Nadeponované vrstvy byly následně ohřívány ve vzduchu na předem definované teploty v rozmezí 300–600 °C s krokem 50 °C. U nadeponovaných vrstev i vrstev po ohřevu byly analyzovány jejich vlastnosti (struktura, prvkové složení, mechanické vlastnosti, elektrická rezistivita a extinkční koeficient). Byly také vyšetřovány hmotnostní změny vrstev ohřevu v syntetickém vzduchu do teploty 600 °C. Níže jsou shrnuty získané výsledky:

- Všechny připravené vrstvy W–Zr jsou neprůhledné s amorfni strukturou, a proto je lze řadit mezi amorfni kovová skla. Se zvyšujícím obsahem Zr ve vrstvách se mírně snižují mechanické vlastnosti a nepatrně klesá i elektrická vodivost.
- Hmotnostní změny vrstev byly vyšetřovány během ohřevu ve vzduchu do teploty 600 °C. Bylo ukázáno, že se zvyšujícím se obsahem Zr ve vrstvách se počátek oxidace posouvá k nižším teplotám a zvětšuje se celkový nárůst hmotnosti. Následné analýzy ukázaly, že během ohřevu ve vzduchu se postupně do struktury vrstev zabudovává kyslík. Struktura i po ohřevu zůstává amorfni. Až do teploty 550 °C je zároveň zcela homogenní. Při teplotě 600 °C lze na povrchu detekovat tenkou vrstvu s nízkým extinkčním koeficientem.
- Ohřev a s ním spojené zabudovávání kyslíku do struktury vrstev má výrazný vliv na jejich vlastnosti. Tvrdost, efektivní Youngův modul i elastická vratnost se zvyšují, zatímco elektrická vodivost a extinkční koeficient se snižují.
- Výsledky ukázaly, že vhodnou volbou prvkového složení v kombinaci s vhodnou teplotou ohřevu lze řídit mechanické vlastnosti, elektrickou rezistivitu i extinkční koeficient vrstev.

7 Literatura

- [1] P. Beneš, *Nauka o materiálu*. Přednáškový kurz FST ZČU Plzeň (letní semestr 2021/2022).
- [2] W. Callister a D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 9th edition. John Wiley a son, 2014, ISBN: 978-1-118-32457-8.
- [3] J. P. Mercier, G. Zambelli a W. Kurz, *Introduction to Materials Science*. Elsevier, 2002, ISBN: 2-84299-286-5.
- [4] J. Houška, *Fyzika pevných látek 1+2*. Přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2022/2023).
- [5] P. Duchek, *Nekovové materiály*. Přednáškový kurz FST ZČU Plzeň (zimní semestr 2022/2023).
- [6] J. Skálová, J. Koutský a V. Motyčka, *Nauka o materiálu*. Fakulta strojní, Západočeská univerzita v Plzni, 2010, ISBN: 978-80-7043-244-0.
- [7] B. Kratochvíl, V. Švorčík a D. Vojtěch, *Úvod do studia materiálů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005, ISBN: 80-7080-568-4.
- [8] V. Ducháček, *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, ISBN: 978-80-7080-788-0.
- [9] R. Bareš, *Kompozitní materiály*. Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [10] J. Čápek, *Úvod do plazmových technologií*. Přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2022/2023).
- [11] J. Janovec, J. Cejp a J. Steidl, *Perspektivní materiály*. České vysoké učení technické v Praze, 2008, ISBN: 978-80-01-04167-3.
- [12] M. Chen, *A brief overview of bulk metallic glasses*. NPG Asia Mater 3, 2011. URL: <https://doi.org/10.1038/asiamat.2011.30>.

- [13] M. Apreutesei, P. Steyer, L. Joly-Pottuz, A. Billard, J. Qiao, S. Cardinal, F. Sanchette, J. Pelletier a C. Esnouf, *Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr-Cu thin film metallic glasses*. Thin Solid Films 561, 2014. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.177>.
- [14] J. Chu, J. Huang, J. Jang, Y. Wang a P. Liaw, *Thin Film Metallic Glasses: Preparations, Properties, and Applications*. JOM 62, 2010. URL: <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0053-3>.
- [15] H. Jia, F. Liu, Z. An, W. Li, G. Wang, J. P. Chu, J. S. Jang, Y. Gao a P. K. Liaw, *Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements*. Thin Solid Films 561, 2014.
- [16] M. Apreutesei, P. Steyer, A. Billard, L. Joly-Pottuz a C. Esnouf, *Zr-Cu thin film metallic glasses: An assessment of the thermal stability and phases' transformation mechanism*. Journal of Alloys a Compounds 619, 2015. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.253>.
- [17] J. J. Kruzic, *Bulk Metallic Glasses as Structural Materials: A Review*. Advanced Engineering Materials 18, 2016. URL: <https://doi.org/10.1002/adem.201600066>.
- [18] L. A. Davis, *Fracture Toughnesses of Metallic Glasses*. Metallurgical Transactions A 10, 1979. URL: <https://doi.org/10.1007/BF02817633>.
- [19] M. Kotrlová, *Magnetronově naprašovaná tenkovrstvá kovoá skla a jejich charakterizace*. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, 2016.
- [20] J. P. Chu, J. Jang, J. Huang, H. Chou, Y. Yang, Y. Wang, J. Lee, F. Liu, P. Liew, Y. Chen, C. Lee, C. Li a C. Rullyani, *Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications*. Thin Solid Films 520, 2012. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.092>.
- [21] M. Červená, *Thin-film alloys and non-oxide ceramics with amorphous or metastable crystalline structure*. Dizertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, 2021.
- [22] H. Ren, X. Liu a J. Ning, *Microstructure and Mechanical Properties of W-Zr Reactive Materials*. Materials Science a Engineering A 660, 2016. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.009>.

- [23] D. Horwat, M. Dehmas, E. Aubry, J. Zollinger a J. P. S. Migot, *Properties of nanocrystalline and nanocomposite W_xZr_{1-x} thin films deposited by co-sputtering*. Intermetallics 17, 2009. URL: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.11.020>.
- [24] J. Bhattarai, E. Akiyama, A. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami a K. Hashimoto, *Electrochemical and XPS studies of the corrosion behaviour of sputter-deposited amorphous W-Zr alloys in 6 and 12 M HCl solutions*. Corrosion Science 39, 1997. URL: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)83351-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)83351-3).
- [25] D. Horwart, E. Jimenez-Pique, J. Pierson, S. Migot, M. Dehmas a M. Anglada, *High hardness, low Young's modulus and low friction of nanocrystalline WZr_2 Laves phase and $Zr_{1-x}W_x$ thin films*. Journal of Physics a Chemistry of Solids 73, 2012. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpacs.2011.12.009>.
- [26] M. Červená, R. Čerstvý, T. Dvořák, J. Rezek a P. Zeman, *Metastable structures in magnetron sputtered W-Zr thin-film alloys*. Journal of Alloys a Compounds 888, 2021. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161558>.
- [27] M. Červená, J. Houška, R. Čerstvý a P. Zeman, *On thermal stability and oxidation behavior of metastable W-Zr thin-film alloys*. Journal of Alloys a Compounds 925, 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166599>.
- [28] P. Zeman, S. Haviar a M. Červená, *Self-formation of dual glassy-crystalline structure in magnetron sputtered W-Zr*. Vacuum 187, 2021. URL: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110099>.
- [29] P.J.Kelly a R. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum 56, 2000. URL: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [30] J. Gunnars a U. Wiklund, *Determination of growth-induced strain and thermoelastic properties of coatings by curvature measurements*. Materials Science a Engineering: A 336, 2002. URL: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01979-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01979-7).

- [31] M. Zecchino a T. Cunningham, *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers*. Veeco, 2004. URL: https://www.researchgate.net/profile/Mike-Zecchino/publication/265063353_Thin_Film_Stress_Measurement_Using_Dektak_Stylus_Profilers/links/5512cbf80cf268a4aaeb1158/Thin-Film-Stress-Measurement-Using-Dektak-Stylus-Profilers.pdf.
- [32] J. Skálová, R. Kovařík a V. Benedikt, *Základní zkoušky kovových materiálů*. Fakulta strojní, Západočeská univerzita v Plzni, 2005, ISBN: 978-80-7043-417-1.
- [33] C. Kittler, *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, 1985.
- [34] T. Dvořák, *Magnetronová depozice tenkovrstvých kovových slitin ze systémů W-Cu a W-Zr*. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, 2020.
- [35] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analyses*. Blackwall Publishing, 2008, ISBN: 978-1-4051-3171-1.
- [36] *Manuál k vysokoteplotní peci Clasic VAC 1800*.