

# Wykład

## Nowoczesne technologie w inżynierii powierzchni

*Bogusław Major*



*Institut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie*

# PROGRAM WYKŁADU „Inżynieria powierzchni”

- 1. Zakres dyscypliny naukowej „inżynieria powierzchni”**
- 2. Nowoczesne metody wytwarzania technologicznych warstw wierzchnich**
- 3. Jednostki ciśnienia,**
  - 3a. Próżnia**
- 4. Mechaniczne metody modyfikacji powierzchni**
- 5. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni CVD**
- 6. Krystalizacja powłok z fazy gazowej**
- 7. Plazma**
- 8. Fizyczne metody modyfikacji powierzchni PVD**
- 9. Oddziaływanie jonów i elektronów z powierzchnią ciała stałego**
- 10. Oddziaływanie wiązki laserowej z powierzchnia**
- 11. Wyładowanie magnetronowe w procesach plazmowych**
- 12. Modyfikacja powierzchni poprzez oddziaływanie jonów**
- 13. Modyfikacja powierzchni poprzez plazmową implantację jonów**
- 14. Modyfikacja powierzchni nisko-energetyczną i wysoko-prądową wiązką elektronów**

- 15. Laserowa modyfikacja powierzchni poprzez przetopienie**
- 16. Szybkie laserowe prototypowanie**
- 17. Osadzanie laserem impulsowym z wykorzystaniem ablacji laserowej**
- 18. Czyszczenie powierzchni z wykorzystaniem ablacji laserowej**
- 19. Modyfikacja powierzchni plazmą termiczną**
- 20. Odparowanie łukowe**
- 21. Metody diagnostyki powierzchni**
  - a. spektroskopowe metody analizy powierzchni**
  - b. diagnostyka strukturalna (AFM, SEM, TEM)**
  - c. naprężenia własne i metody ich pomiaru**
  - d. diagnostyka właściwości mikro-mechanicznych**
- 22. Twarde i supertwarde powłoki na bazie azotków, węglików, borków i nanokompozytów**
- 23. Powłoki na bariery termiczne**
- 24. Powłoki polimerowe uzyskiwane poprzez polimeryzację plazmową**
- 25. Kierunki rozwoju inżynierii powierzchni na świecie**

# ***„Nigdzie tak mało nie znaczy tak wiele jak warstwa wierzchnia dla jakości części wyrobów i systemów maszynowych”***

*Parafraza słynnego powiedzenia Winstona Churchilla z okresu II Wojny Światowej, wypowiedziana przez profesora Kaczmarka w 1995r.*

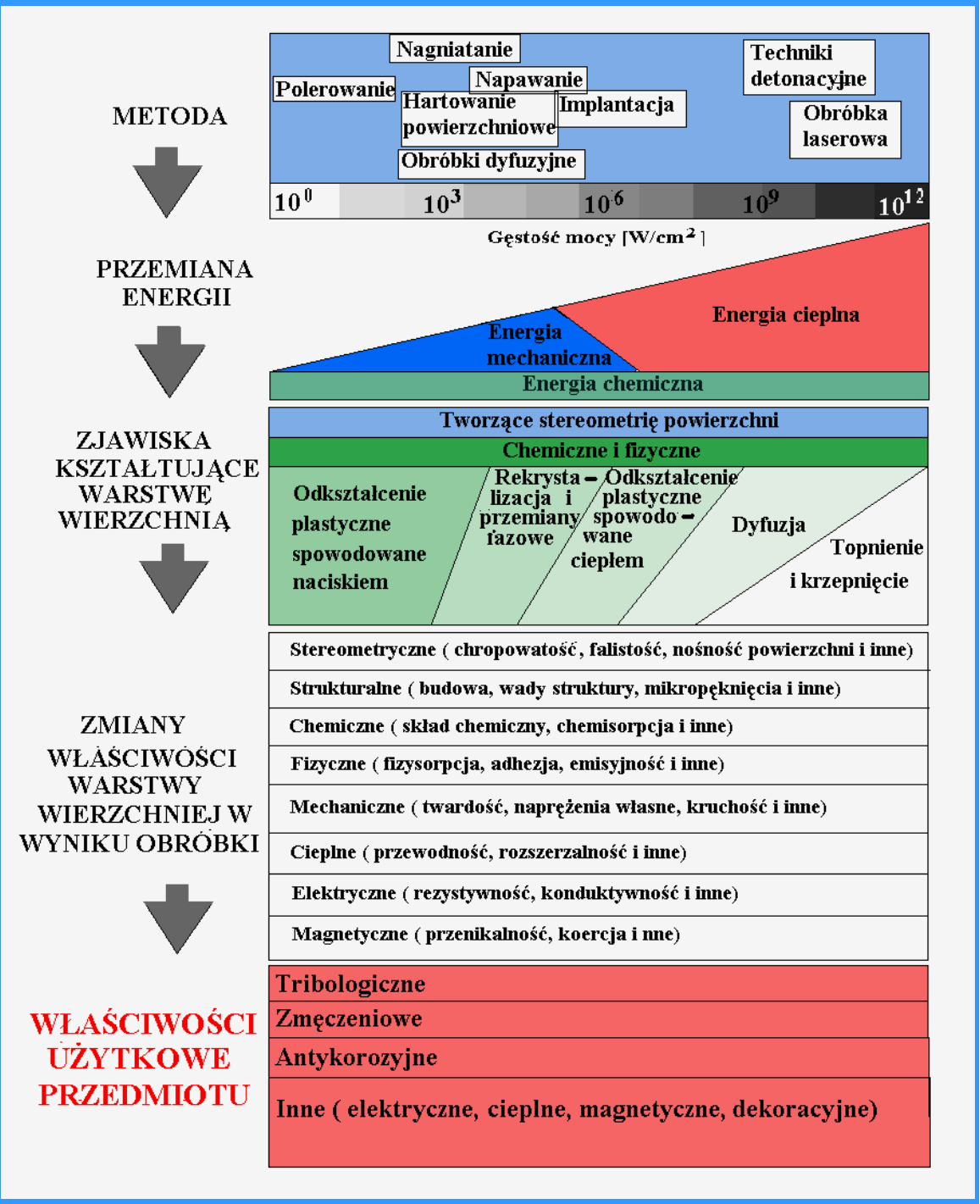
***„Zastosowanie tradycyjnych i innowacyjnych technologii otrzymywania warstw wierzchnich i powłok w celu wytworzenia materiału kompozytowego o właściwościach nieosiągalnych oddzielnie zarówno dla materiału podłoża jak i materiału warstwy powierzchniowej, to obecnie zasadniczy cel inżynierii powierzchni.”***

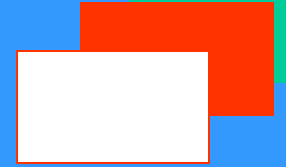


# 1. Zakres dyscypliny naukowej

## „inżynieria powierzchni”

Schemat wpływu procesu technologicznego kształtowania warstwy powierzchniowej na właściwości użytkowe przedmiotu





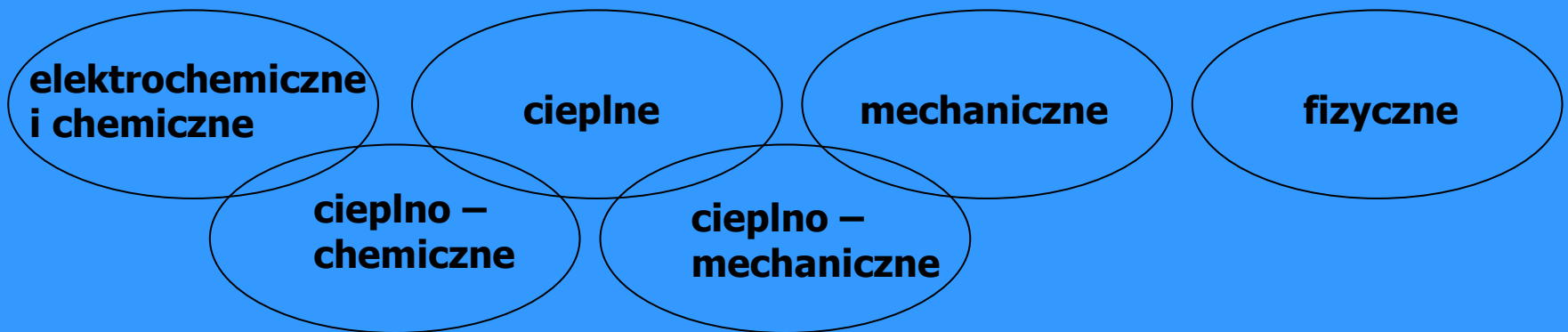
# Ogólne podstawy inżynierii powierzchni

**Powłoka-** warstwa materiału wytworzona w sposób naturalny lub sztuczny na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych

- 
- 
- Podział powłok ze względu na:
  - materiał
  - przeznaczenie
  - sposób wytwarzania

## 2. Nowoczesne metody wytwarzania technologicznych warstw wierzchnich

### Techniki wytwarzania warstw wierzchnich



# Nowoczesne techniki

- Techniki elektronowe
- Techniki laserowe
- Techniki implantacyjne
- Techniki jarzeniowe i techniki osadzania próżniowego metodami chemicznymi CVD
- Techniki osadzania próżniowego metodami fizycznymi PVD

CVD:

APCVD- atmospheric pressure CVD

LPCVD- low pressure CVD

MOCVD- metal organic CVD

PACVD- plasma assisted CVD

MWCVD- microwave CVD

PVD:

ARE- activated reactive evaporation

BARE- bias activated reactive evap.

TARE- thermoionic arc evaporation

HCD- hot hollow cathode discharge

ICB- ionized cluster beam deposition



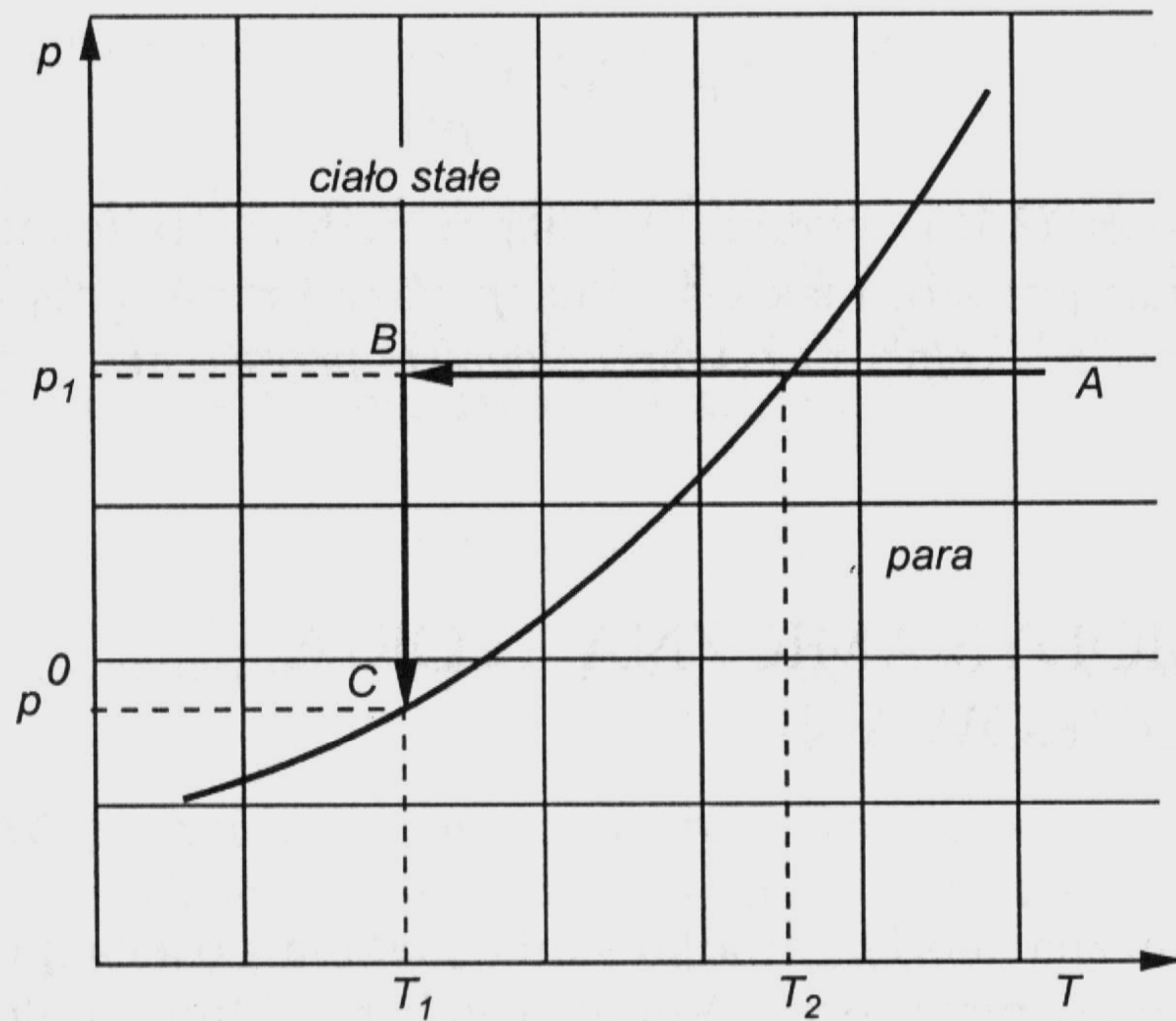


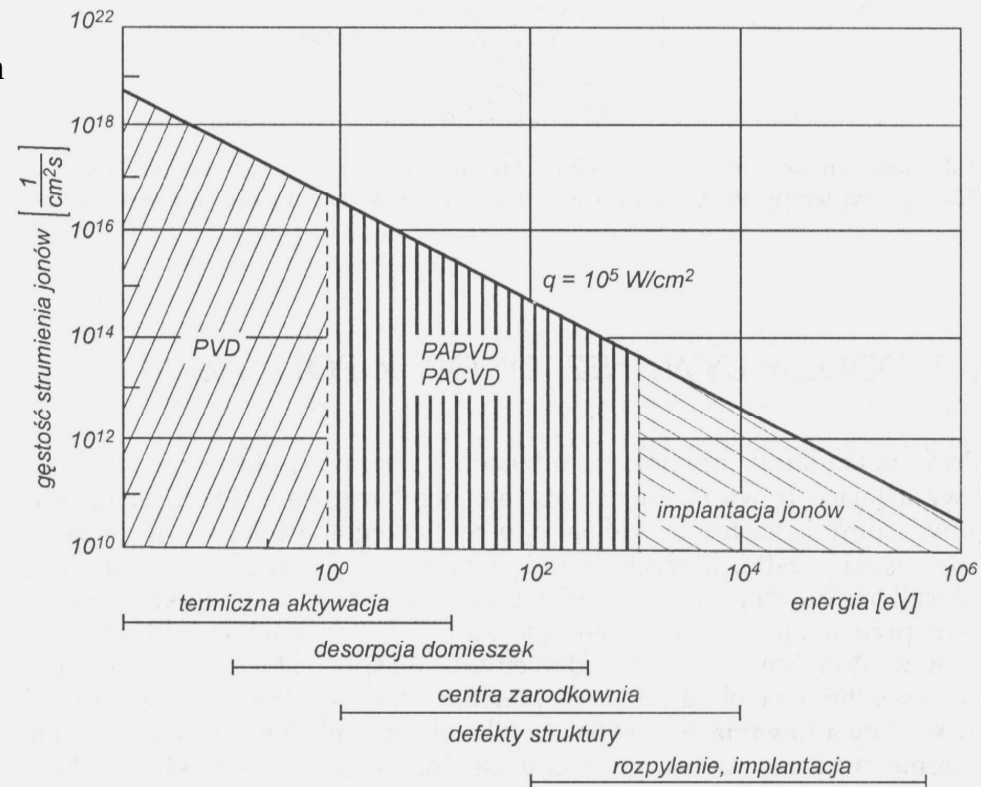
Diagram fazowy para–ciało stałe

Energia cząstek dla różnych metod nakładania powłok

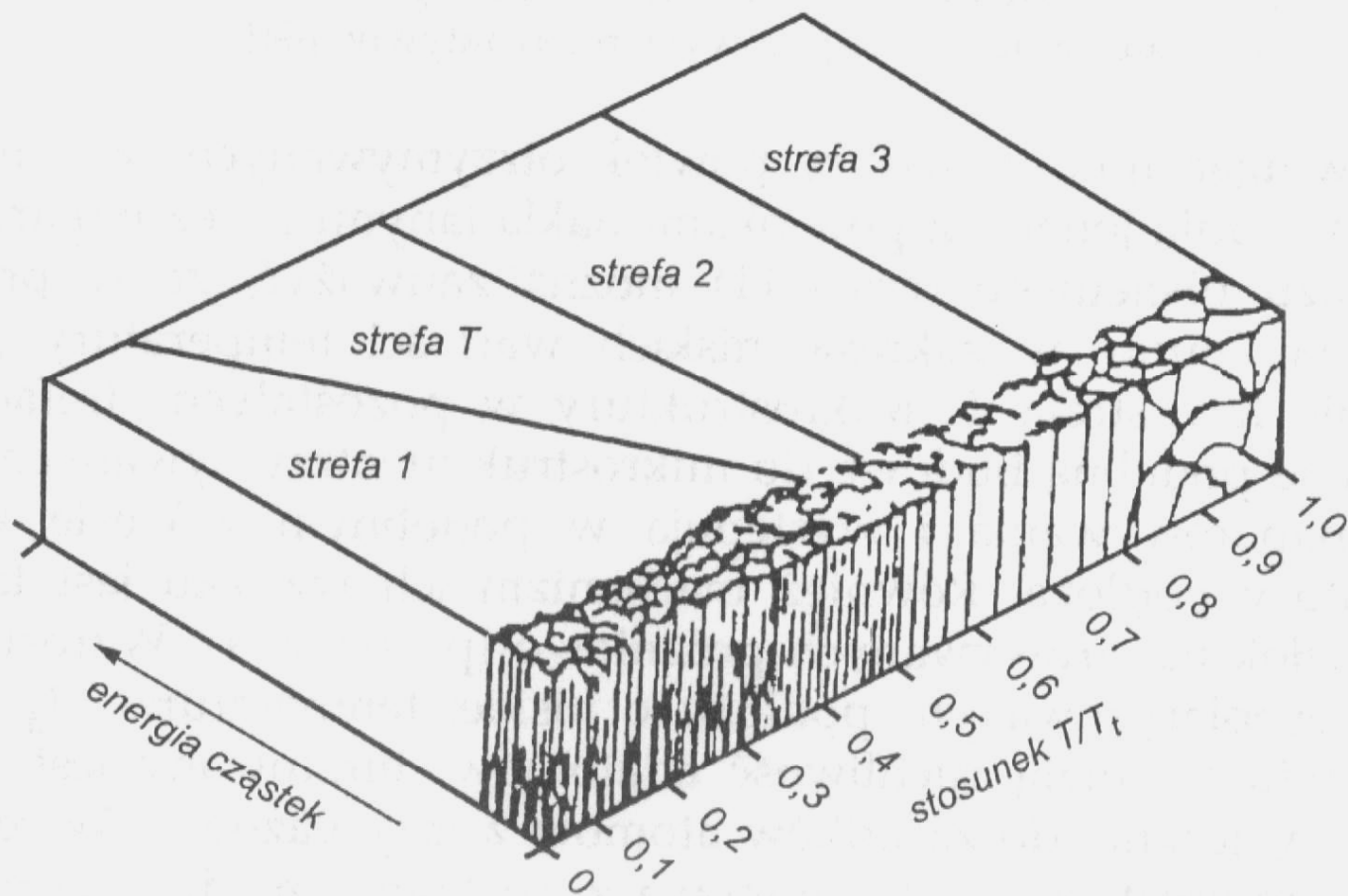
Metoda	Cząstki docierające do podłoża	Ciśnienie [Pa]	Średnia energia kinetyczna [eV]
Naparowywanie	Atomy, klaster	$< 10^{-5}$	0,2
ARE	Około 1% jony, atomy	$< 10^{-3}$	0,2
IP, TRIP	Około 30% jony, atomy	$10^{-2} - 10^{-1}$	0,2 - 50*
Arc Evaporation	Około 100% jony, klaster, krople	$10^{-5} - 1$	5 - 80*
Impulsowo-plazmowa	Około 100% jony, klaster, krople	$> 100$	około 100
Rozpylanie jonowe	Około 5% jony, atomy, klaster	$10^{-5} - 5$	5 - 20*

\* Energia cząstek zależna od ciśnienia i napięcia między anodą a katodą

ARE-Activated Reactive Evaporation  
 IP- Ion Plating  
 TRIP- Triode Reactive Ion Plating



Rysunek 8.3 Skutki bombardowania ciała stałego wywołane przez jony o różnej energii [54]



Wpływ energii cząstek i temperatury podłoża na mikrostrukturę powłoki [63]

### 3. Jednostki ciśnienia (Układ SI - Wikipedia)

$$\begin{aligned} 1 \text{ bar} &= 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \\ &= 1 \times 10^3 \text{ hPa} = 100 \text{ kPa} \end{aligned}$$

- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$
- $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$
- $1013,25 \text{ mbar} = 1013,25 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$  (ciśnienie normalne)

	<b>Pascal</b>	<b>Bar</b>	<b>Atmosfera techniczna</b>	<b>Atmosfera fizyczna</b>	<b>Torr</b>	<b>Funt /cal<sup>2</sup></b>
	<b>[Pa]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[at]</b>	<b>[atm]</b>	<b>[torr]</b>	<b>[psi]</b>
	1 N/m <sup>2</sup>	1 Mdyn/cm <sup>2</sup>	1 kp/cm <sup>2</sup>	p <sub>STP</sub>	1 mm <sub>Hg</sub>	1 lbf/in. <sup>2</sup>
<b>1 Pa</b>	1	1,0000x10 <sup>-5</sup>	1,0197x10 <sup>-5</sup>	9,8692x10 <sup>-6</sup>	7,5006x10 <sup>-3</sup>	1,4504x10 <sup>-4</sup>
<b>1 bar</b>	1,0000x10 <sup>5</sup>	1	1,0197x10 <sup>0</sup>	9,8692x10 <sup>-1</sup>	7,5006x10 <sup>2</sup>	1,4504x10 <sup>1</sup>
<b>1 at</b>	9,8067x10 <sup>4</sup>	9,8067x10 <sup>-1</sup>	1	9,6784x10 <sup>-1</sup>	7,3556x10 <sup>2</sup>	1,4223x10 <sup>1</sup>
<b>1atm</b>	1,0133x10 <sup>5</sup>	1,0133x10 <sup>0</sup>	1,0332x10 <sup>0</sup>	1	7,6000x10 <sup>2</sup>	1,4696x10 <sup>1</sup>
<b>1torr</b>	1,3332x10 <sup>2</sup>	1,3332x10 <sup>-3</sup>	1,3595x10 <sup>-3</sup>	1,3158x10 <sup>-3</sup>	1	1,9328x10 <sup>-2</sup>
<b>1 psi</b>	6,8948x10 <sup>3</sup>	6,8948x10 <sup>-2</sup>	7,0307x10 <sup>-2</sup>	6,8046x10 <sup>-2</sup>	5,1715x10 <sup>1</sup>	1

## 3a. Próznia

Tablica 2.1

Zakresy ciśnienia pracy oraz szybkość pompowania dla różnych typów pomp (wartości orientacyjne) [1]

Rodzaj pompy	Ciśnienie [Pa]	Szybkość pompowania [l/s]
Obrotowe olejowe 1-stopniowe	$10^5 - 10^0$	1 – 100
Obrotowe olejowe 2-stopniowe	$10^5 - 10^{-1}$	1 – 100
Bezsmarowe Rootsa	$10^3 - 10^{-3}$	50 – 2000
Molekularne	$10^{-2} - 10^{-5}$	1 – 10
Turbomolekularne	$10^0 - 10^{-8}$	5 – 5000
Dyfuzyjne z chłodzeniem wodnym	$10^0 - 10^{-5}$	5 – 100000
Dyfuzyjne z wymrażaniem	$10^{-1} - 10^{-8}$	3 – 60000
Jonowo-sublimacyjne	$10^{-4} - 10^{-10}$	$\leq 100000$

## 4. Mechaniczne metody modyfikacji powierzchni

Wykorzystuje się nacisk narzędzia lub energię kinetyczną narzędzia lub cząstek w celu umocnienia na zimno warstwy wierzchniej metalu czy stopu metalu lub otrzymania powłoki na zimnym metalu podłoża.

- ◆ Nagniatanie
- ◆ Kulowanie
- ◆ Nanoszenie detonacyjne
- ◆ Platerowanie

# Nagniatanie

Odształcenie plastyczne materiału w obrębie warstwy wierzchniej przez oddziaływanie na powierzchnię obrabianego elementu narzędziem o odpowiednich krzywiznach, które może się toczyć bez poślizgu, ślizgać lub zderzać się z powierzchnią elementu.

Przeprowadza się na obrabiarkach skrawających za pomocą odpowiedniego oprzyrządowania jak również z wykorzystaniem specjalnych obrabiarek do nagniatania.

**Nagniatanie statyczne** – siła oddziaływania elementu narzędzia jest stała lub wolnozmienna.

**Nagniatanie dynamiczne** – gdy podczas obróbki zachodzą zderzenia elementów roboczych z powierzchnią obrabianą i charakterystyka impulsu siły w pojedynczym zderzeniu zależy od energii zderzenia i własności materiału obrabianego.



## Nagniatanie statyczne

- **toczne**: kulkowanie, krążkowanie, rolkowanie (zwykłe i oscylacyjne)

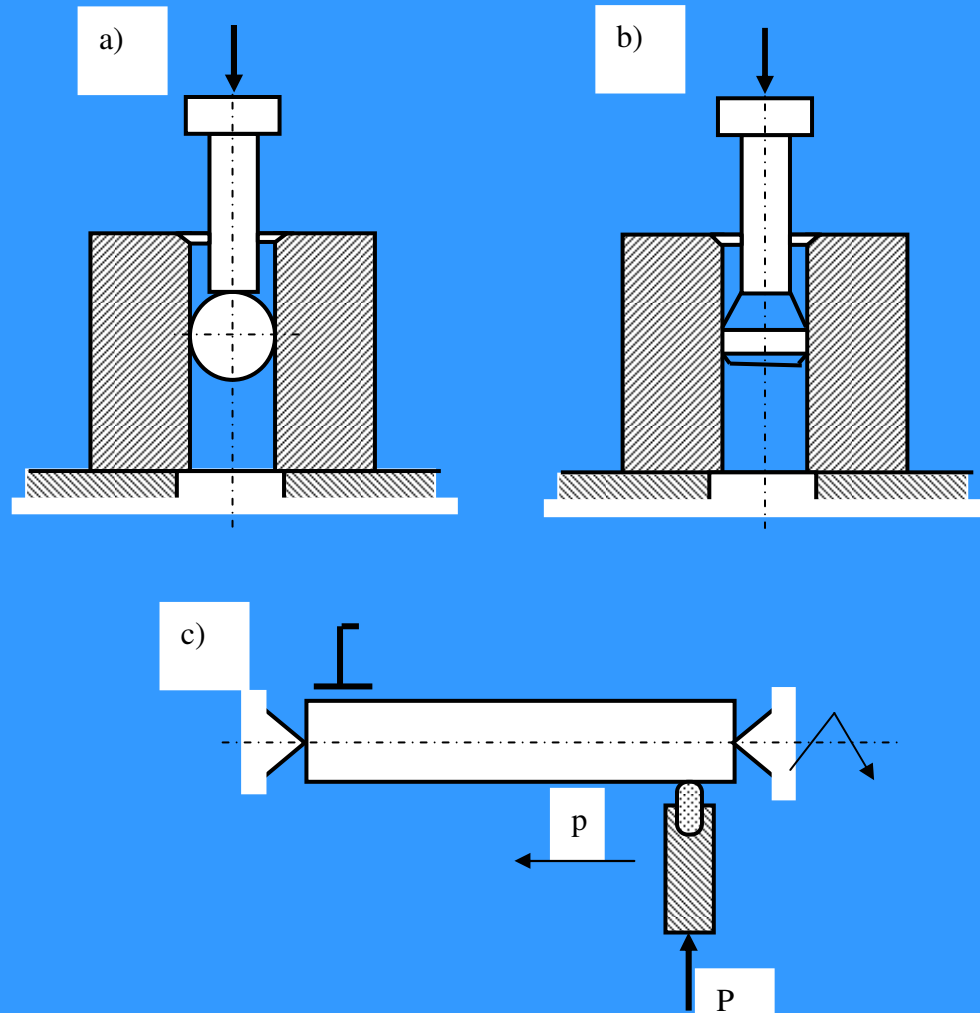
Grubość warstwy: do kilku mm



Typy narzędzi do nagniatania kulowego, rolkowego i krążkowego

## Nagniatanie statyczne

- ślizgowe: przeciąganie (przepychanie) kulki lub trzpienia, wygładzanie ślizgowe

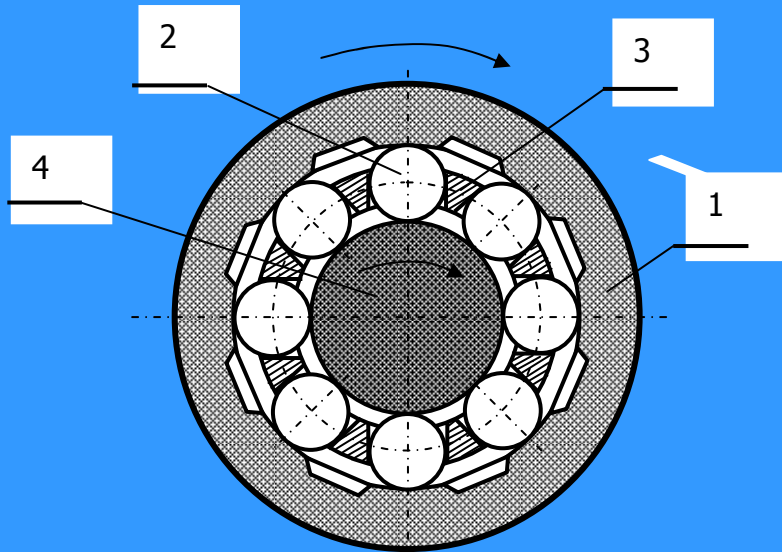


Schemat nagniatania statycznego – ślizgowego

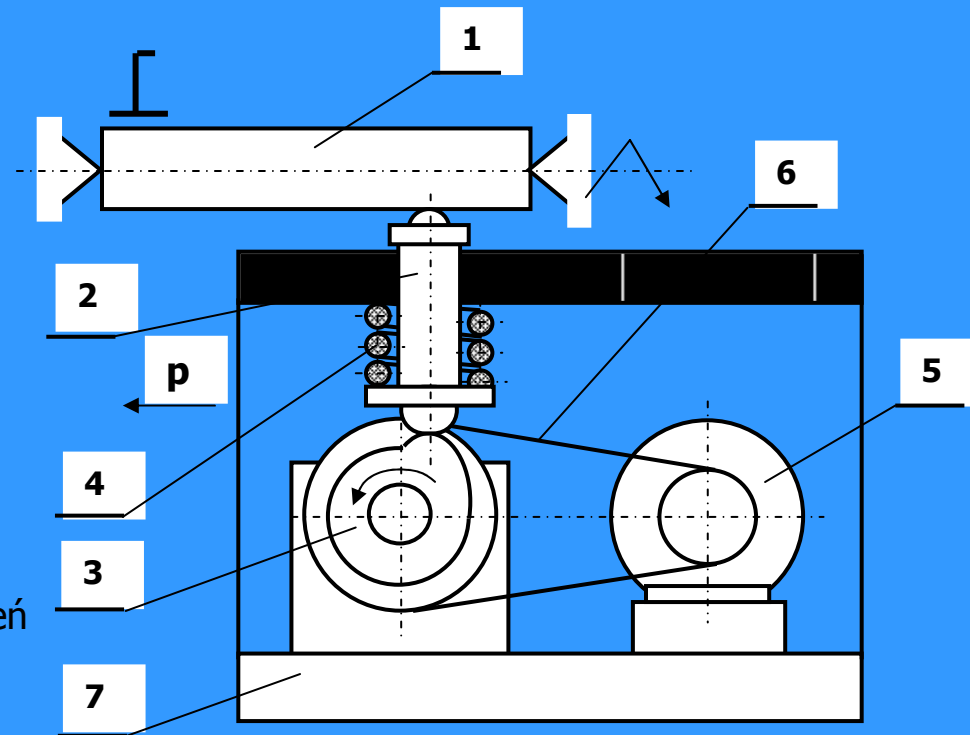
**a)** przepychanie kulki, **b)** przepychanie trzpienia, **c)** wygładzanie ślizgowe narzędziem z końcówką z węglików

## Nagniatanie dynamiczne

- skoncentrowane: krążkowanie, kulcowanie, rolkowanie odśrodkowe i impulsowe oraz młotkowanie



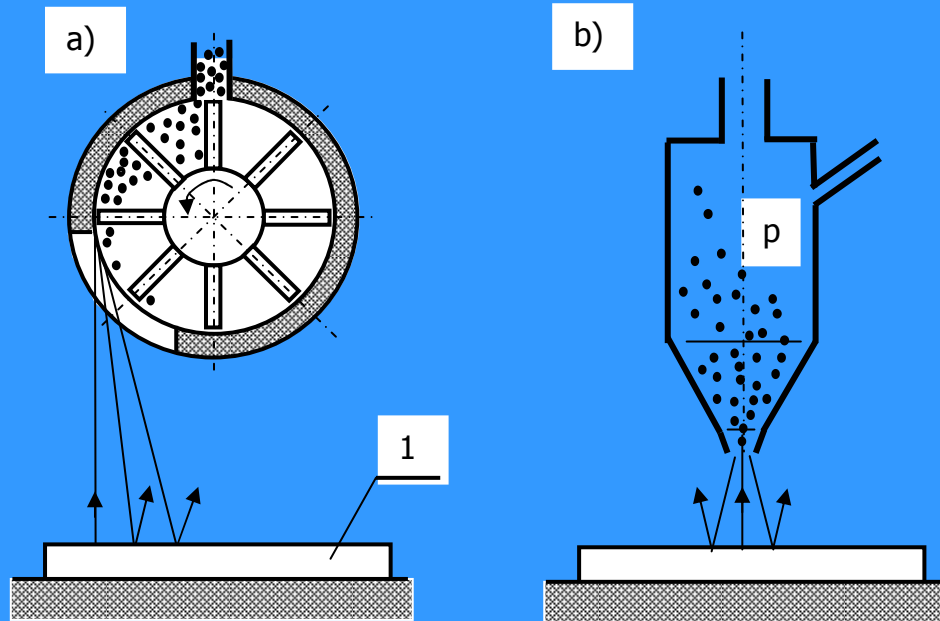
Schemat rolkowania impulsowego: 1 - przedmiot obrabiany, 2 - element nagniatający (rolka), 3 - pierścień prowadzący, 4 - wirujący pierścień z występami



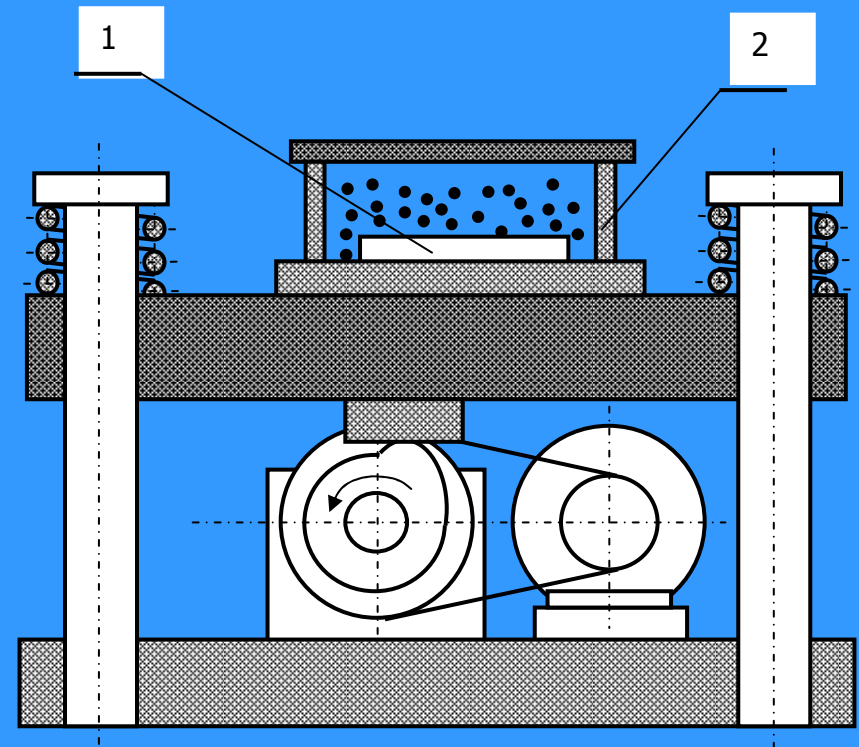
Schemat młotkowania: 1 - przedmiot obrabiany, 2 - bijak, 3 - krzywka, 4 - sprężyna, 5 - silnik elektryczny, 6 - przekładnia pasowa, 7 - korpus przyrządu mocowany na suporcie obrabiarki, **p** - posuw

## Nagniatanie dynamiczne

- rozproszone - kulkowanie strumieniowe i wibracyjne



Kulkowanie strumieniowe: wyrzucanie kulek za pomocą  
a) wyrzutnika wirnikowego lub b) z dyszy sprężonym  
powietrzem



Schemat kulkowania wibracyjnego: przedmiot  
obrabiwany (1) jest umieszczony  
w pojemniku zamkniętym (2) wypełnionym  
kulkami i ustawionym na wibratorze  
mechanicznym

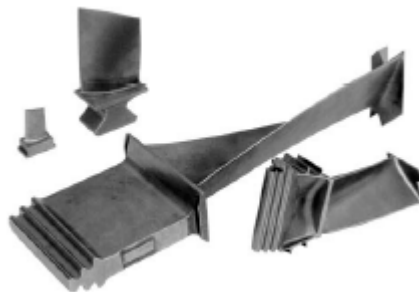
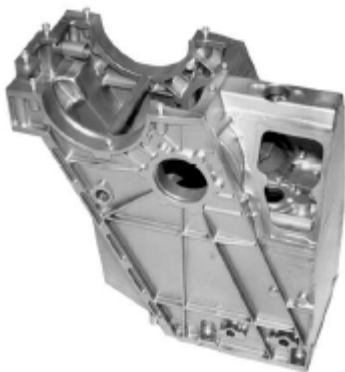
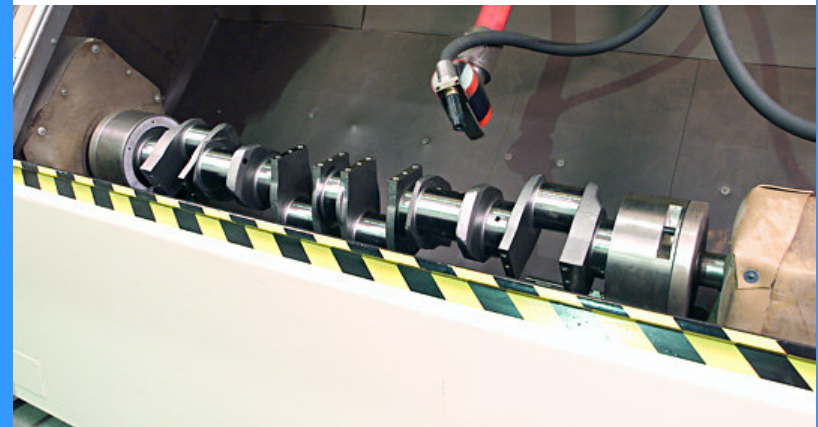
# Kulowanie

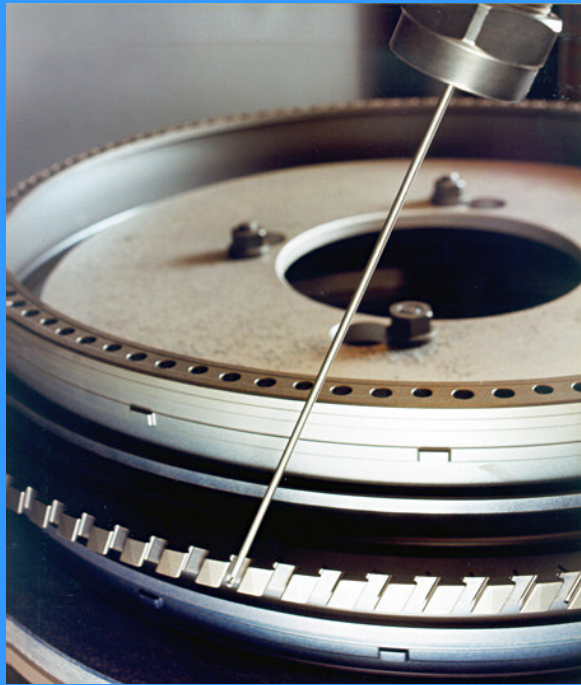
- Działanie na obrabiany element strumieniem okrągłego śrutu stalowego, ceramicznego lub kulek szklanych
- Wysokowydajne wirniki rzutowe miotają śrut z prędkością wylotową wynoszącą ok. 80m/s
- Strugi śrutu posiadają bardzo dużą jednorodność, decydującą o bardzo równomiernej obróbce na całych powierzchniach elementów
- Uderzenia śrutu w powierzchnię obrabianego elementu powodują wytworzenie odkształcenia plastycznego o głębokości od kilku setnych milimetra do ok. 1,5mm
- Wielkość odkształcenia zależy od intensywności kulowania oraz od twardości obrabianego przedmiotu

# Kulowanie

## Zastosowanie

- duże koła zębate
- osie i wały
- łopatki turbin
- sprężyny talerzowe
- sprężyny śrubowe
- sprężyny płaskie
- stabilizatory
- wały korbowe
- korbowody
- części samolotów





# Platerowanie

Pokrycie metalu podłoża innym metalem lub stopem przez wytworzenie nacisku ma materiał pokrywający w podwyższonej temperaturze.

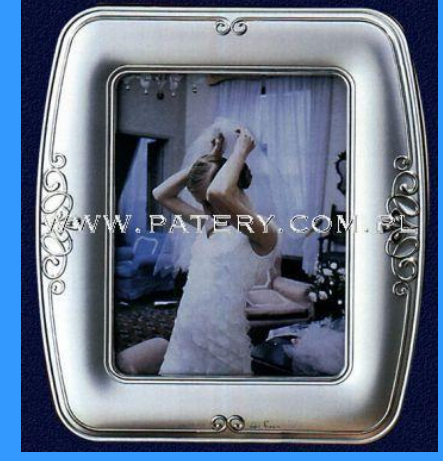
Powłokowe materiały platerujące: Al i stopy, Cu i stopy, Mo i stopy, stale chromowe, chromowo-niklowe, metale szlachetne, stopy Monela i inne.

**CEL:** Zwiększenie odporności na korozję atmosferyczną i gazową w wysokich temp. i w środowisku agresywnym chemicznie

Grubość warstwy: od kilku  $\mu\text{m}$  do kilku mm



# Platerowanie - zastosowanie



# Obróbka plastyczna – umocnienie zgniotem

Walcowanie – materiał kształtowany plastycznie między obracającymi się walcami

Kucie - materiał kształtowany plastycznie przez uderzenie młota lub nacisk statyczny prasy (wyciskanie, ciągnięcie, tłoczenie)

CEL: Ukształtowanie lub podzielenie materiału obrabianego, zmiana właściwości fizykochemicznych, struktury i gładkości powierzchni lub wytworzenie naprężeń własnych

**Obróbka skrawaniem** - wykorzystuje się nacisk narzędzia (ostrza) w celu usunięcia pewnej części materiału i uzyskania finalnego kształtu; nowoczesne narzędzia skrawające; obrabiarki sterowane numerycznie

# Natryskiwanie detonacyjne

Energia kinetyczna cząstek w postaci proszków metali (ceramiki) nadawana w wyniku detonacji gazu przy nieznacznym nagrzeniu powierzchni

CEL: Uzyskanie powłoki o innych niż podłoże metalowe właściwościach

Proszki stosowane do natryskiwania:

- proszki metali i ich stopów
- proszki związków chemicznych – tlenki, węgliki, borki
- proszki metalowo-ceramiczne
- proszki ceramiczne

Grubość warstwy: 0,3-0,4mm (nawet do 1mm)

## **5. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni CVD**

**POWŁOKI CVD AKTYWOWANE  
TERMICZNIE I WSPOMAGANE PLAZMĄ**

**Metody CVD** (*Chemical Vapour Deposition*) obejmują procesy, w których substraty do nakładania powłoki transportowane są w postaci lotnych związków chemicznych do podłoża, na którym zachodzi reakcja chemiczna z utworzeniem powłoki.

### **Podział metod CVD:**

#### ✓ **nie wspomagane:**

- **APCVD** (*Atmospheric Pressure CVD*)
- **LPCVD** (*Low Pressure CVD*)

#### ✓ **wspomagane poprzez:**

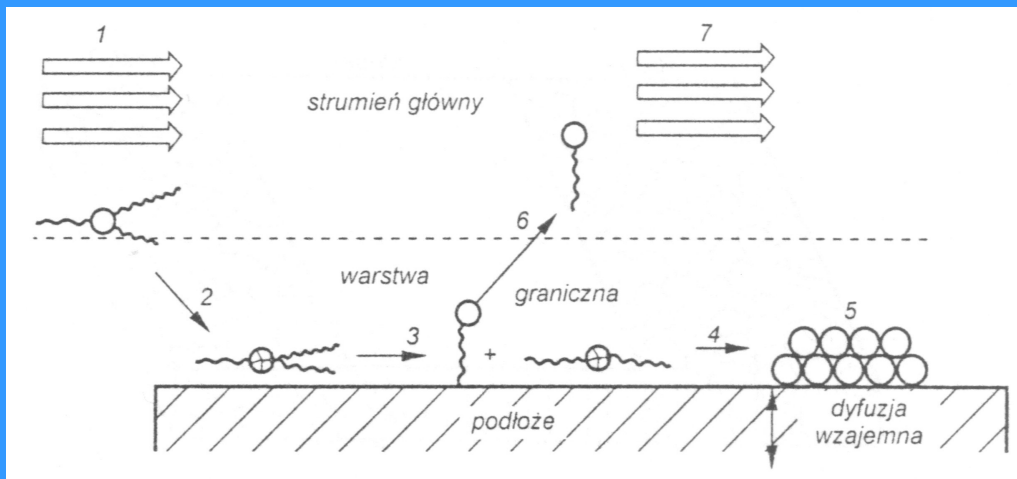
- dobór odpowiednich atmosfer gazowych i zastosowanie związków metaloorganicznych **MOCVD** (*Metall-Organic CVD*)
- wprowadzenie techniki laserowej **Laser CVD**
- aktywację elektryczną środowiska gazowego za pomocą wyładowania jarzeniowego **PACVD** (*Plasma Assisted CVD*)

# Metody CVD nie wspomagane

## Zastosowanie:

- o przemysł elektroniczny: otrzymywanie półprzewodnikowych struktur z krzemu, germanu, związków półprzewodnikowych oraz warstw dielektrycznych
- o pokrywanie narzędzi skrawających powłokami z trudno topliwych i twardych materiałów.

## Zjawiska zachodzące podczas osadzania powłok



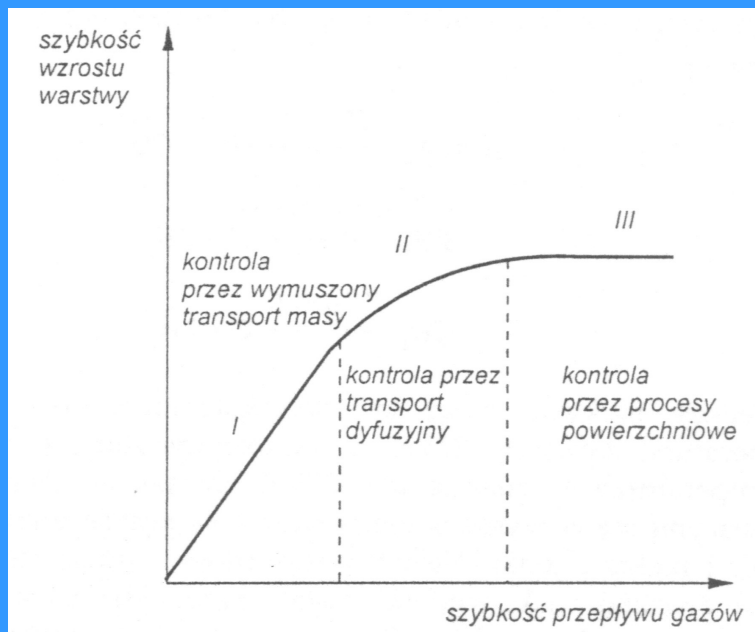
1. Transport gazowych reagentów do strefy granicznej
2. Transport gazowych reagentów przez warstwę graniczną do powierzchni podłoża
3. Homogeniczne reakcje w fazie gazowej
4. Adsorpcja reagentów na powierzchni podłoża
5. Heterogeniczne reakcje chemiczne

6. Zarodkowanie i wzrost powłoki
7. Desorpcja zbędnych produktów reakcji chemicznych
8. Transport gazowych produktów reakcji chemicznych na zewnątrz warstwy granicznej
9. Transport gazowych produktów reakcji chemicznych z powierzchni podłoża do fazy gazy objętościowej

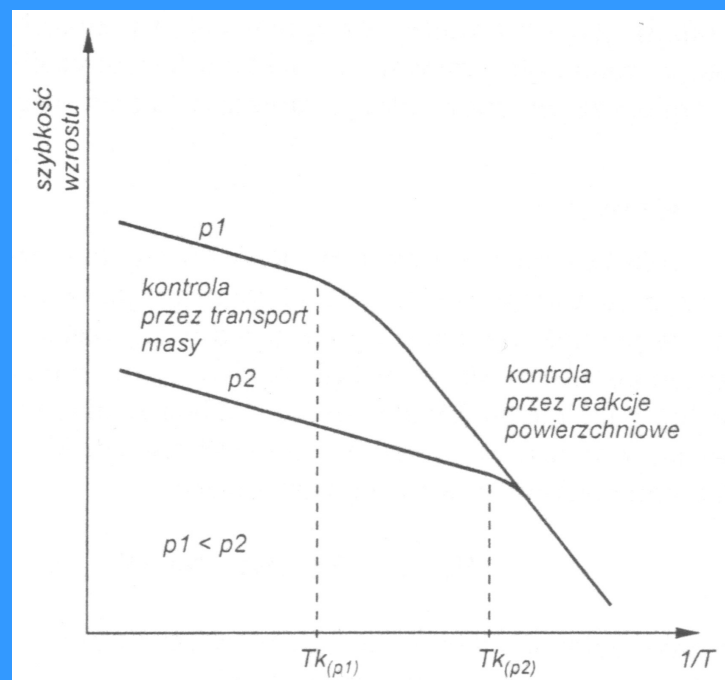
## Metody CVD nie wspomagane

### Szybkość wzrostu powłoki w zależności od:

- zmiany szybkości przepływu reagentów



- zmiany temperatury dla różnych wartości ciśnienia w reaktorze



## Metody CVD nie wspomagane

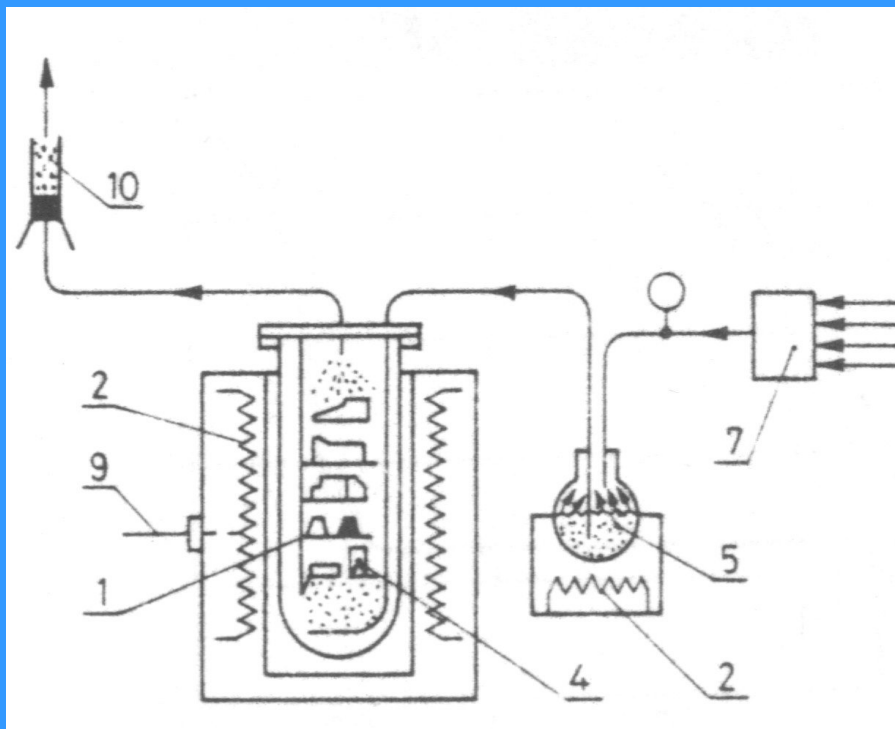
### Reakcje chemiczne w procesach CVD:

- ❖ *reakcje rozkładu wysoko* (powyżej 873K) i *niskotemperaturowe* (293-873K), w których substratami mogą być zarówno związki nieorganiczne (chlorki metali, niektóre jodki, wodoroki metali) jak i związki organiczne (karbonylki metali i związki metaloorganiczne),
- ❖ *reakcje redukcji* halogenków wodorem lub metalem,
- ❖ *reakcje transportu* zachodzące w trzech etapach:
  1. przejście materiału źródła w lotny związek chemiczny,
  2. transport lotnego związku ze źródła do podłoża,
  3. rozkład lotnego związku z utworzeniem powłoki.



## Metody CVD nie wspomagane

### Schemat urządzenia do realizacji procesu CVD



1. komora robocza
2. oporowe elementy grzejne
4. wsad
5. dozownik
7. układ dozujący gazy z mieszalnikiem
9. miernik temperatury
10. filtr gazu

## Metody PACVD

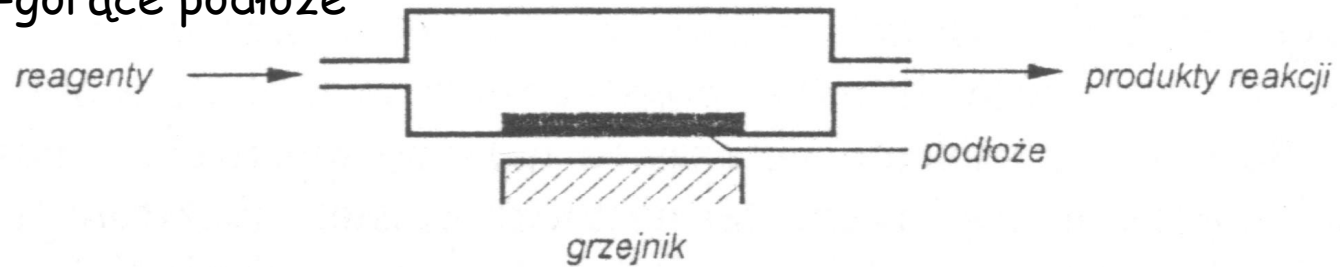
### Zastosowanie:

- otrzymywanie powłok z diamentu i regularnego azotku boru stosowanych w technologii elektronicznej jako: powłoki dielektryczne, ogniwa fotoelektryczne oraz jako materiały na narzędzia skrawające,
- nanoszenie twardych powłok antyściernych na narzędzia skrawające i części maszyn (procesy z wyładowaniem jarzeniowym DC),
- w przemyśle elektronicznym: otrzymywanie kondensatorów, warstw maskujących w litografii, warstw półprzewodnikowych i dielektrycznych (procesy z wyładowaniem jarzeniowym RF i mikrofalowym).

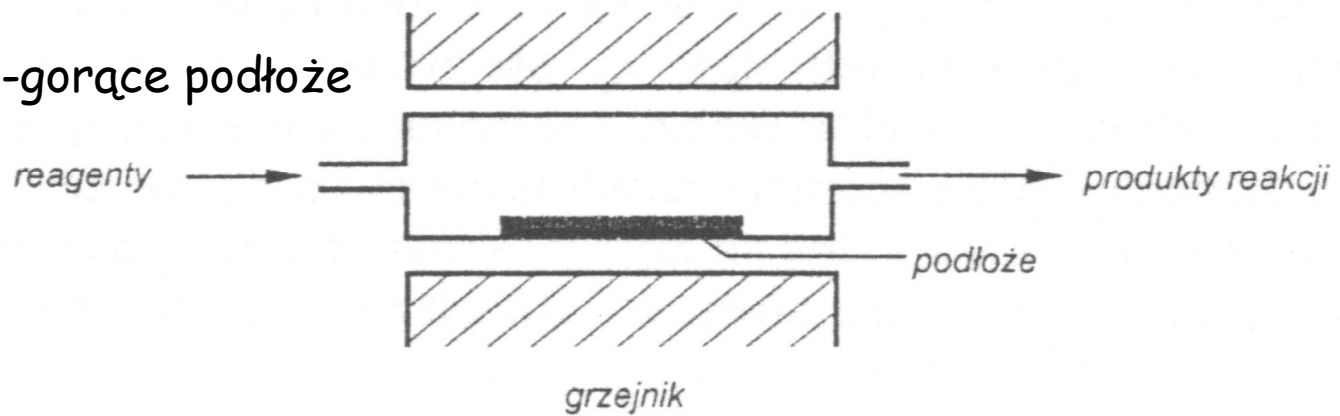
# Metody CVD nie wspomagane

## Schematy układów reakcyjnych procesu CVD:

zimny gaz-gorące podłoże



gorący gaz-gorące podłoże



## Metody PACVD

*W procesach PACVD dla wzbudzenia plazmy stosuje się wyładowanie jarzeniowe:*

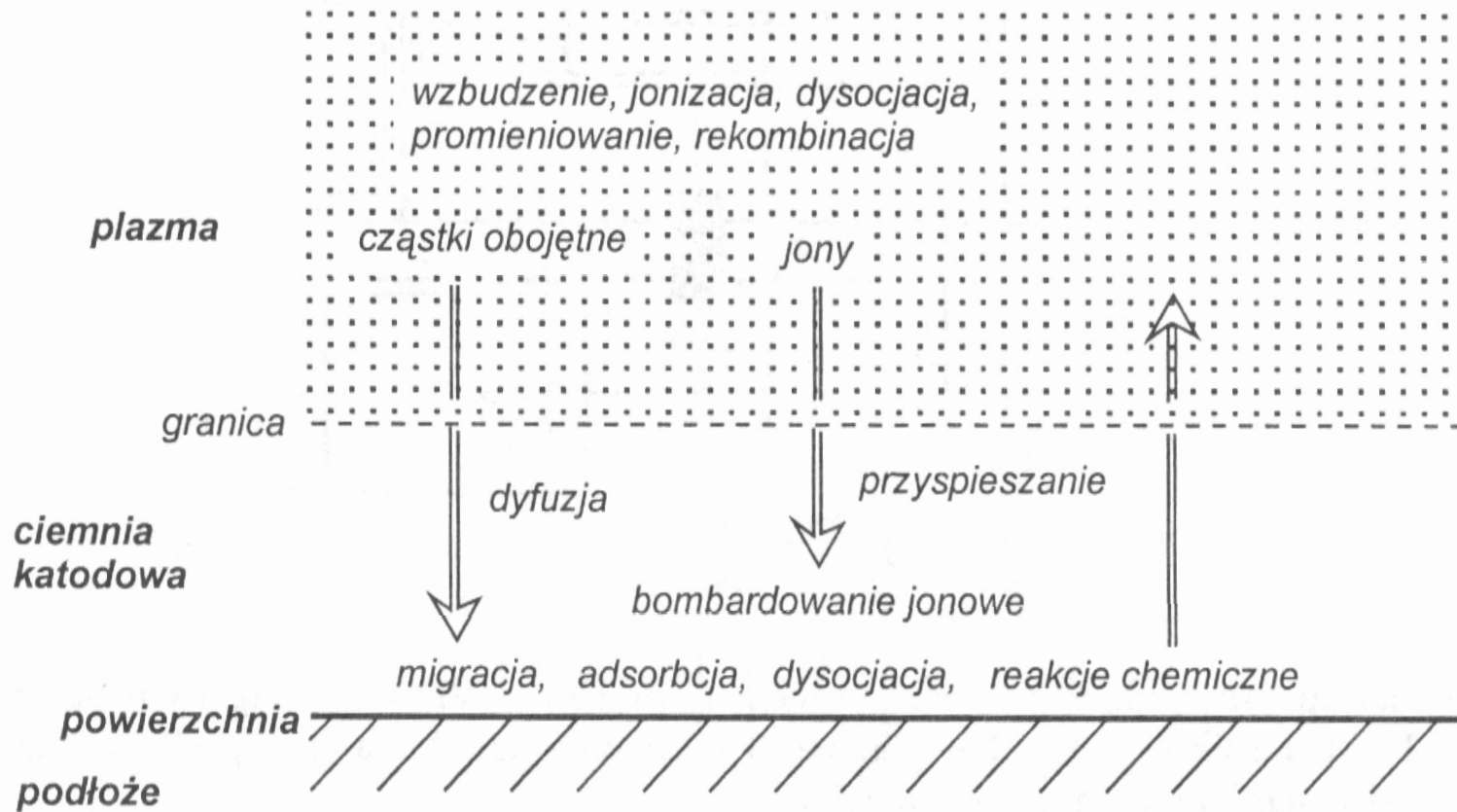
- *prądu stałego DC (Direct Current)*, powstające przy przepływie prądu w gazie między dwoma elektrodami (katodą i anodą) pod obniżonym ciśnieniem w zakresie  $0.1 - 10^3$  Pa. Napięcie podtrzymujące wyładowanie jarzeniowe zależy od rodzaju gazu, materiału elektrod i ciśnienia. Typowe napięcie jest rzędu kilkuset wolt a prąd wyładowania rzędu setek miliamperów;
- *o częstotliwości radiowej RF (Radio Frequency)* i zależy ono od rodzaju gazu, jego ciśnienia, częstotliwości pola elektrycznego oraz od rozmiarów komory wyładowania. Energia ze źródła zasilania może być doprowadzona przy użyciu elektrod umieszczonych na zewnątrz komory lub wewnątrz;
- *mikrofalowe* nie wymaga żadnych elektrod do wzbudzenia plazmy ponieważ proces też następuje absorpcji energii mikrofalowej, która jest koncentrowana i lokalizowana w określonej objętości gazu. Źródłem energii promieniowania mikrofalowego są tzw. magnetrony mikrofalowe lub klistrony (2.45GHz). Energia wyładowania mikrofalowego od źródła do reaktora doprowadzona jest falowodem w postaci promieniowania elektromagnetycznego.

## Metody PACVD

### Zastosowanie:

- otrzymywanie powłok z diamentu i regularnego azotku boru stosowanych w technologii elektronicznej jako: powłoki dielektryczne, ogniwa fotoelektryczne oraz jako materiały na narzędzia skrawające,
- nanoszenie twardych powłok antyściernych na narzędzia skrawające i części maszyn ( procesy z wyładowaniem jarzeniowym DC),
- w przemyśle elektronicznym: otrzymywanie kondensatorów, warstw maskujących w litografii, warstw półprzewodnikowych i dielektrycznych (procesy z wyładowaniem jarzeniowym RF i mikrofalowym).

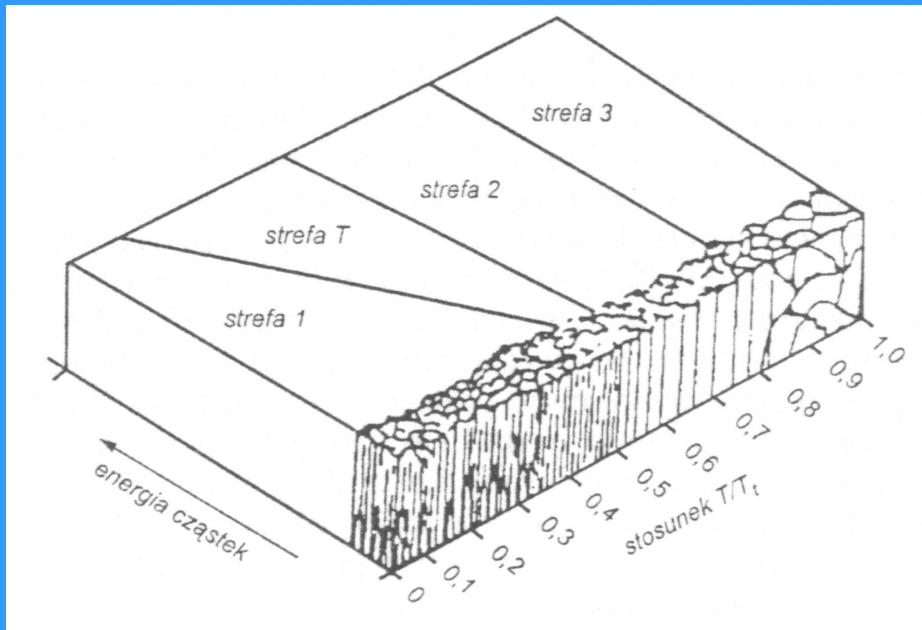
## Metody PACVD



Schemat obrazujący reakcje w procesie CVD wspomaganym plazmą

# Metody PACVD

## Mikrostruktura powłok osadzanych z udziałem plazmy



**Strefa 1** - mikrostruktura porowata, zbudowana ze słupkowych krystalitów, między którymi występują pustki

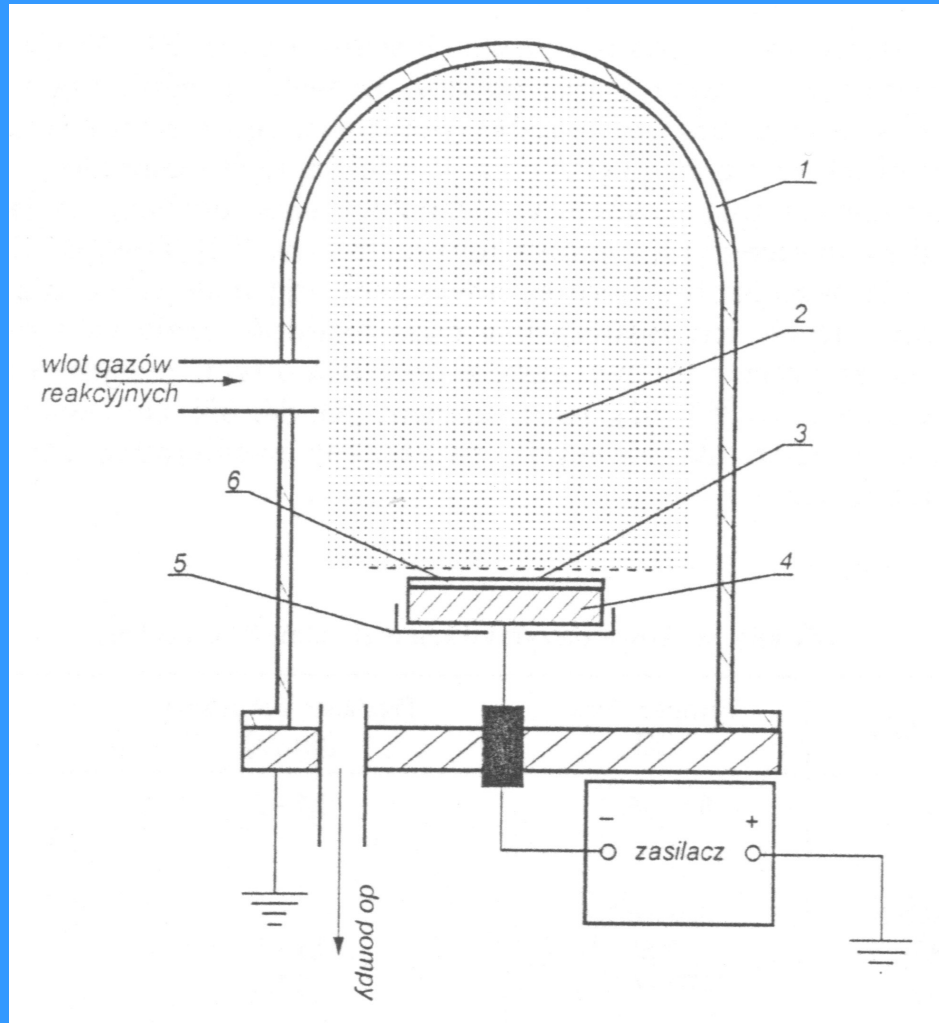
**Strefa T** - ultradrobnoziarnista zorientowana mikrostruktura włóknista

**Strefa 2** - mikrostruktura o ziarnach kolumnowych

**Strefa 3** - mikrostruktura z ziarnami różnoosiowymi

## Metody PACVD

### Schemat aparatury do nanoszenia powłok w procesie CVD wspomaganym plazmą DC

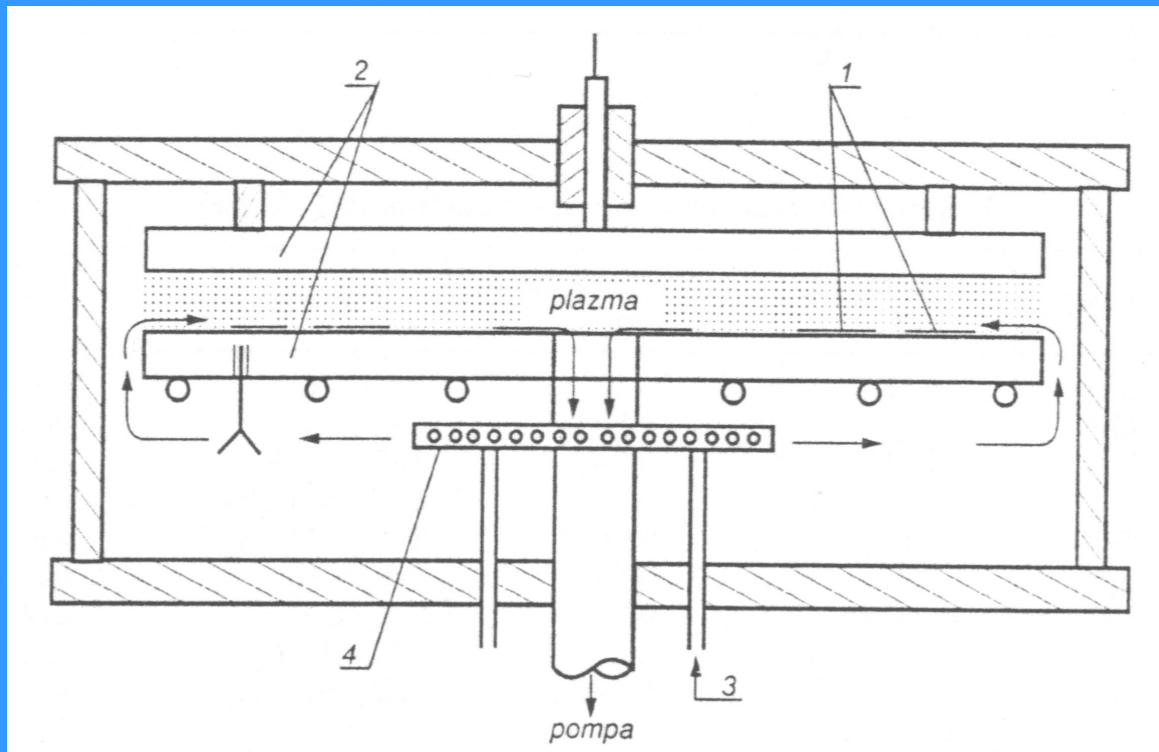


1. zbiornik ( anoda)
2. plazma
3. ciemnia katodowa
4. podłoże (katoda)
5. uziemiony ekran
6. powłoka



## Metody PACVD

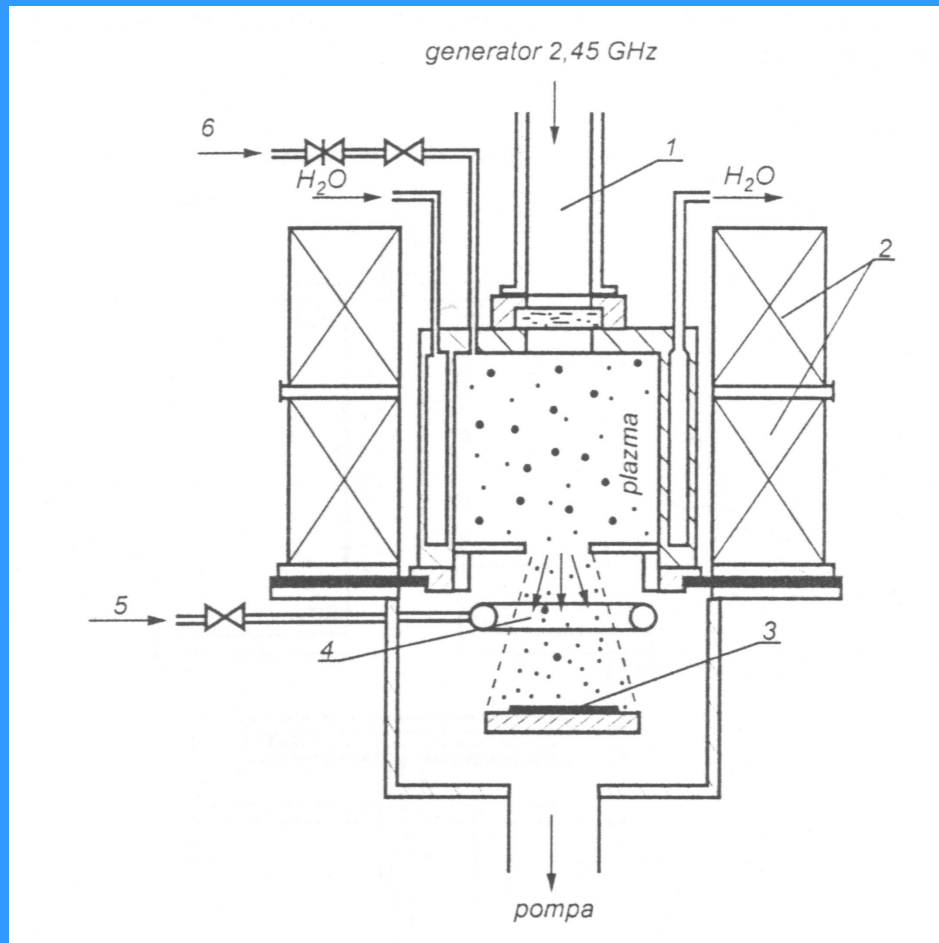
*Schemat aparatury do nanoszenia powłok w procesie CVD wspomaganym plazmą RF wzbudzoną między płaskimi elektrodami*



1. podłoże
2. elektrody wyładowcze
3. wlot gazu reakcyjnego
4. dysza rozprowadzająca gaz

## Metody PACVD

### Schemat aparatury do nanoszenia powłok w procesie CVD wspomaganym plazmą mikrofalową



1. falowód
2. elektromagnesy
3. podłoże
4. strumień plazmy
5. gazy reakcyjne
6. gaz plazmotwórczy

## *Porównanie metod CVD*

*na przykładzie wytwarzania warstw azotku tytanu*

<i>Nazwa metody</i>	<i>APCVD</i>	<i>LPCVD</i>	<i>PACVD</i>
<i>Sposób nagrzewania przedmiotów</i>	Grzanie oporowe komory roboczej	Grzanie oporowe	Grzanie w warunkach wyładowania jarzeniowego
<i>Ciśnienie w komorze roboczej</i>	atmosferyczne	10 - 500 hPa	3- 13 hPa
<i>Temperatura procesu</i>	1170 - 1220 K	1150 K	770 -820 K
<i>Czas procesu</i>	długi	długi	krótki

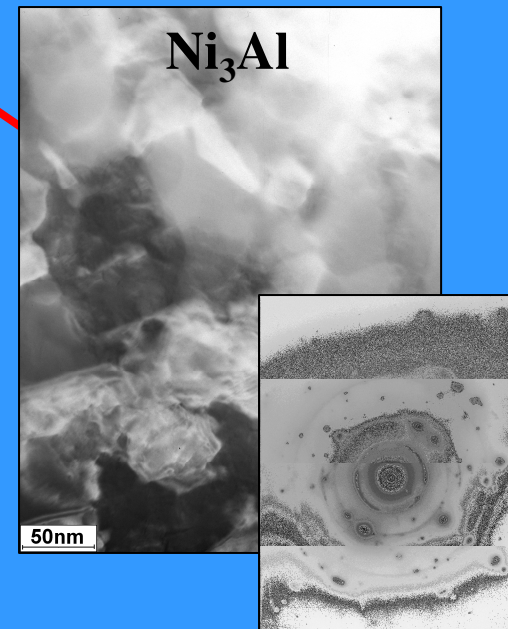
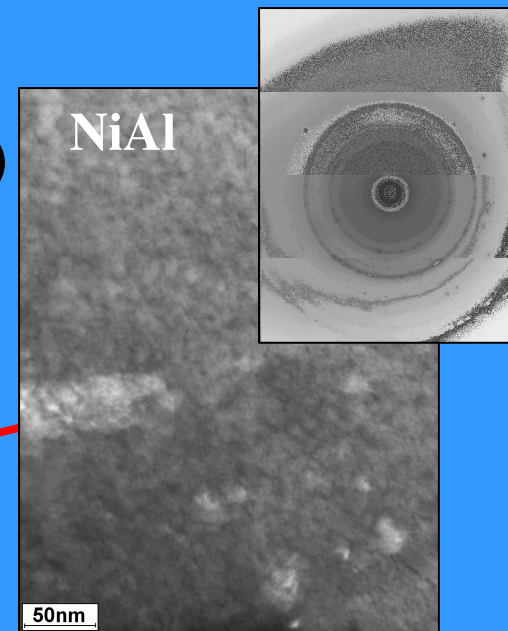
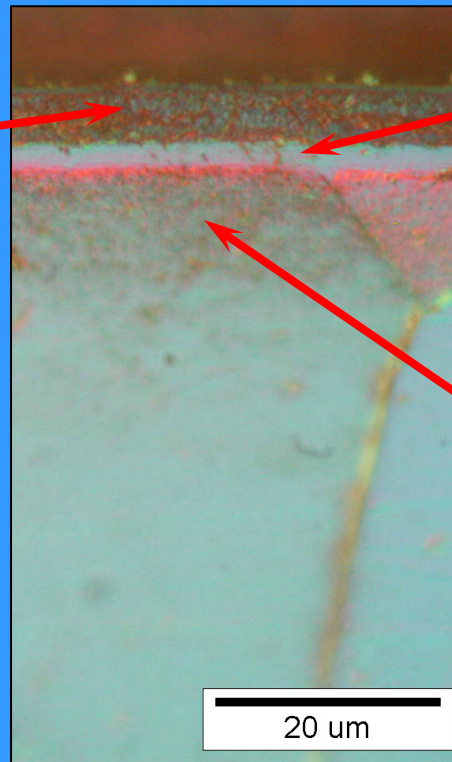
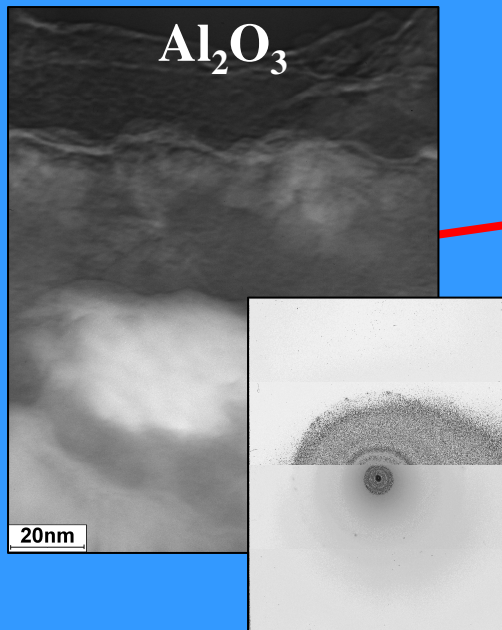
*Dwustopniowe obróbki tzw. duplex, hybrydowe lub po prostu łączone polegają na kolejnym zastosowaniu dwóch (lub więcej - multipleksowe) technologii inżynierii powierzchni w celu wytworzenia kompozytowej warstwy powierzchniowej o właściwościach nieosiągalnych przez zastosowanie tylko jednej ze znanych technologii obróbek powierzchniowych.*

## Przykłady warstw powierzchniowych wytwarzanych metodami CVD z atmosfer zawierających związki organiczne

<b>Składnik atmosfery gazowej</b>	<b>Temperatura procesu [°C]</b>	<b>Rodzaj warstwy (metoda)</b>
<b>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH</b>	<b>400÷600</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PACVD)</b>
<b>Zr(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>+O<sub>2</sub></b>	<b>500÷580</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> (LPCVD)</b>
<b>Dimetylogliksym niklu</b>	<b>300÷690</b>	<b>Ni (PACVD)</b>
<b>Diacetyloacetonian miedzi Cu(acac)<sub>2</sub></b>	<b>225÷300</b>	<b>Cu (PhCVD)</b>
<b>Mo<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub></b>	<b>375÷500</b>	<b>MoC (PACVD)</b>
<b>Dicyklopentadienyłwanad V(Cp)<sub>2</sub></b>	<b>500</b>	<b>VC (PACVD)</b>
<b>1,2 dimetylosilan H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-Si(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub></b>	<b>1000</b>	<b>SiC (RFCVD)</b>
<b>Ti(N(CH<sub>3</sub>))<sub>4</sub></b>	<b>300÷500</b>	<b>TiN (PACVD)</b>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+H<sub>2</sub> , CH<sub>4</sub></b>	<b>800</b>	<b>NCD (RFCVD)</b>

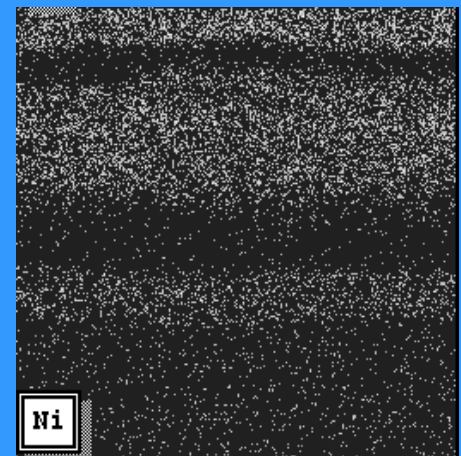
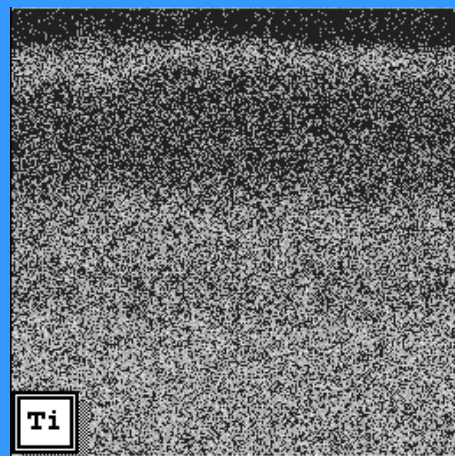
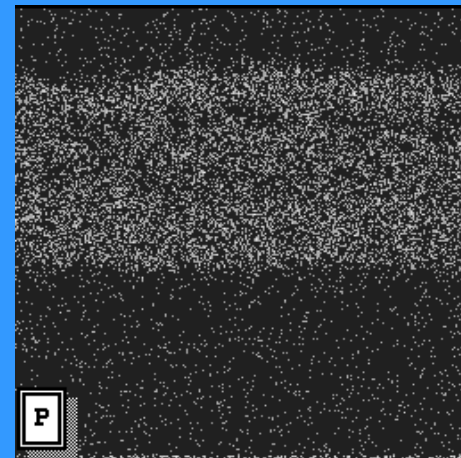
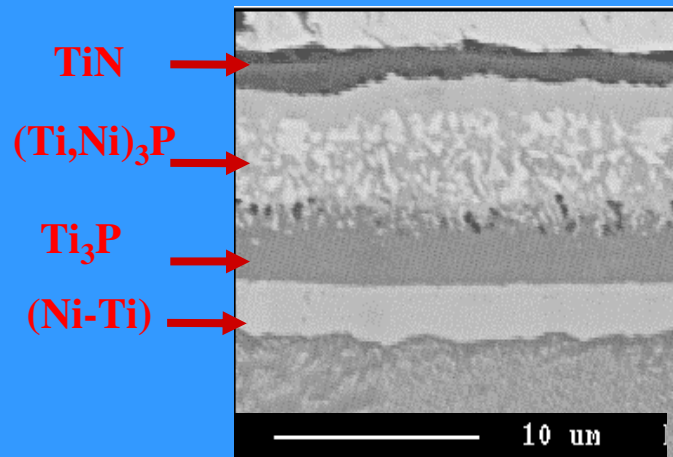
# Metoda PACVD

(atmosfera reaktywna:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2$ )



Metalografia oraz obrazy TEM  
warstwy kompozytowej  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$

Struktura i rozkład niklu, tytanu i fosforu w kompozytowej warstwie  
typu  $\text{TiN} + (\text{Ti,Ni})_3\text{P} + \text{Ti}_3\text{P} + (\text{Ni-Ti})$   
wytworzonej na stopie tytanu Ti1Al1Mn.



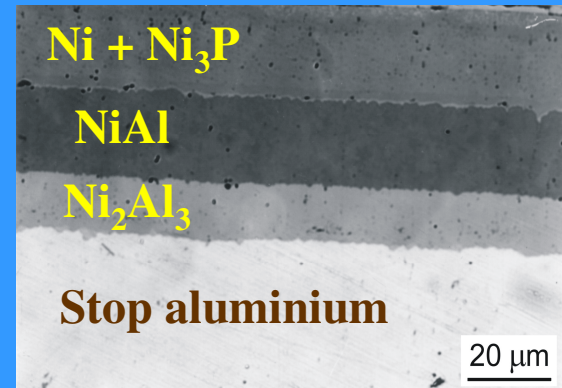
# Warstwy kompozytowe otrzymane na stopach aluminium

Chemiczne,  
bezprądowe osadzanie  
powłok Ni(P)

Obróbka  
jarzeniowa

Stop  
aluminium

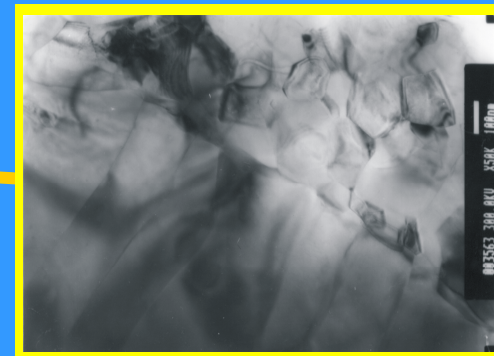
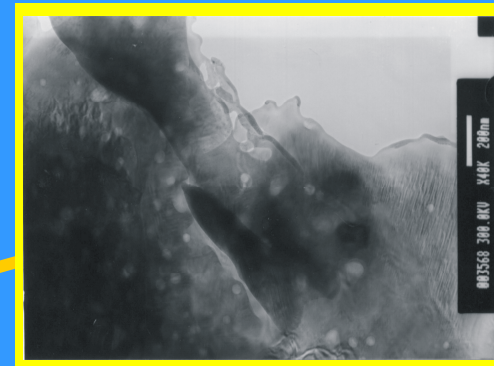
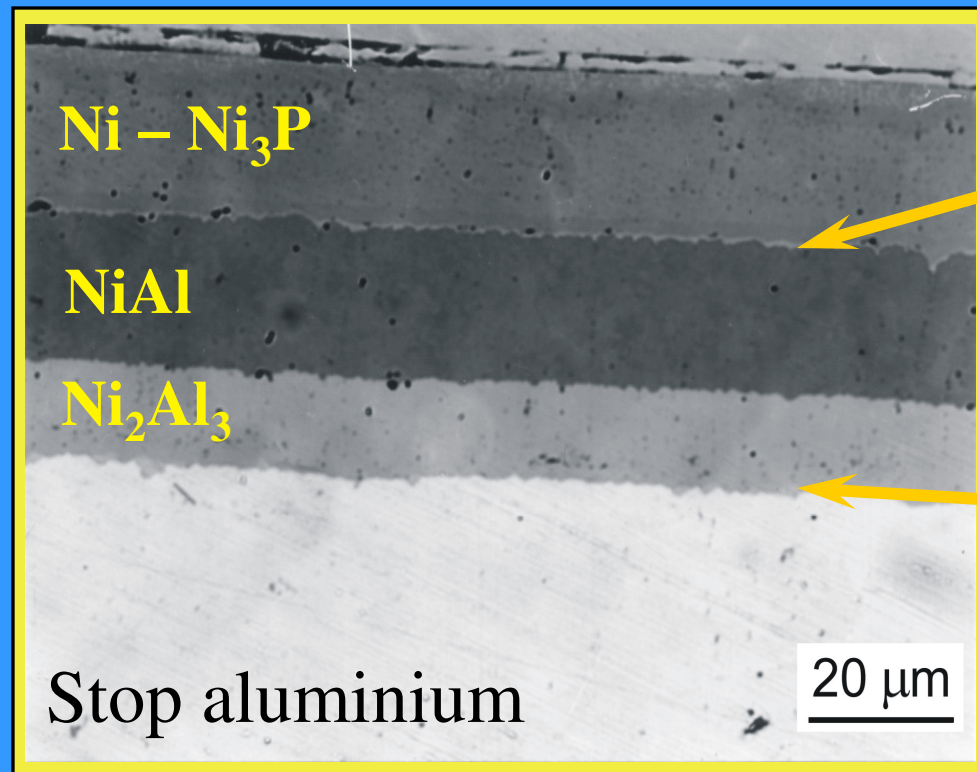
Powłoka Ni(P)  
Stop  
aluminium





# Mikrostruktura

TEM



## 6. Krystalizacja powłok z fazy gazowej

**Przesycenie** = stosunek ciśnienia gazu w plazmie do ciśnienia równowagowego  $\rightarrow p/p_0$

**Energia swobodna Gibbsa** = entalpia swobodna = potencjał termodynamiczny  $\rightarrow$  funkcja stanu układu  $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$

**Adsorpcja** = proces w którym cząstki jednej fazy gromadzą się na powierzchni drugiej fazy, powierzchni granicy faz. Nie występuje penetracja składników poprzez tę granicę (wtedy absorpcja).

- **Fizyisorpcja**  $\rightarrow$  siły van der Waalsa  $\rightarrow$  odwracalna
- **Chemisorpcja**  $\rightarrow$  wiązania atomowe, spolaryzowane, jonowe  $\rightarrow$  reakcja chemiczna  $\rightarrow$  często nieodwracalna

**Desorpcja**  $\rightarrow$  proces odwrotny do adsorpcji

## Pojęcia podstawowe

**Adsorpcja** = proces w którym cząstki jednej fazy gromadzą się na powierzchni drugiej fazy, powierzchni granicy faz. Nie występuje penetracja składników poprzez tę granicę (wtedy absorpcja).

Istnieniu na powierzchni adsorbentu niezrównoważonych sił powoduje nadmiar energii swobodnej w stosunku do fazy objętościowej.

Adsorpcja → **obniżenie energii powierzchniowej**

**Fizysorpcja** → siły van der Waalsa → odwracalna

**Chemisorpcja** → wiązania atomowe, spolaryzowane, jonowe → reakcja chemiczna → często nieodwracalna

**Desorpcja** → proces odwrotny do adsorpcji

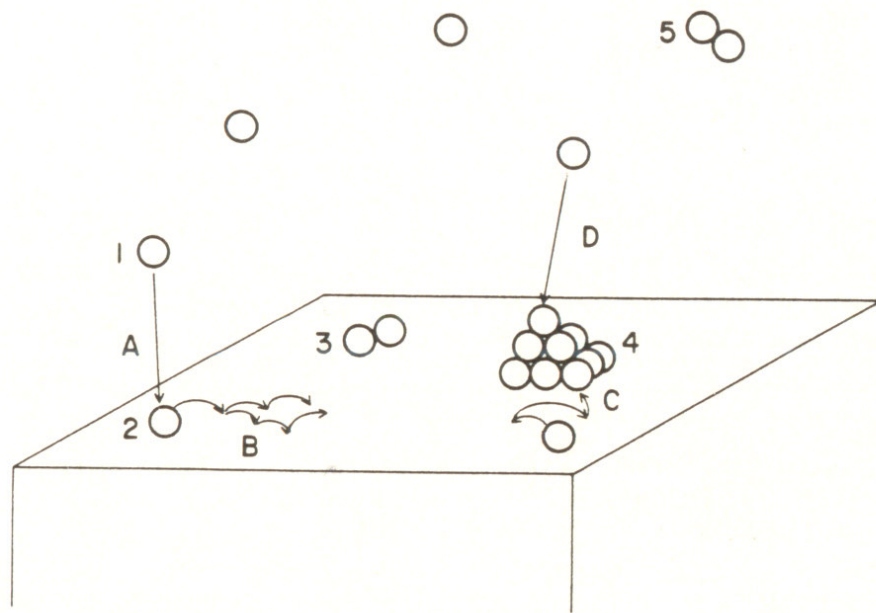
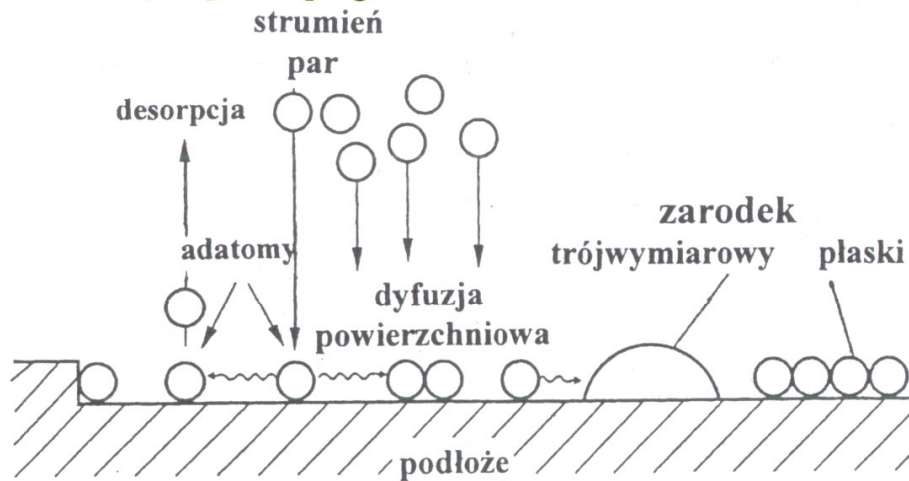


FIG. 1. Schematic illustration of interaction of vapor and substrate showing (1) monomer in vapor, (2) monomer adsorbed, (3) dimer adsorbed, (4) embryo, and (5) dimer in vapor, and the processes of (A) adsorption, (B) surface diffusion, (C) growth of embryo by surface diffusion addition, and (D) growth of embryo by vapor impingement.

**Odbicie**  
**Adsorpcja**  
**Dyfuzja**  
**Desorpcja**



Rys. IV.2. Elementarne zjawiska w początkowym okresie wzrostu powłoki z fazy gazowej [Chrisey, Hubler, 1994].

## Etapy wzrostu powłoki

I. Nukleacja = **zarodkowanie** → z barierą energetyczną lub bez

II. Stopniowy **wzrost** zarodków i tworzenie ciągłej powłoki

**Zarodkowanie aktywowane cieplnie (dyfuzyjne)**

- **Zarodkowanie jednorodne**
- **Zarodkowanie niejednorodne**

## TERMODYNAMICZNA = KAPILARNA TEORIA ZARODKOWANIA

- na powierzchni podłoża tworzą się skupiska atomów → klastery, agregaty, zarodki
- przebieg tworzenia zarodka rozpatruje się określając zmiany  $G$
- ujęcie makroskopowe → klaster traktowany jest jako kontinuum fazy

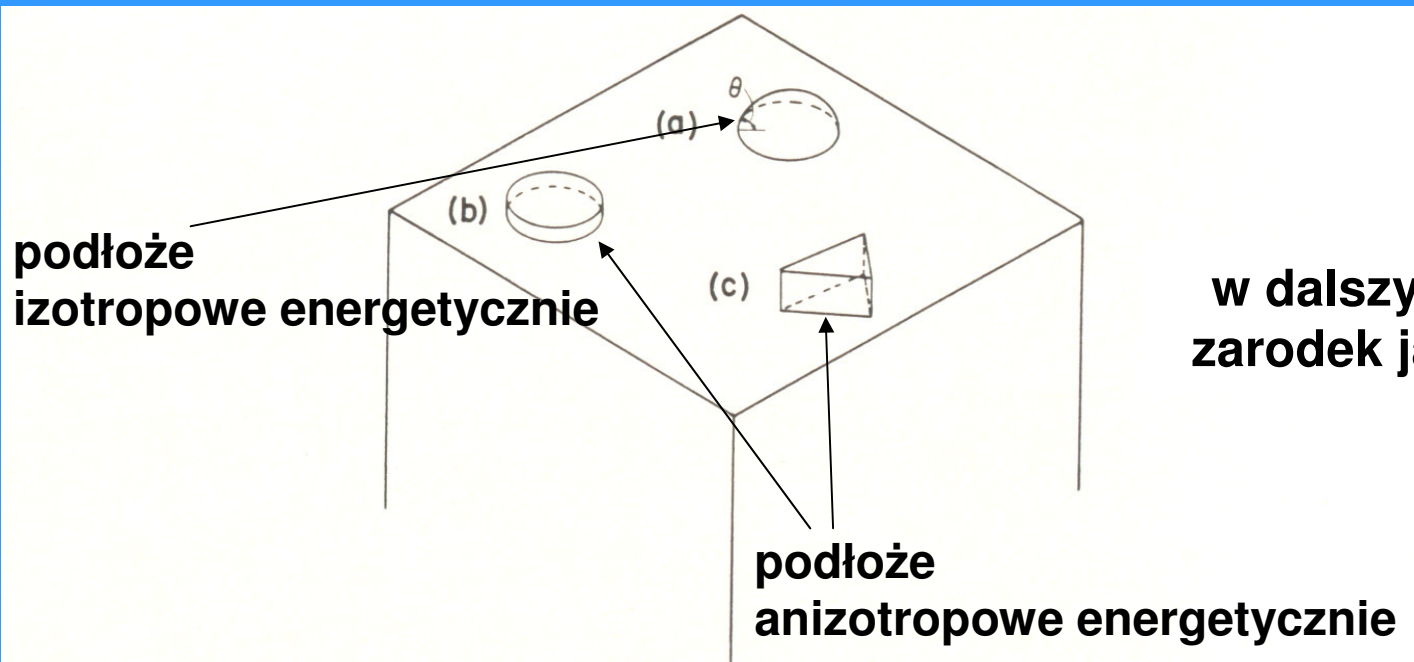


FIG. 3. (a) Spherical cap-shaped nucleus meeting the substrate at a contact angle  $\theta$ . (b) Disk-shaped nucleus. (c) Polyhedral nucleus.

## Zarodkowanie jednorodne

Energia swobodna Gibbsa zarodka składa się z 2 składowych

$$G = G_V + G_S$$

$G_V$  = energia (składowa) objętościowa

$G_S$  = energia (składowa) powierzchniowa

Zmiana energii swobodnej  $\Delta G$  podczas wzrostu bądź zmniejszania się zarodka:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$$

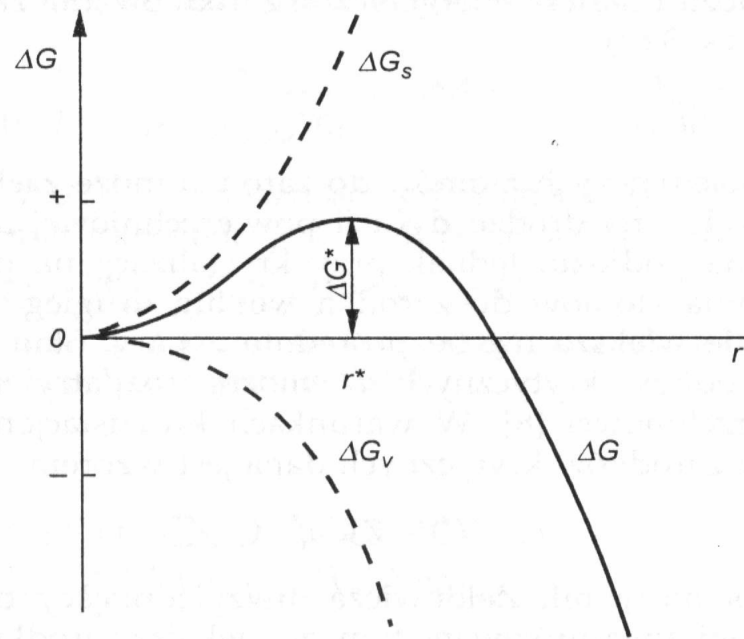
$$\Delta G_r = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

$r$  – promień zarodka

$\Delta G_V$  – różnica między entalpią swobodną jednostkową objętości kryształu i cieczy

$\gamma$  – energia właściwa granicy międzyfazowej kryształ-ciecz

## zależność zmian funkcji $\Delta G$ od $r$



Schemat zmian swobodnej energii tworzenia zarodka

- wyraźne maksimum przy pewnej wartości promienia
- przy przyłączaniu atomów do klasteru wartość  $\Delta G$  rośnie aż do  $r^*$  i następnie maleje



## Co wpływa na wartości $\Delta G^*$ i $r^*$

### Stopień przesylenia fazy gazowej ( $p/p_0$ )

- im większe jest  $p/p_0$  tym mniejszy  $r^*$  (mniejsze zarodki stają się stabilne)
- $p/p_0$  rośnie to  $\Delta G^*$  maleje (maleje energia potrzebna do uzyskania stabilnego zarodka)

### Temperatura podłoża

- zwiększanie  $T$  przy stałym strumieniu osadzania atomów zwiększa  $r^*$

## Zarodkowanie niejednorodne

Stan równowagi zarodka określa równanie Younga

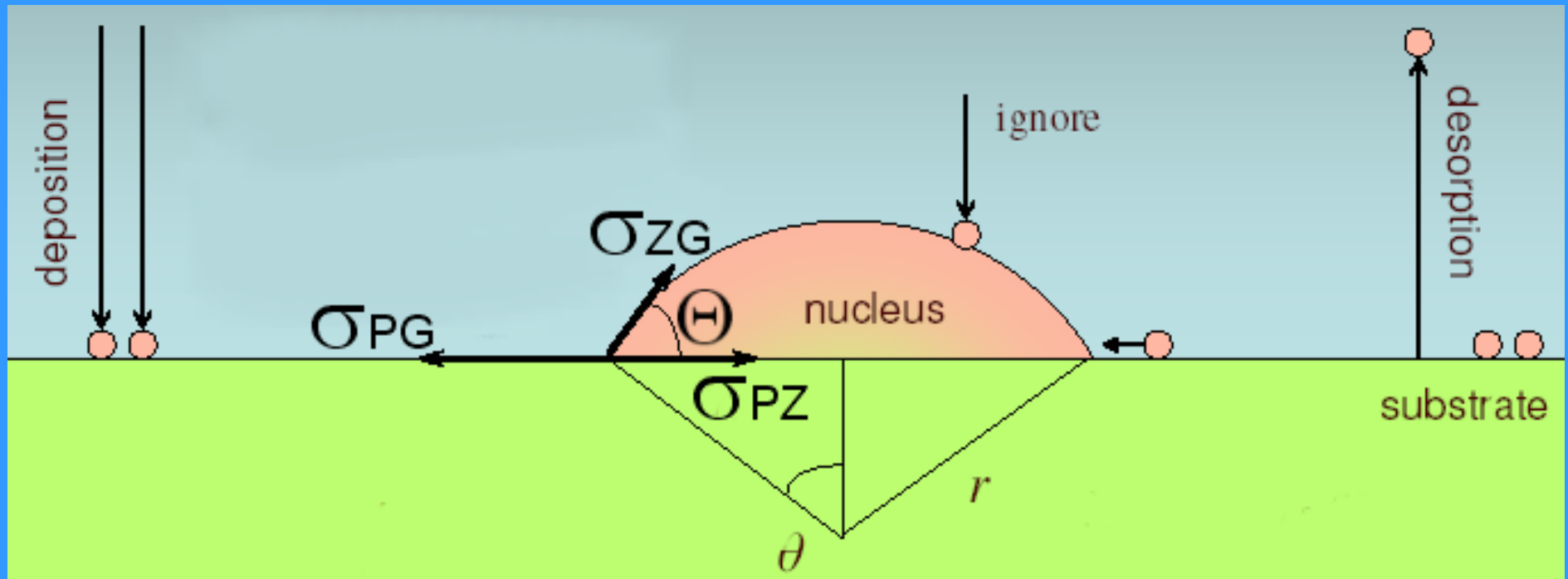
$$\sigma_{GP} = \sigma_{ZP} + \sigma_{ZG} \cos \Theta$$

$\sigma_{GP}$  = energia powierzchniowa na granicy faz gaz-podłoże

$\sigma_{ZP}$  = energia powierzchniowa na granicy faz zarodek-podłoże

$\sigma_{ZG}$  = energia powierzchniowa na granicy faz zarodek-gaz

$\Theta$  = kąt zwilżania



## **Etapy wczesnego wzrostu**

- **dyfuzja powierzchniowa jest wystarczająco duża, by pozwalać na szybką migrację atomów**
- **struktury są w stanie osiągać stan zbliżony do równowagi, na jeden z 3 sposobów**

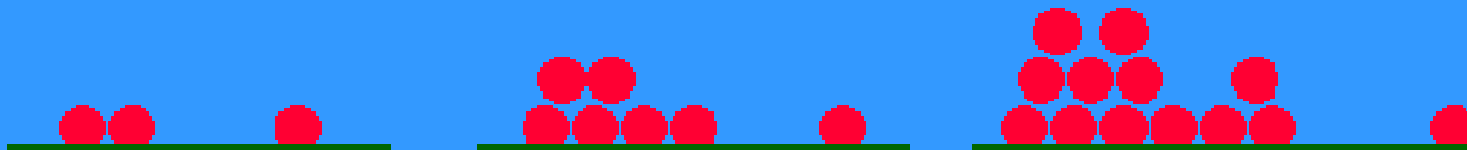
**a) typu Volmer Weber**

**b) typu Frank van der Merwe**

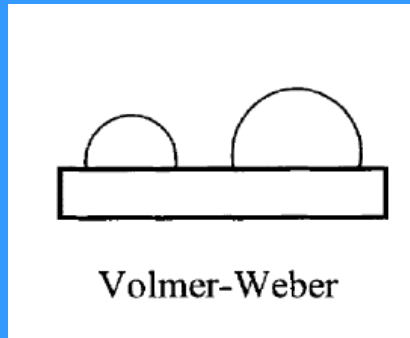
**c) typu Stranski Krastanov**

## WZROST WYSEPKOWY TYPU VOLMER WEBER

- podłoże ma niższą energię swobodną niż granice fazowe,
- czyli atomy osadzanego materiału wytwarzają silniejsze wiązania z samym sobą niż z podłożem.
- siły kohezji są wyższe niż adhezji
- materiał niejako unika podłoża



## Mechanizm typu Volmer Weber

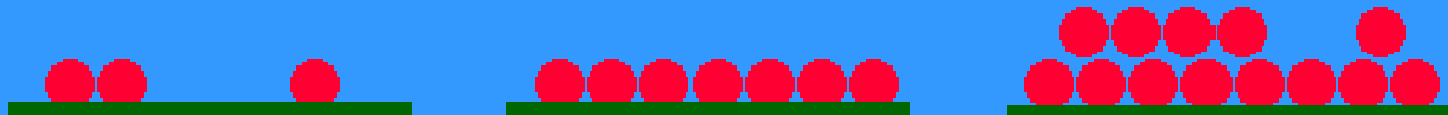


- wzrost wysepkowy
- materiał silniej wiąże się z sobą niż z podłożem
- siły adhezji większe od sił kohezji

$$\sigma_{PG} \leq \sigma_{ZG} + \sigma_{PZ}$$

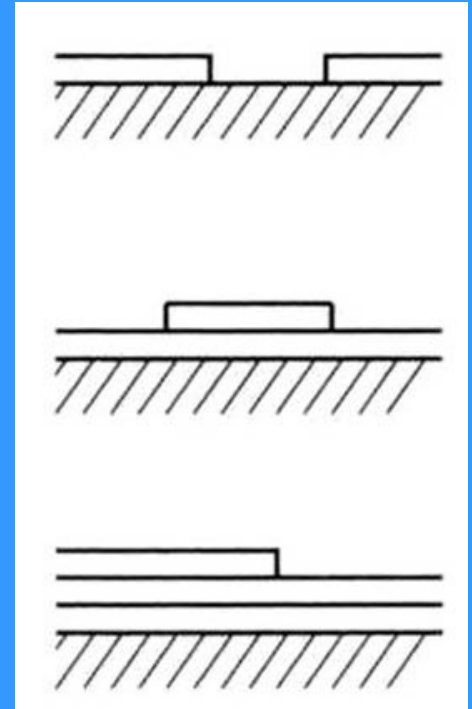
## WZROST WARSTWOWY TYPU FRANK VAN DER MERWE

- silne wiązania podłoże-powłoka, czyli siły adhezji znacznie przewyższają siły kohezji w materiale powłoki
- niska energia powierzchniowa materiału powłoki
- wysoka energia powierzchniowa podłoża
- szybka dyfuzja powierzchniowa to czynnik korzystny



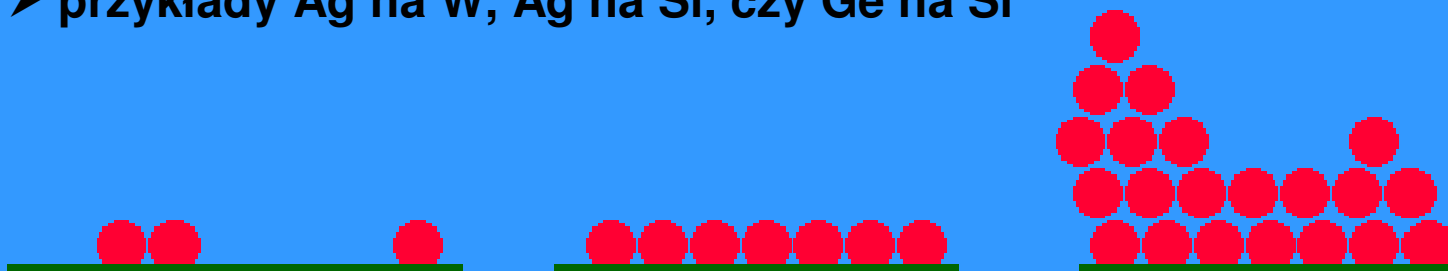
$$\sigma_{PG} \geq \sigma_{ZG} + \sigma_{PZ} \quad \text{oraz } \Theta = 0$$

- **zarodki płaskie 2D**
- **rozrastają się poprzecznie**
- **nie ma bariery dla nukleacji**
- **wymagane jedynie aby w jednym miejscu znalazła się określona liczba atomów tak by mogły utworzyć nieruchomy klaster**
- **duża ilość zarodków na podłożu ma kluczowe znaczenie**
- **atomy uderzające w takie klastery są skłonne do tego, by migrować i ulokować się na krawędzi zarodka, dzięki temu zarodek rozrasta się poziomo, nie pionowo**



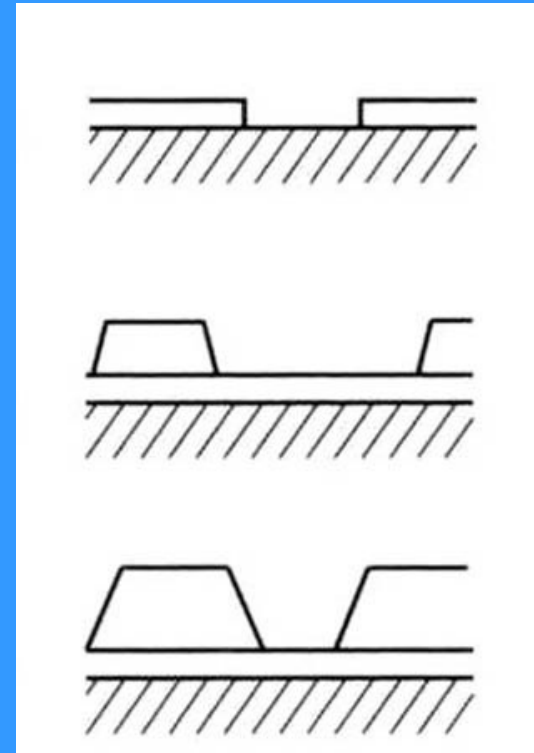
## WZROST MIESZANY TYPU STRANSKI KRASTANOV

- w pierwszej fazie osadzania materiał warstwy tworzy ciągle monowarstwy zgodnie z mechanizmem FM zwykle 1-5 warstw
- na tych warstwach zaczynają zarodkować trójwymiarowe wysepki zgodnie z mechanizmem VW
- oba mechanizmy zostały już opisane
- przykłady Ag na W, Ag na Si, czy Ge na Si





- parametr sieci zarodka znacznie różni się od parametru sieci podłoża.
- niedopasowanie sieci powoduje powstanie naprężeń własnych w warstwie, które zwiększają się w miarę wzrostu grubości powłoki
- po kilku monowarstwach naprężenia stają się tak duże, że układ dążąc do ich zmniejszenia zmienia sposób wzrostu na wysepkowy, co prowadzi do znacznej relaksacji naprężeń
- ponadto silne wiązania pomiędzy podłożem a atomami warstwy zmieniają energię powierzchniową warstwy, co prowadzi do zmiany warunków energetycznych i sposobu wzrostu



## **ETAPY PÓŹNEGO WZROSTU**

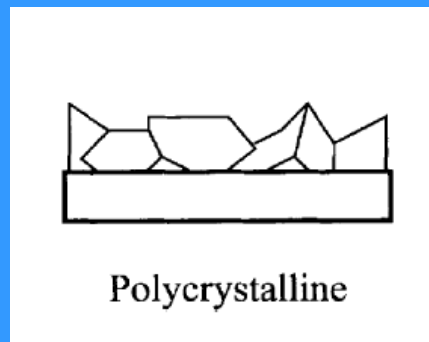
- **procesem wzrostu zaczynają kierować czynniki kinetyczne, a nie dyfuzja powierzchniowa**
- **efekty kinetyczne stają się istotne gdy ziarna osiągną pewien rozmiar krytyczny**
- **taki rozmiar, że dyfuzja po ich powierzchni zostaje bardzo ograniczona**
- **zbyt wolne poruszanie się atomów uniemożliwia osiągnięcie stanów równowagi**
- **pojawia się gdy dyfuzja powierzchniowa występuje tylko w ograniczonym zakresie**
- **procesem wzrostu zaczynają kierować czynniki kinetyczne**

## **Mechanizmy późnego wzrostu**

**a) polikrystaliczny**

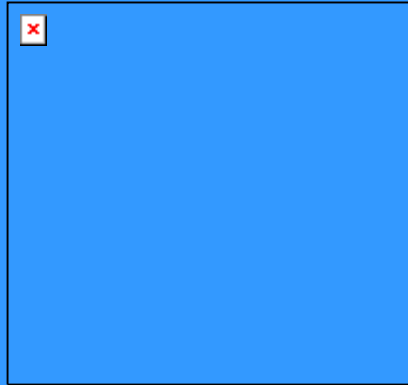
**b) kolumnowy**

## ETAP POŹNEGO WZROSTU - POLIKRYSTALICZNY



- **zwarta warstwa bez znaczącej ilości pustek, ale z wyraźnymi granicami ziaren**
- **bardzo często w takich przypadkach podłoże stanowi materiał amorficzny lub też polikrystaliczny ale z dużym niedopasowaniem sieci w stosunku do materiału warstwy**

## ETAP POŹNEGO WZROSTU - KOLUMNOWY



- w tym przypadku dyfuzja powierzchniowa w zasadzie nie występuje
- atomy pozostają na miejscach, na które zostały osadzone
- bardzo chropowata struktura
- kryształy kolumnowe o średnicach 10-100 nm
- dużo wolnych przestrzeni nawet do 50%
- struktura ta najbardziej odbiega od stanu równowagi

## Projektowanie procesu

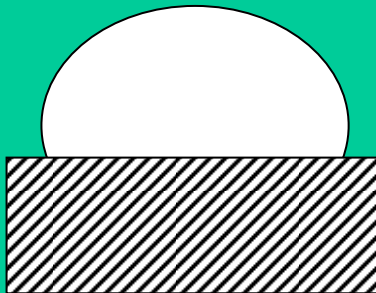
Modele wzrostu cienkich filmów – mechanizmy pierwotne

(a) Volmer-Weber- model wyspowy

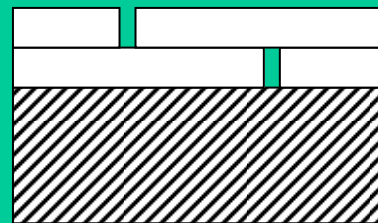
(b) Frank-van der Merwe- warstwa-na-warstwie

(c) Stranski-Krastanov- warstwa-plus-wyspa

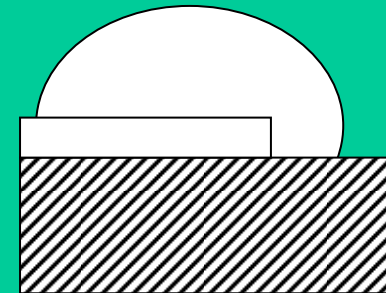
a.



b.

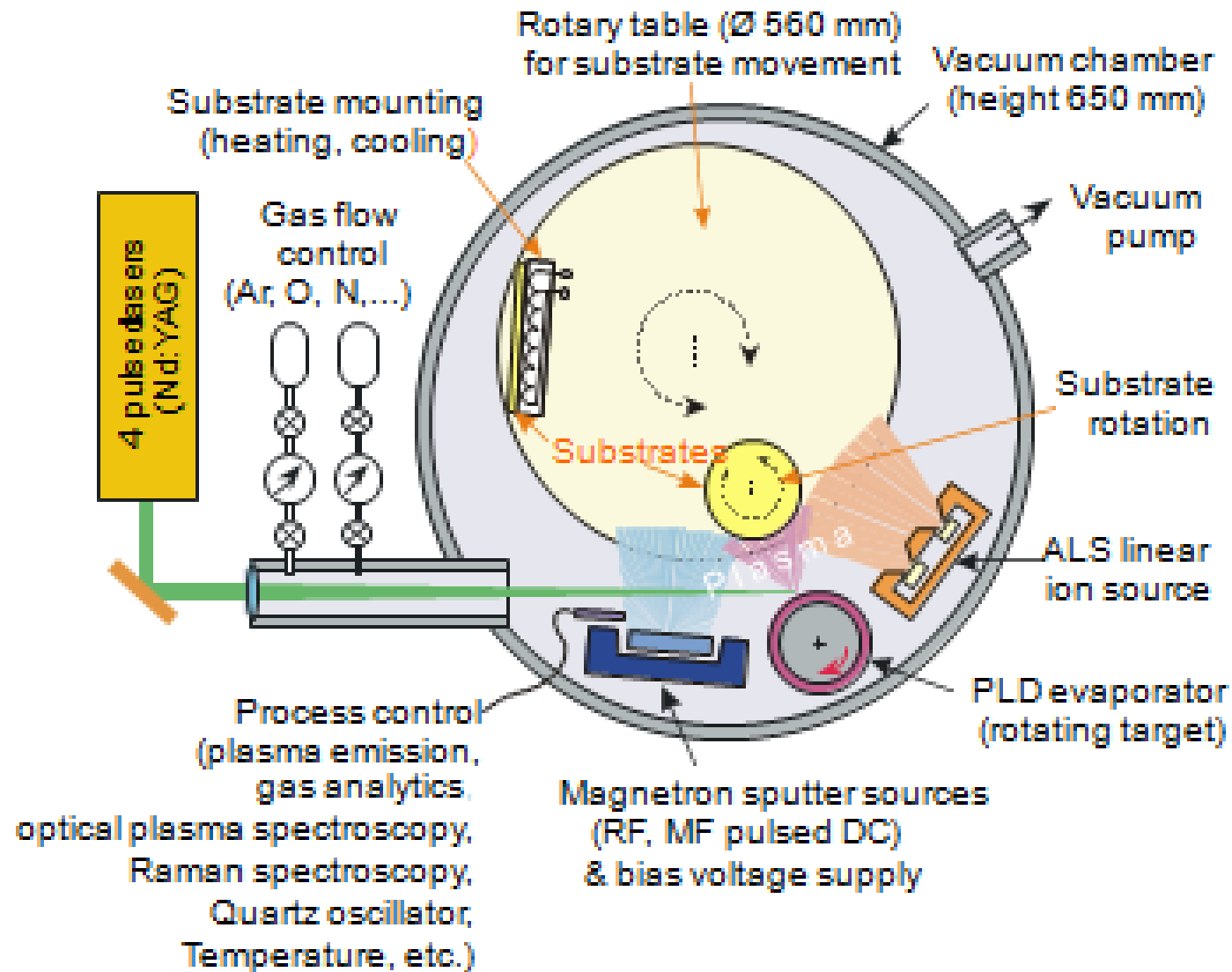


c.

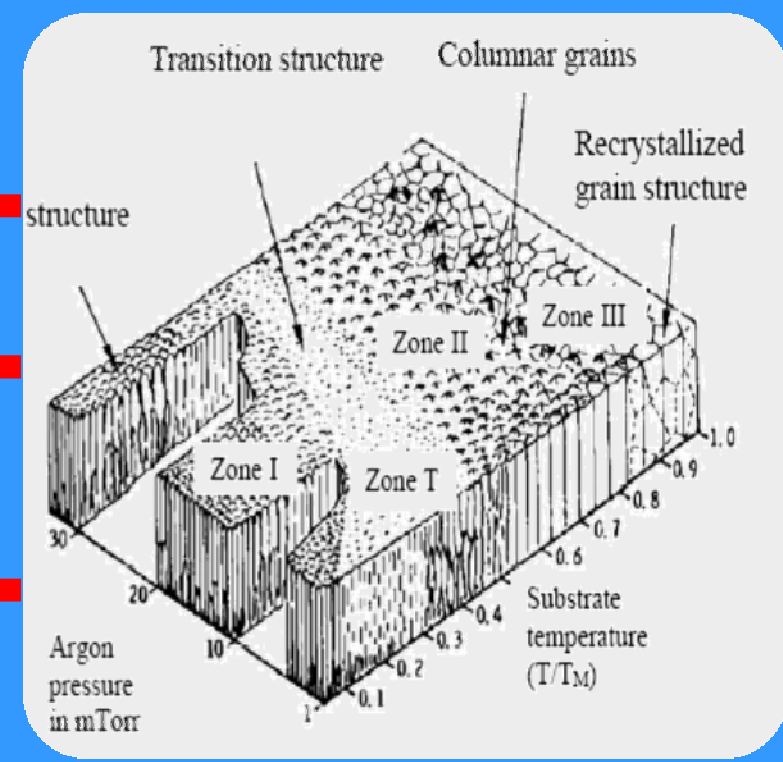
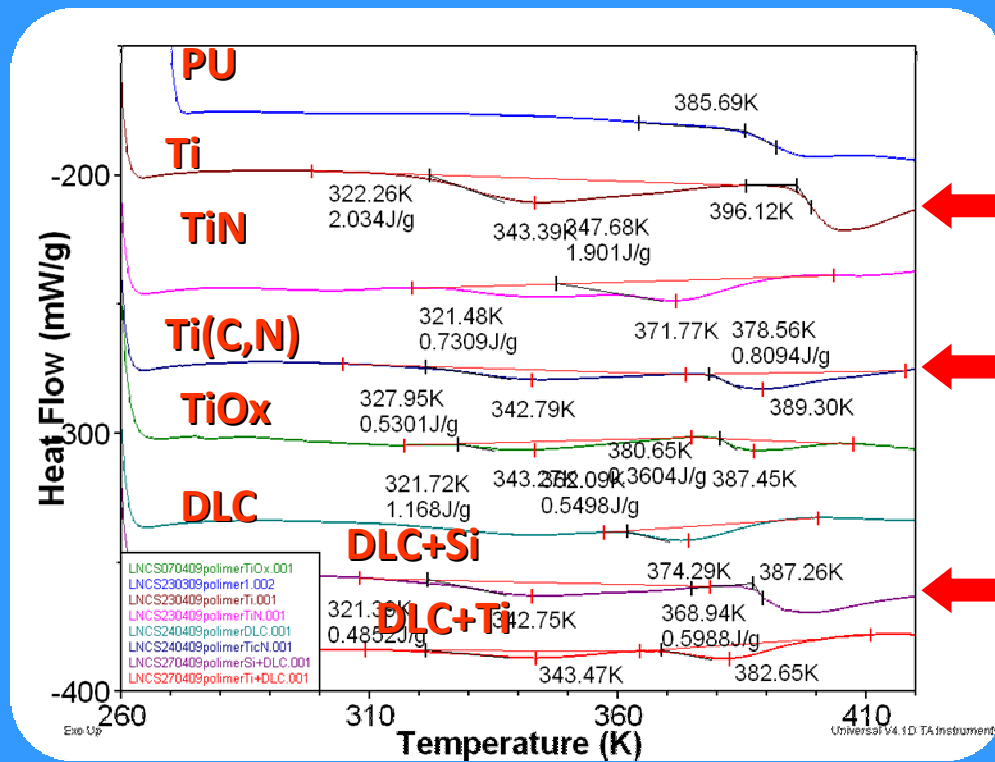


# Deposition technique

## Hybrid PLD coating system



## Projektowanie procesu



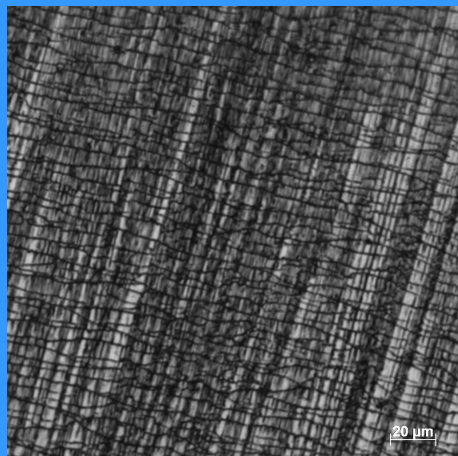


# CLSM-powierzchnia

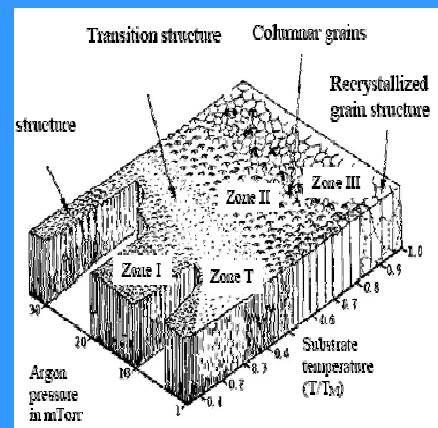
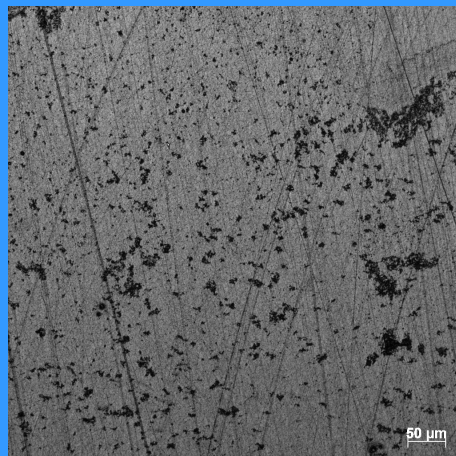
CONFOCAL LASER SCANNING MICROSCOPY

## Projektowanie procesu

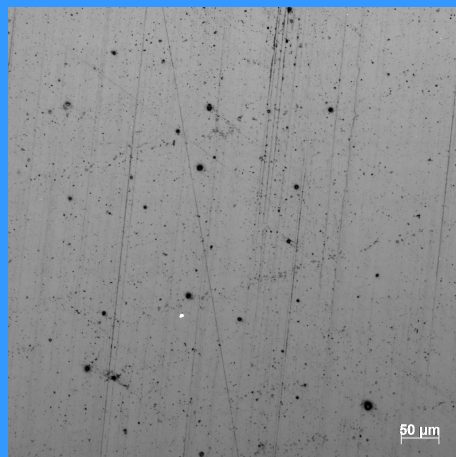
Ti



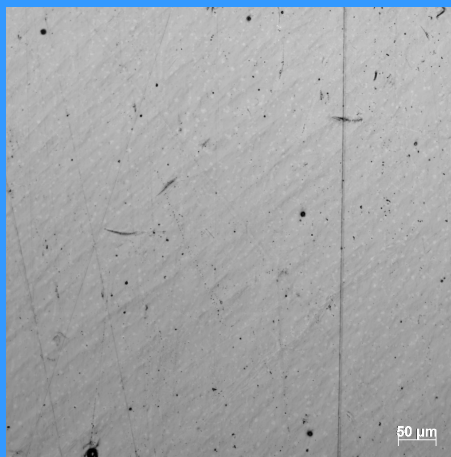
TiN



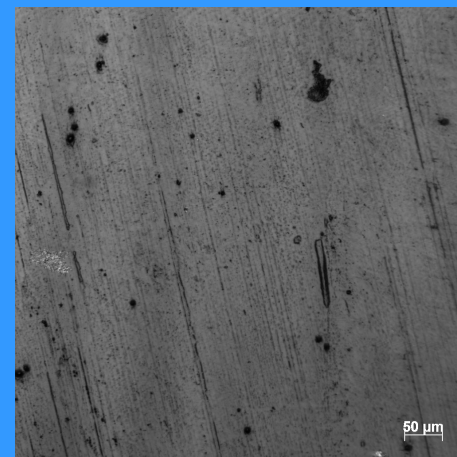
Ti(C,N)



TiOx

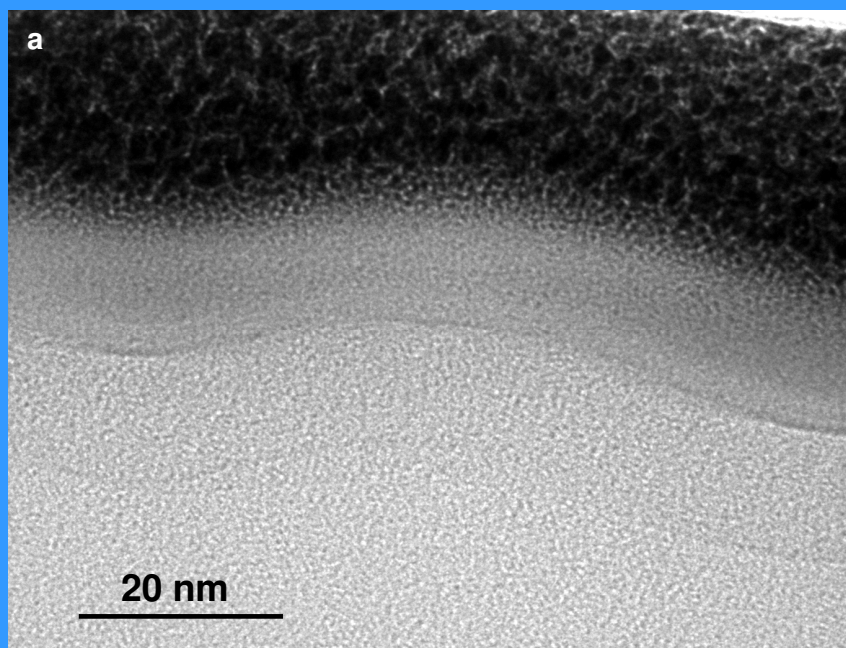
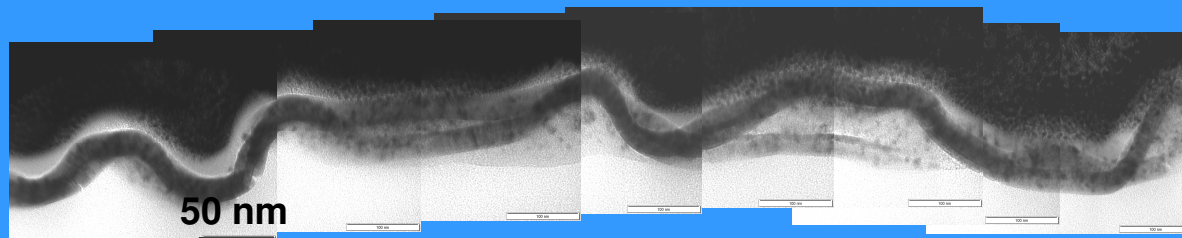


DLC



TEM

# *Cienkie warstwy TiN- właściwości elastyczne materiałów ceramicznych*

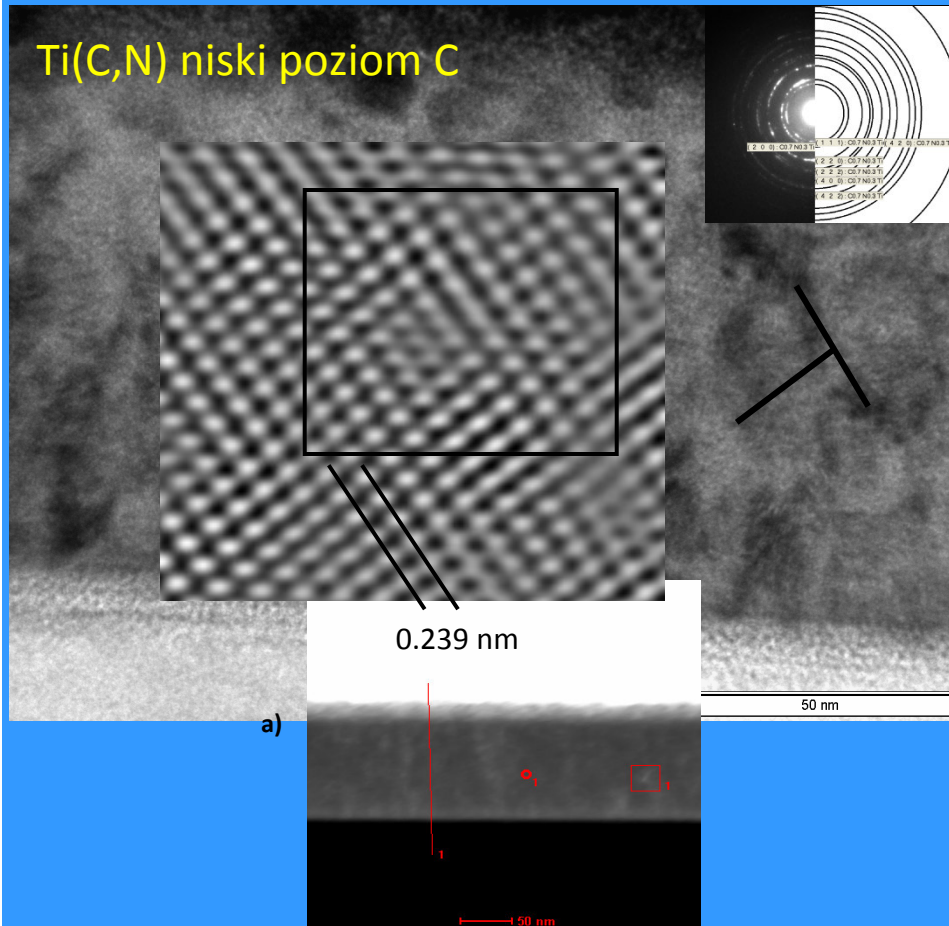


# TEM+HREM- mikrostruktura

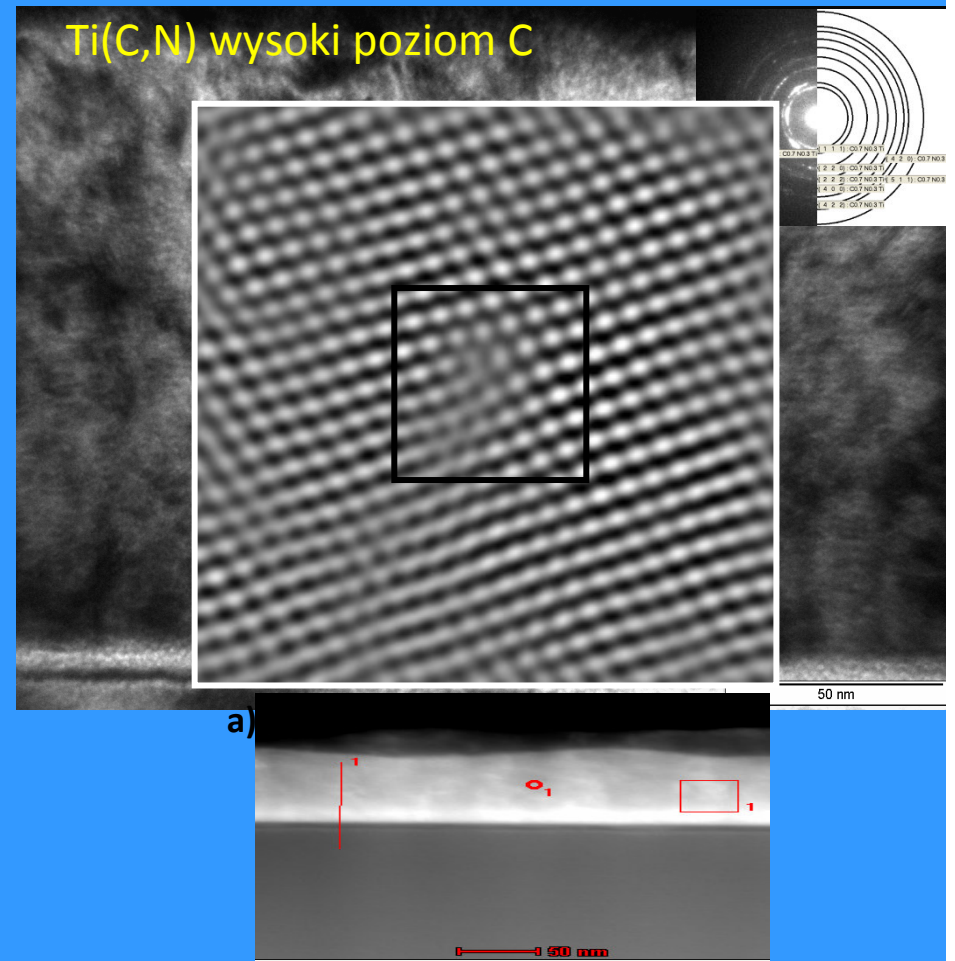
TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

## Węгло-azotek tytanu- Ti(C,N)

Ti(C,N) niski poziom C



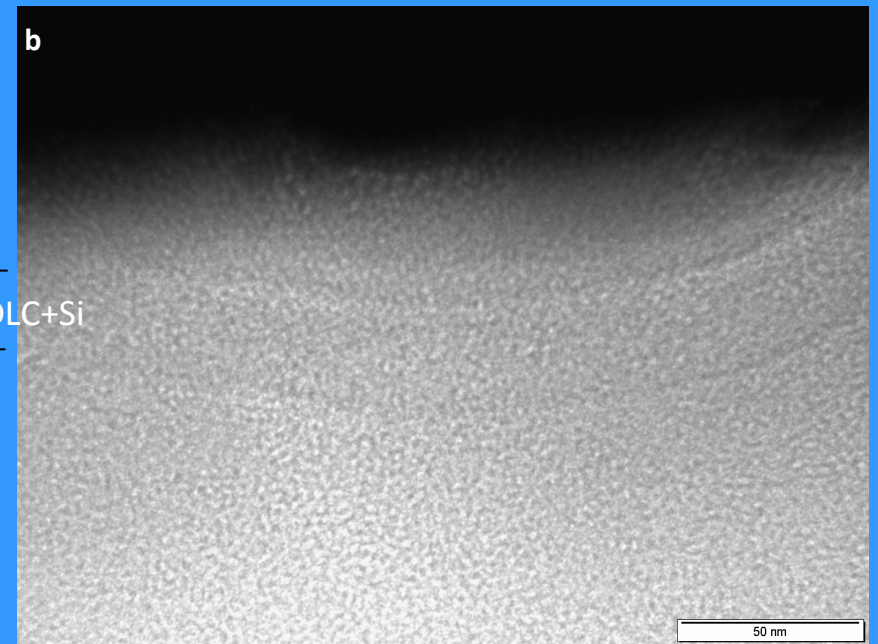
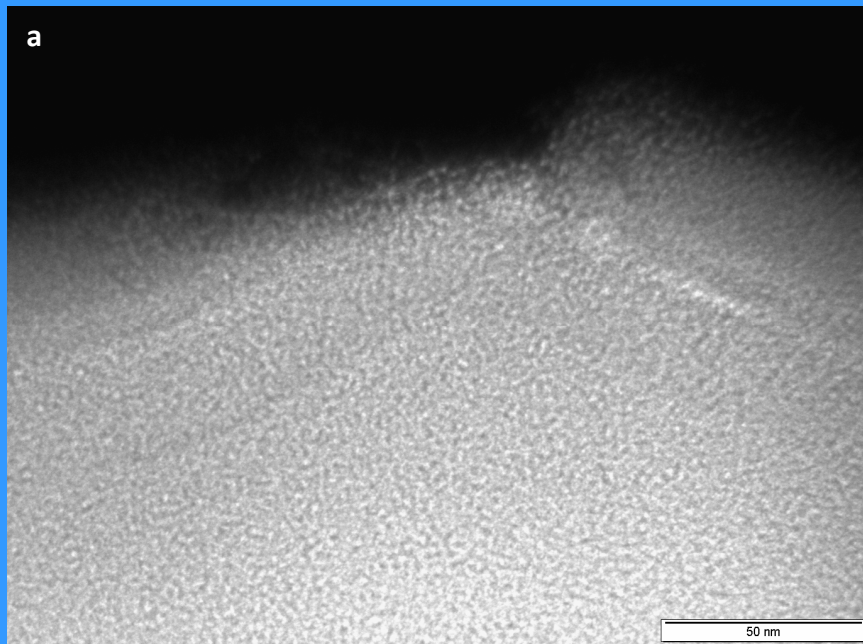
Ti(C,N) wysoki poziom C



# TEM- mikrostruktura

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

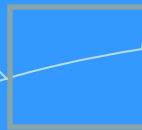
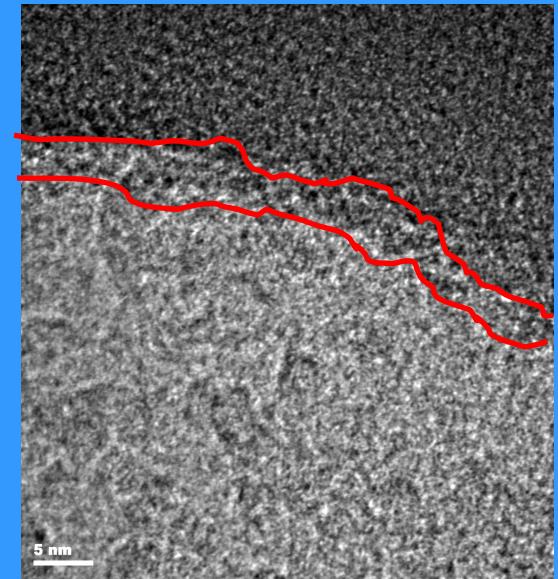
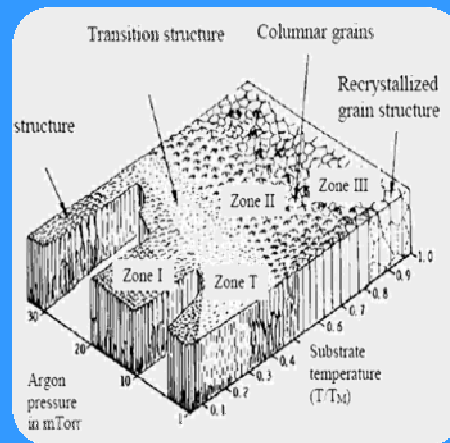
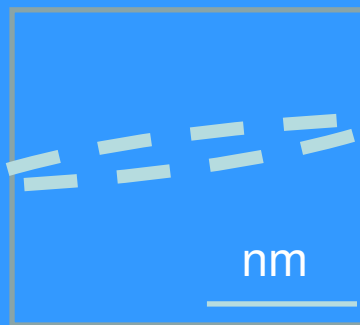
## DLC + Krzem



Powłoka- DLC+Si

Element	Weight %	Atomic %	Uncert. %	Detector Correction	k-Factor	Absorption Correction
C(K)	95.37	97.96	2.03	0.26	3.940	0.646
Si(K)	4.62	2.03	0.18	0.92	1.000	0.958
Cu(K)	0.00	0.00	100.00	0.99	1.667	0.999
Pt(K)	0.00	0.00	100.00	0.75	81.162	1.000

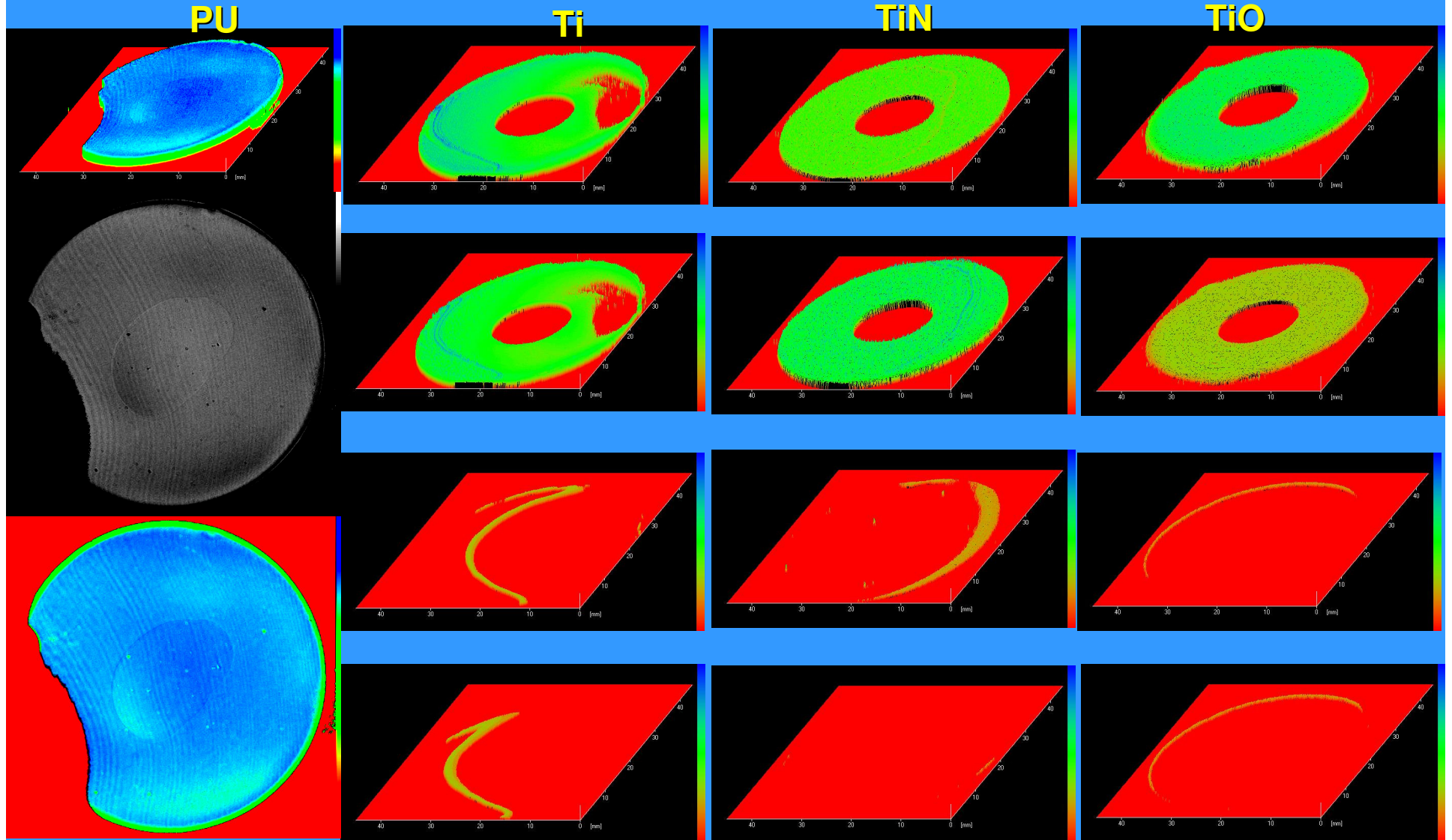
**Projektowanie procesu**



# SAM-powierzchnia

SCANNING ACOUSTIC MICROSCOPY

## Projektowanie procesu

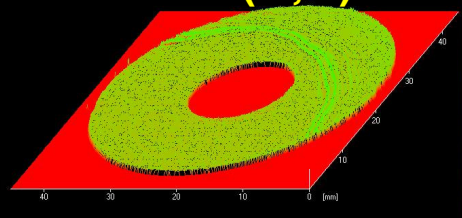


# SAM-powierzchnia

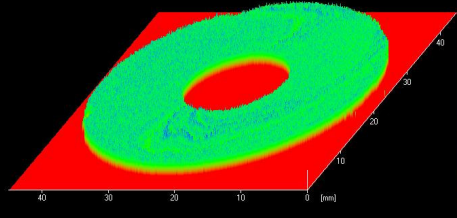
SCANNING ACOUSTIC MICROSCOPY

## Projektowanie procesu

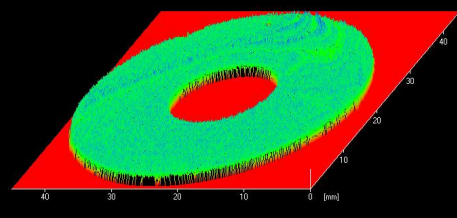
Ti(C,N)



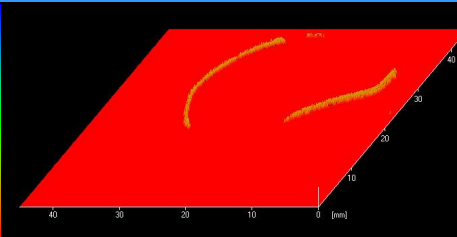
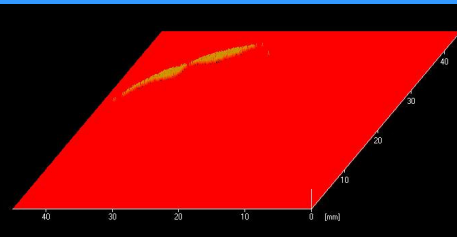
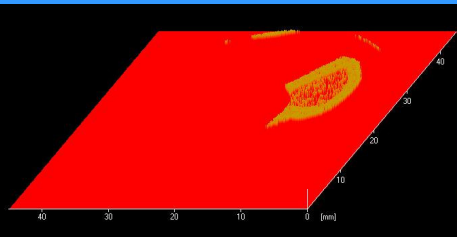
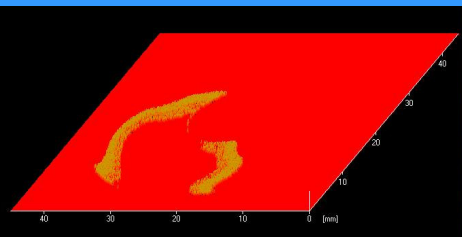
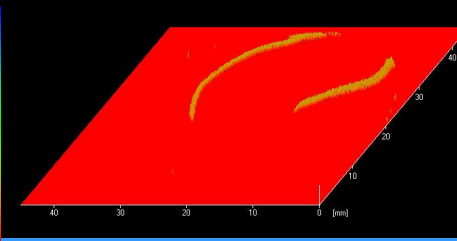
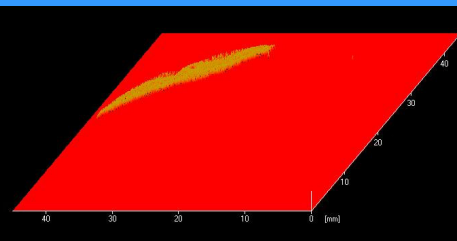
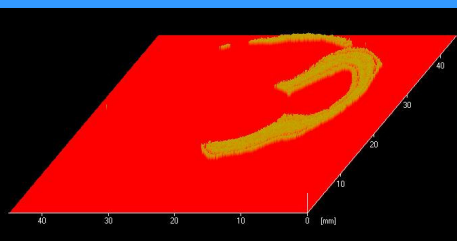
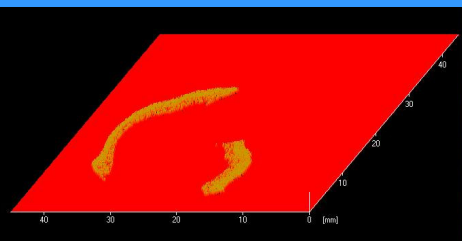
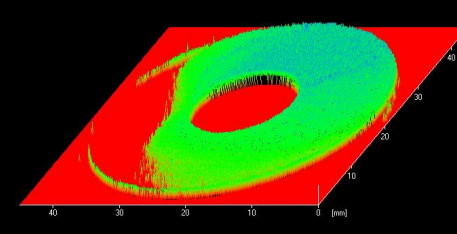
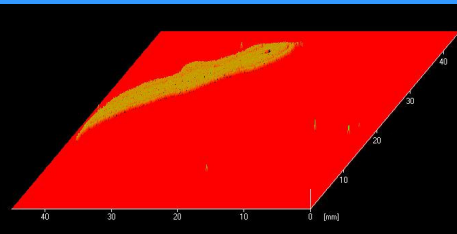
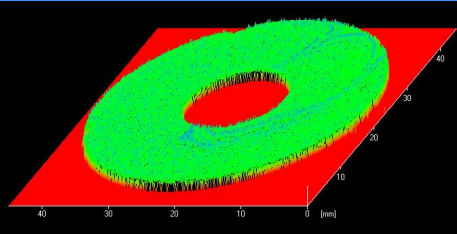
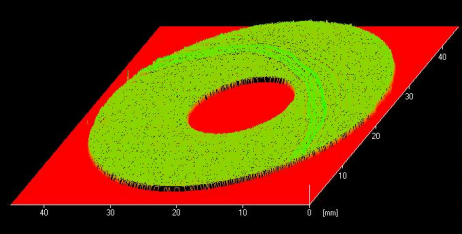
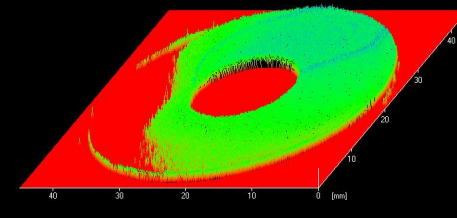
DLC



DLC+Si



DLC+Ti





## 7. Plazma

Czwarty stan materii /Sir William Crookes 1879/

Def. Częściowo lub zupełnie zjonizowany gaz w którym naładowane cząstki znajdują się w stanie kolektywnego oddziaływania

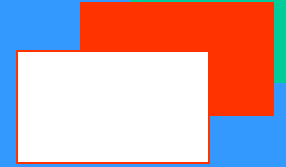
Stopień jonizacji ( $\alpha$ )

$\alpha = \text{koncentracja cząstek naładowanych} / \text{początkowa koncentracja cząstek}$

Plazma -> gdy koncentracja cząstek tak duża, że ich obecność  
decyduje o właściwościach gazu

(plazma przewodzi prąd elektryczny)





## Otrzymywanie plazmy (w elektrycznych wyładowaniach w gazie)

- ze względu na warunki wyładowania (niesamoistne, samoistne)
- ze względu na czas (stacjonarne, niestacjonarne)
- ze względu na mechanizm fizyczny (jarzeniowe, łukowe, RF, MW)

Czynniki wpływające na charakter wyładowania:

- napięcie
- natężenie
- ciśnienie

Przebiecie gazu – napięcie przy którym następuje zapłon wyładowania

Przejsie w stan plazmy:

- ogrzanie gazu
- wyładowanie elektryczne
- absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

$$1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{J} = k \cdot 11600 \text{ K}$$

Kwazineutralność plazmy

Zmagazynowana energia elektryczna = energia ruchu termicznego

$$e^2 n_e \lambda_D^2 / \epsilon_0 = kT_e$$

Promień Debye'a -  $\lambda_D$

wielkość na jaką mogą rozdzielić się cząstki naładowane w plazmie

## **8. Fizyczne metody modyfikacji powierzchni PVD**

Fizyczne osadzanie powłok  
z fazy gazowej z udziałem plazmy

**Thermal deposition (osadzanie termiczne)**- jony (atomy) są osadzane a częściowo odbijane, prowadzi to do osadzania cienkich filmów

**Sputter- or Beam-Assisted Deposition (osadzanie rozpyleniowe lub wspomagane wiązką)** – zachodzi przy wysokiej energii termicznej do 1eV, powoduje wzrost temperatury w otoczeniu osadzanych cząstek w czasie kilka ps prowadząc do wzrostu dyfuzji powierzchniowej; osadzanie jest ciągle dominującym procesem

**Sputtering (rozpylanie)** – powyżej kilku eV (do MeV) uderzające jony mają wystarczającą energię do penetracji do tarczy i głównie ze względu na sprężyste kolizje, zachodzi emisja atomów tarczy; występuje erozja tarczy

**Ion implantation (implantacja jonów)** – implantowane jony tracą energię poprzez oddziaływanie elektronowe i jądrowe z atomami podłoża

**Radiation damage, phase transformation, ion beam mixing (niszczenie radiacyjne, przemiany fazowe, mieszanie wiązką jonów)** – spowalnianie jonów zachodzi poprzez kolizje z atomami tarczy dając efekty strukturalne (wakasje, zmiany rozmieszczenia atomów; mieszanie, stopowanie)

Bombardowanie elektronami ciała stałego – elektrony penetrują do warstwy powierzchniowej i zachodzą procesy rozpylania; penetracja wiąże się ze zjawiskami: generowania X-ray, elektrony Auger, a, elektrony wstecznie odbite, elektrony wtórne emitowane z powierzchni

Rozpylanie sprężyste elektronów- można przybliżyć poprzez propagację fali i wyliczyć różniczkowane przekroje poprzeczne na bazie mechaniki kwantowej

Rozpylanie niesprężyste elektronów-prowadzi do jonizacji, obowiązuje empiryczna formuła Bethe dla energii powyżej 1keV

Schematyczne trajektorie elektronów (Pau 1.13)

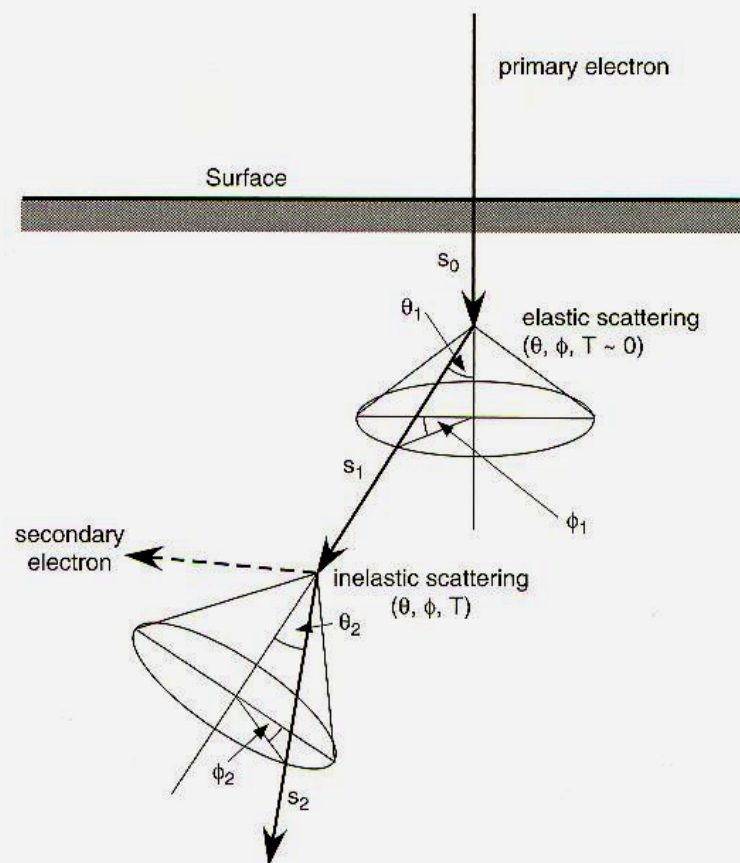
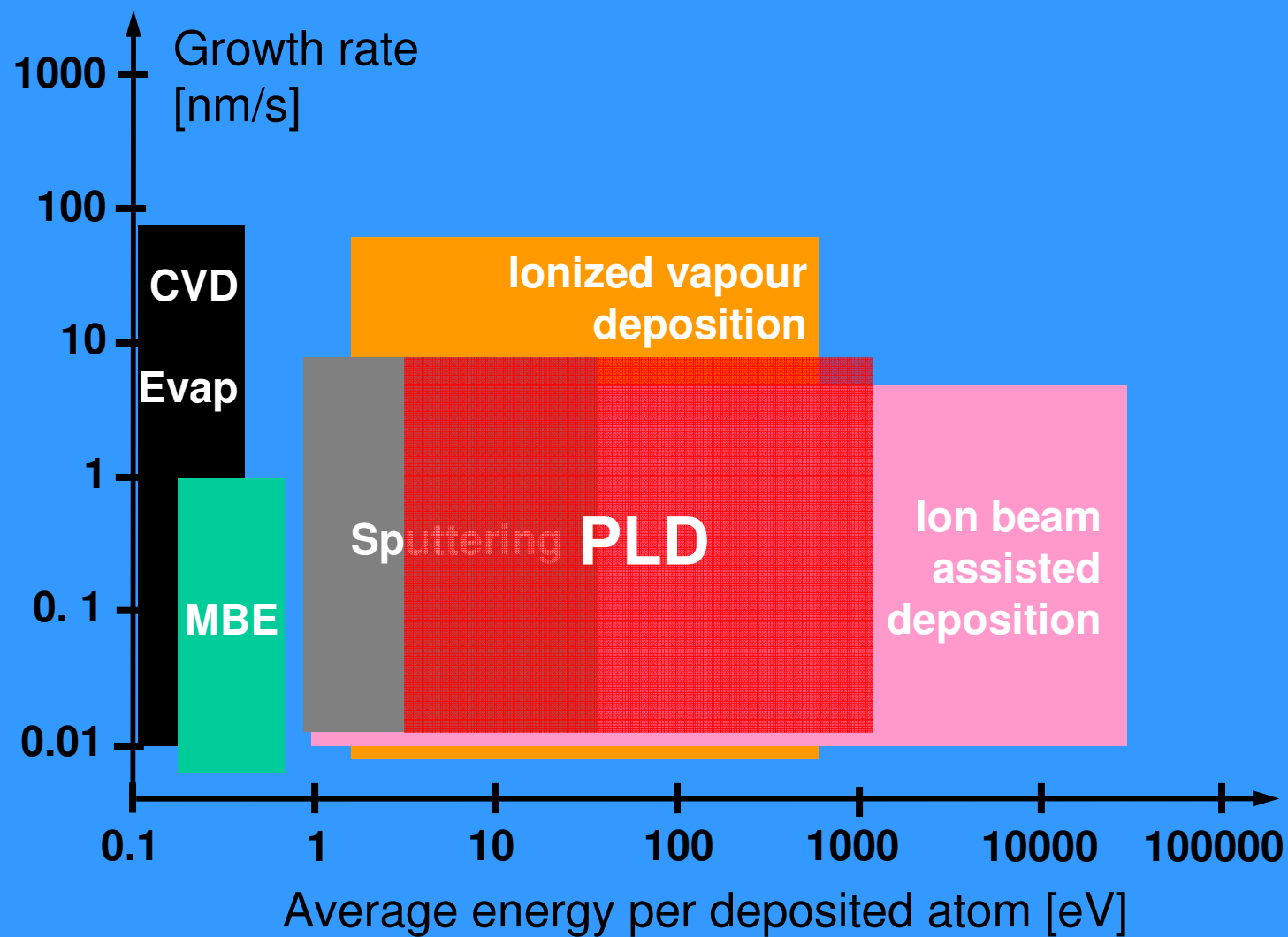
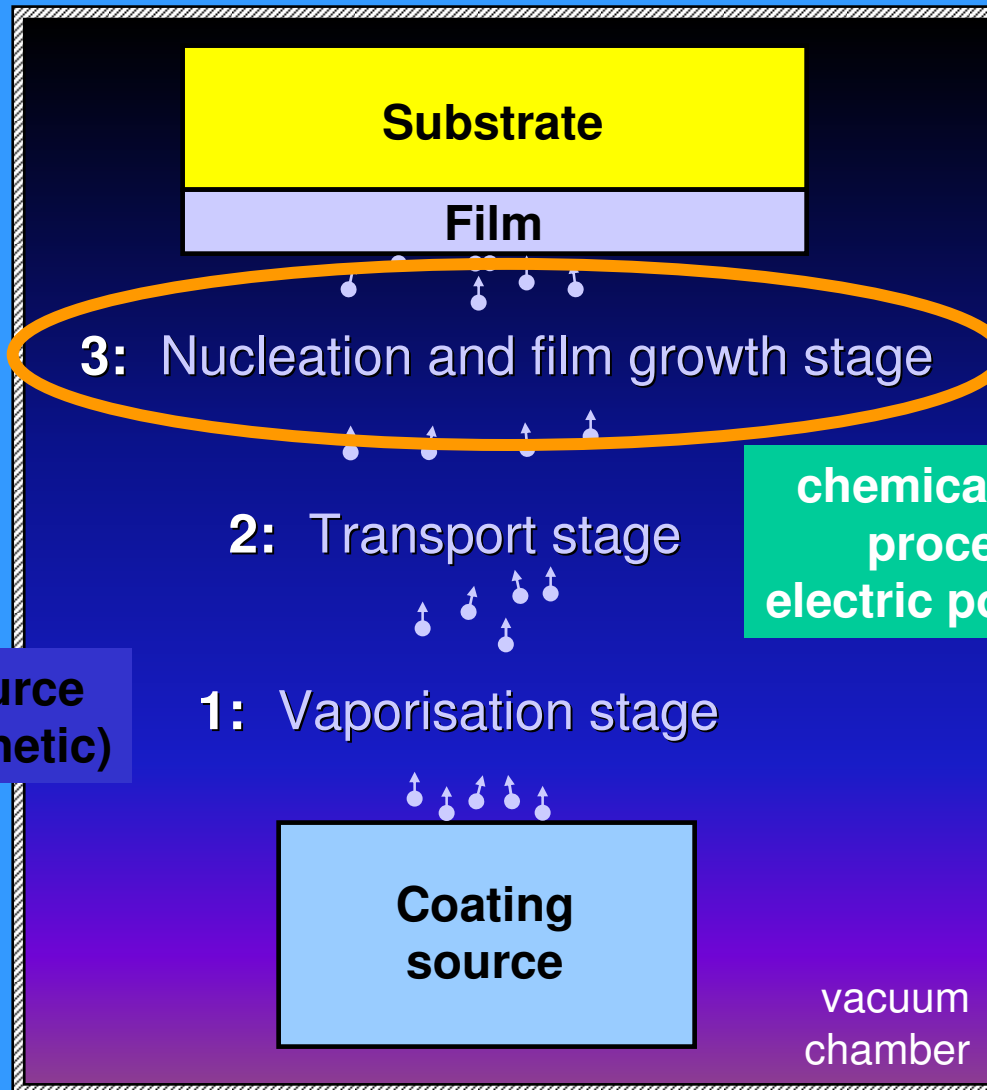


Figure 1.13: Schematic view of an electron trajectory in an MC simulation.  $T$  is the energy loss of the incident electron in an inelastic collision.

## Vapour energy (energia par)



# Principles of vacuum coating



energy source  
(thermal, kinetic)

chemical reactivity of  
process gases,  
electric potentials (bias)

# Demands – industrial coating

**economically  
competitive**

**Low temperature**  
(new materials: polymers,  
biomaterials, light metal alloys;  
and for preventing distortion)

**high reproducibility  
of optimized film properties**

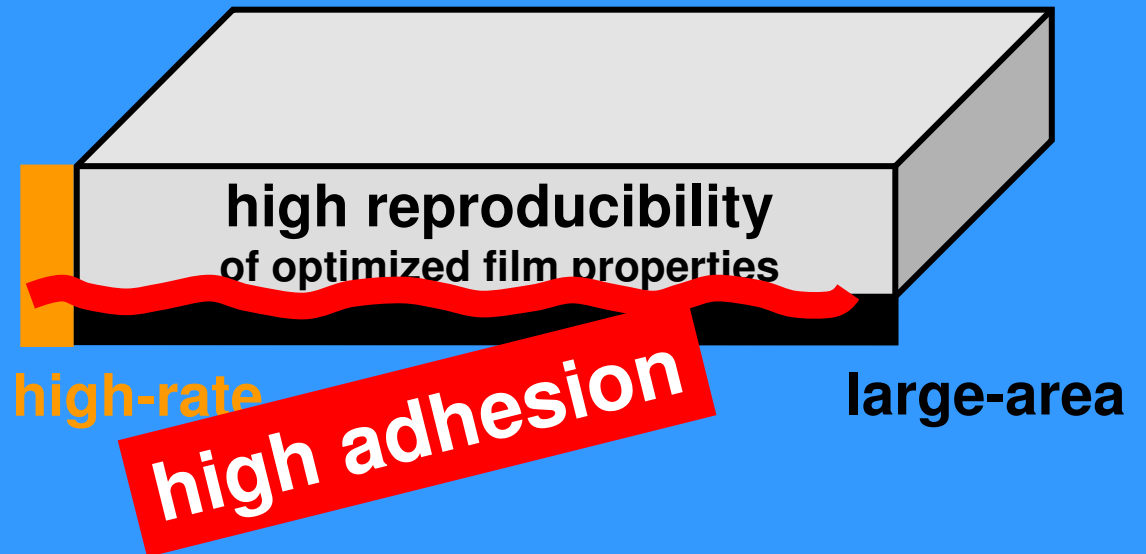
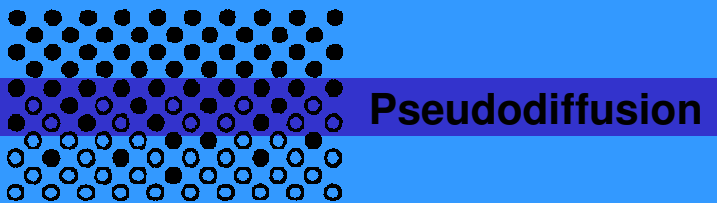
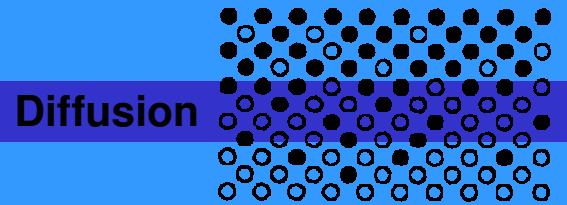
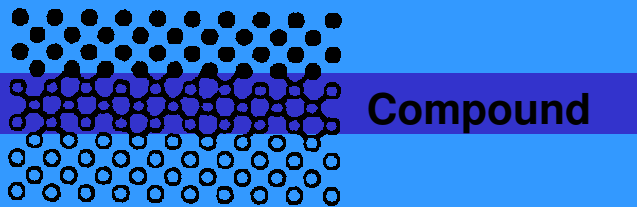
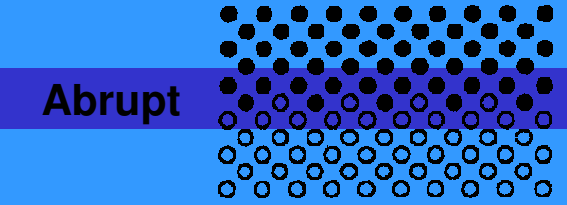
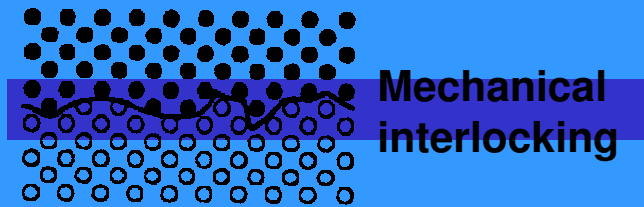
**high-rate**

**High functionality**  
Combination of tribological,  
sensoric, decorative, optical,  
electrical ... properties

**large-area**



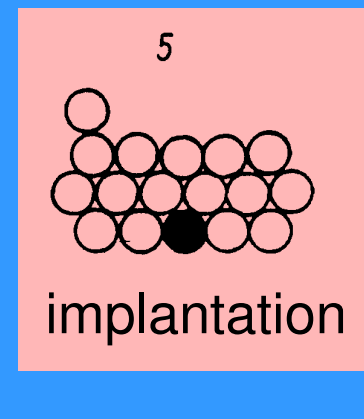
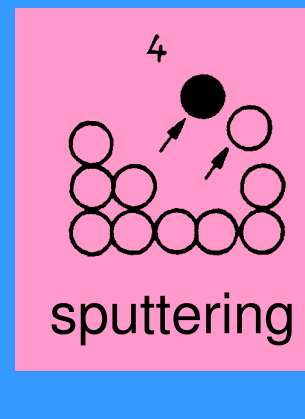
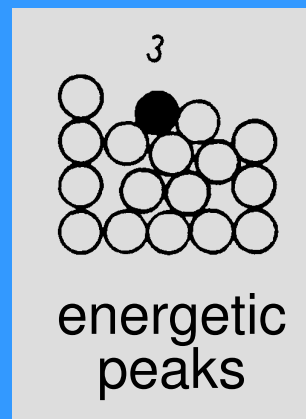
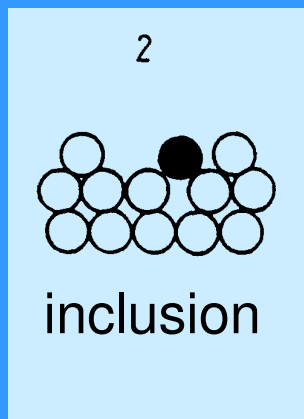
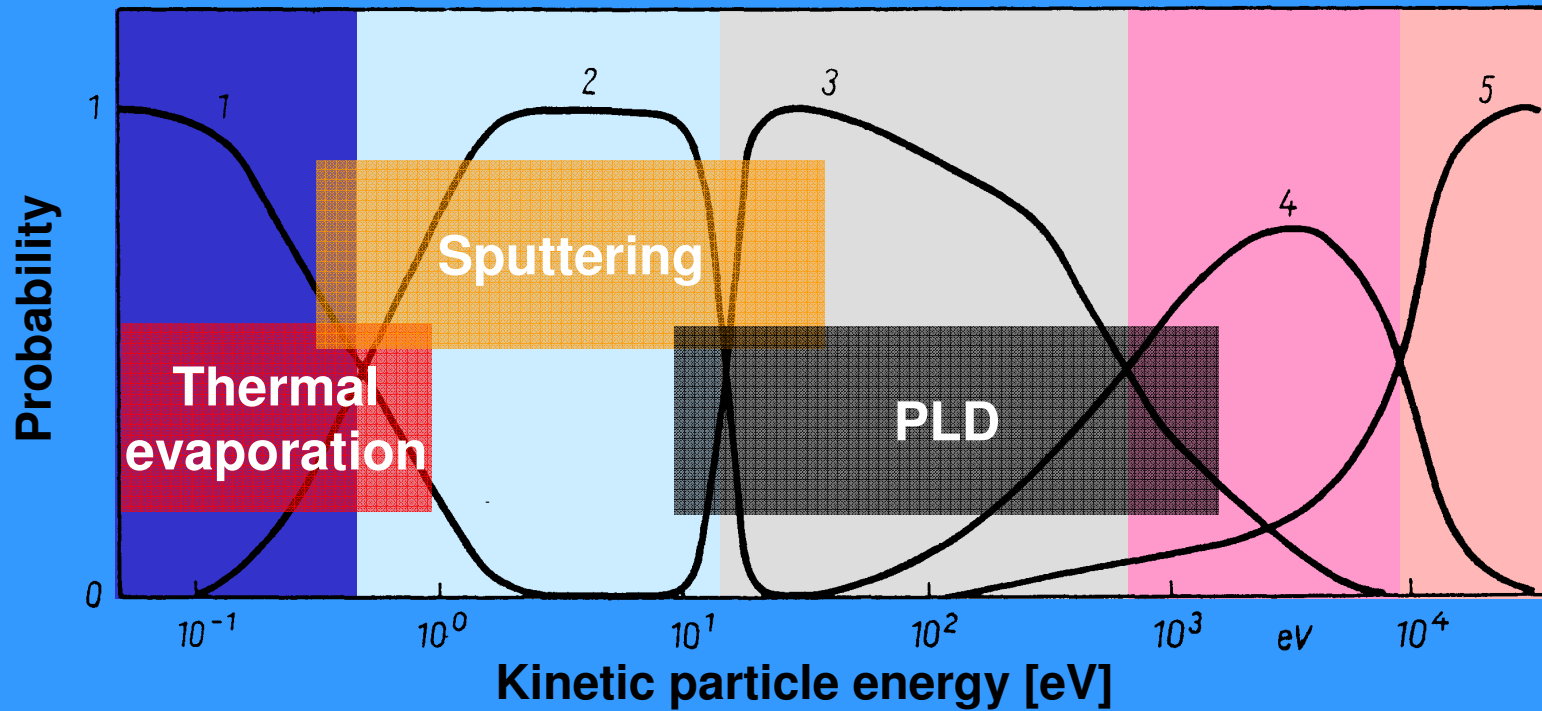
# Additional demand



Dependent on:

- surface topography
- deposition temperature
- energy of vapour (particles)
- etc.

# Energetic aspects in thin film growth



# Metoda dwustopniowa (hybrydowa) Warstwy kompozytowe otrzymywane na stopach niklu

**Metoda PVD**

**Obróbka jarzeniowa**

Stop niklu

Powłoka  
aluminium  
Stop niklu

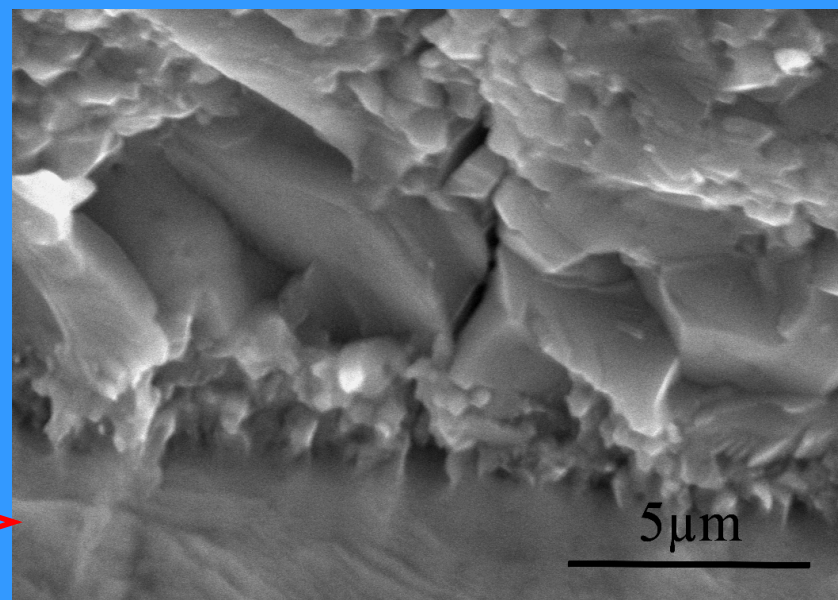
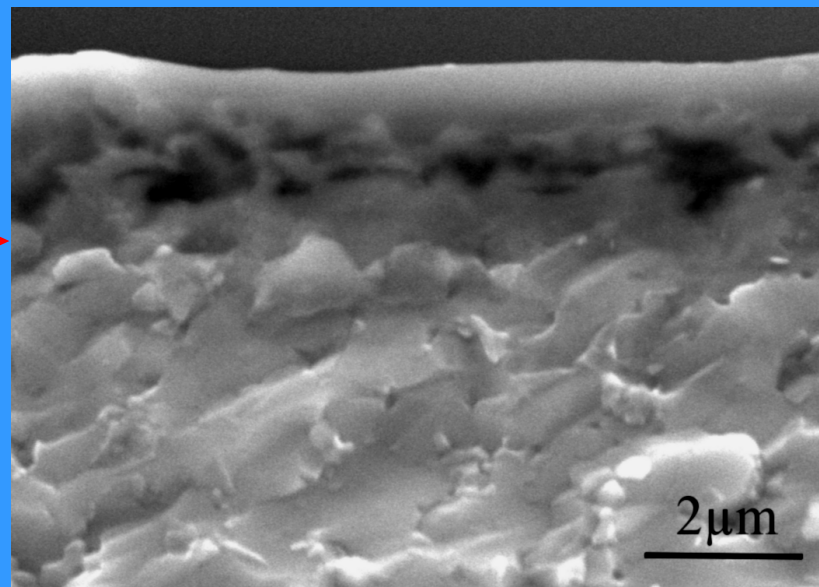
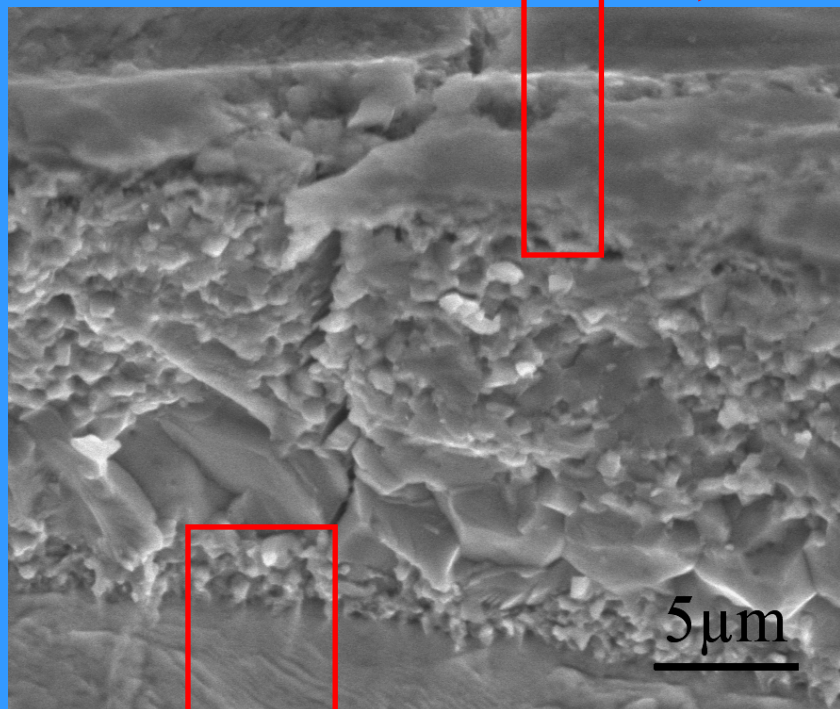
**Utlenianie**

$Al_2O_3$   
NiAl  
 $Ni_3Al$   
Strefa dyfuzyjna  
Stop niklu

**Azotowanie**

AlN  
NiAl  
 $Ni_3Al$   
Strefa dyfuzyjna  
Stop niklu

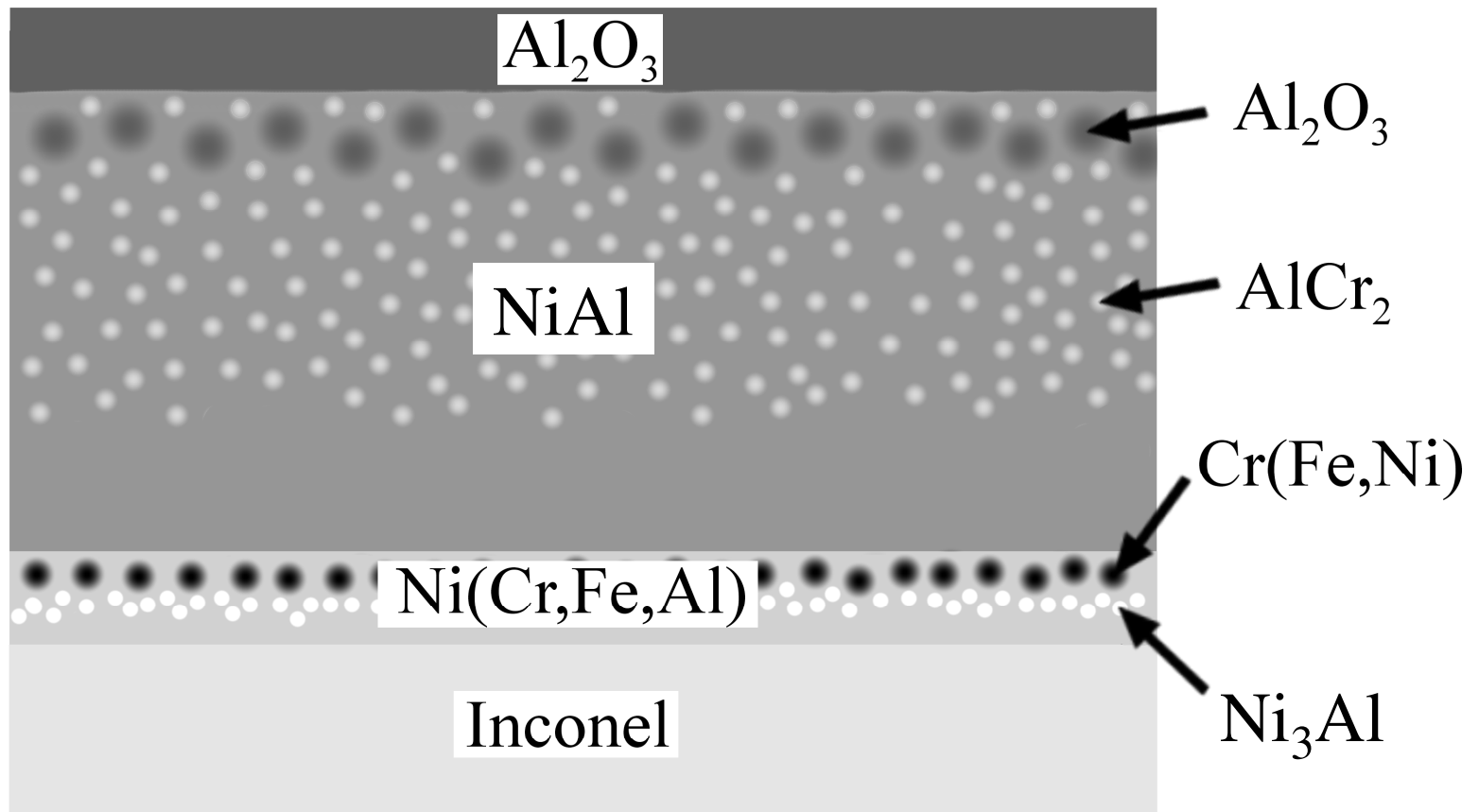
# Fraktografia



**warstwa kompozytowa typu:**

**$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCr}_2 + \text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Cr}(\text{Ni}, \text{Fe}) + \text{Ni}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})$**

# Model warstwy kompozytowej



## 9. Oddziaływanie jonów i elektronów z powierzchnią ciała stałego

Procesy zachodzące podczas bombardowania jonami ciała stałego w zależności od energii jonów (Pau1.1)

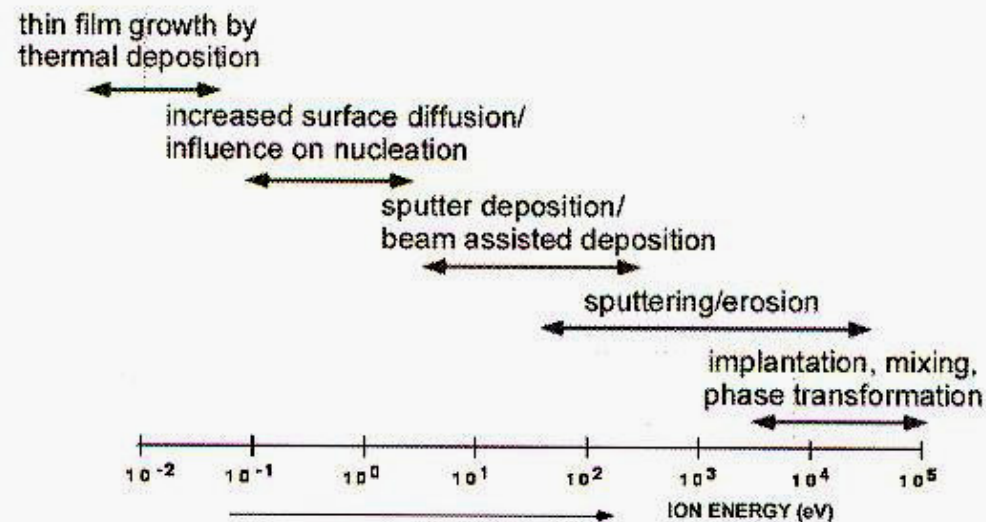


Figure 1.1: Different processes occurring under ion bombardment of a solid depending on ion energy.

## 10. Oddziaływanie wiązki laserowej z powierzchnią

Zastosowanie laserów w inżynierii materiałowej:

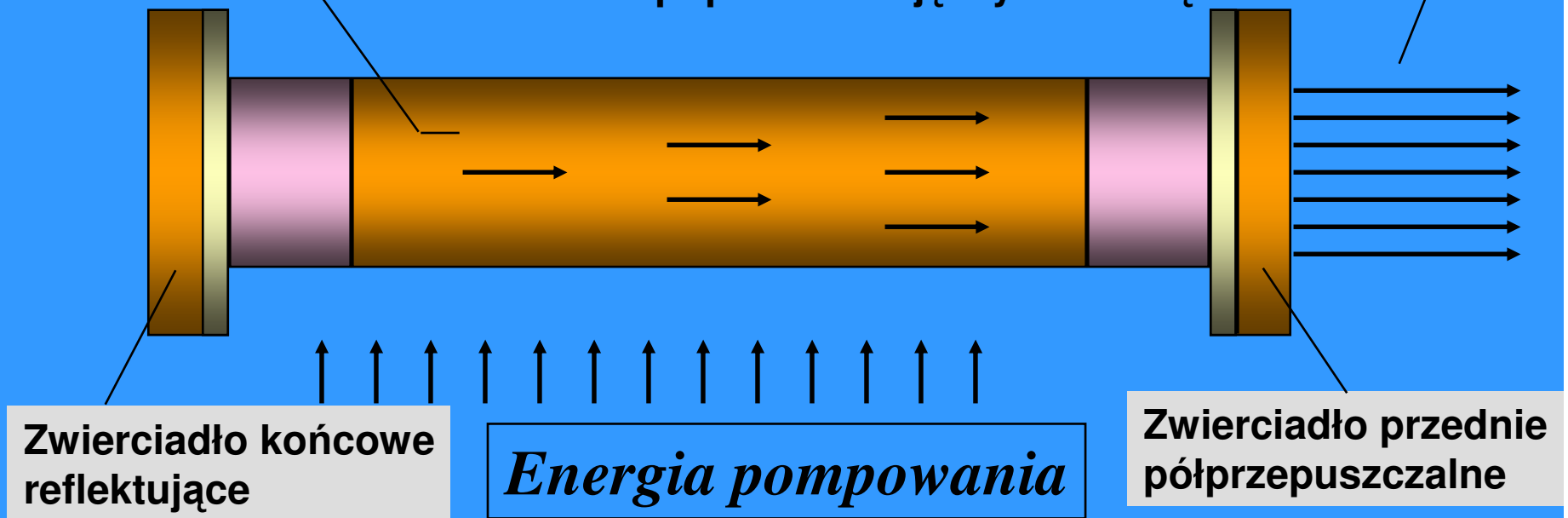
- Cięcie
- Spawanie
- Nagrzewanie powierzchniowe i hartowanie
- Drażnienie
- Przetapianie powierzchniowe
- Natapianie – szybkie laserowe prototypowanie
- Ablacja i osadzanie laserem impulsowym

# Budowa lasera

**Promieniowanie laserowe**  
równoległe, jednobarwne, spójne

Materiał laserujący

Wzmocnienie poprzez emisję wymuszoną



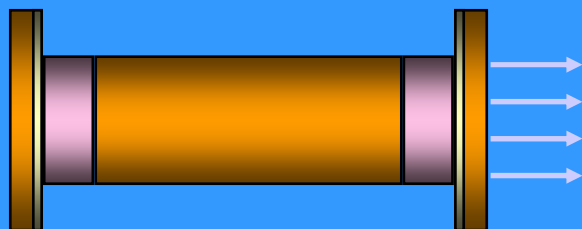


---

# Właściwości promieniowania laserowego

## ***Mała rozbieżność***

**Laser**



**mocno skupione,  
równoległe**

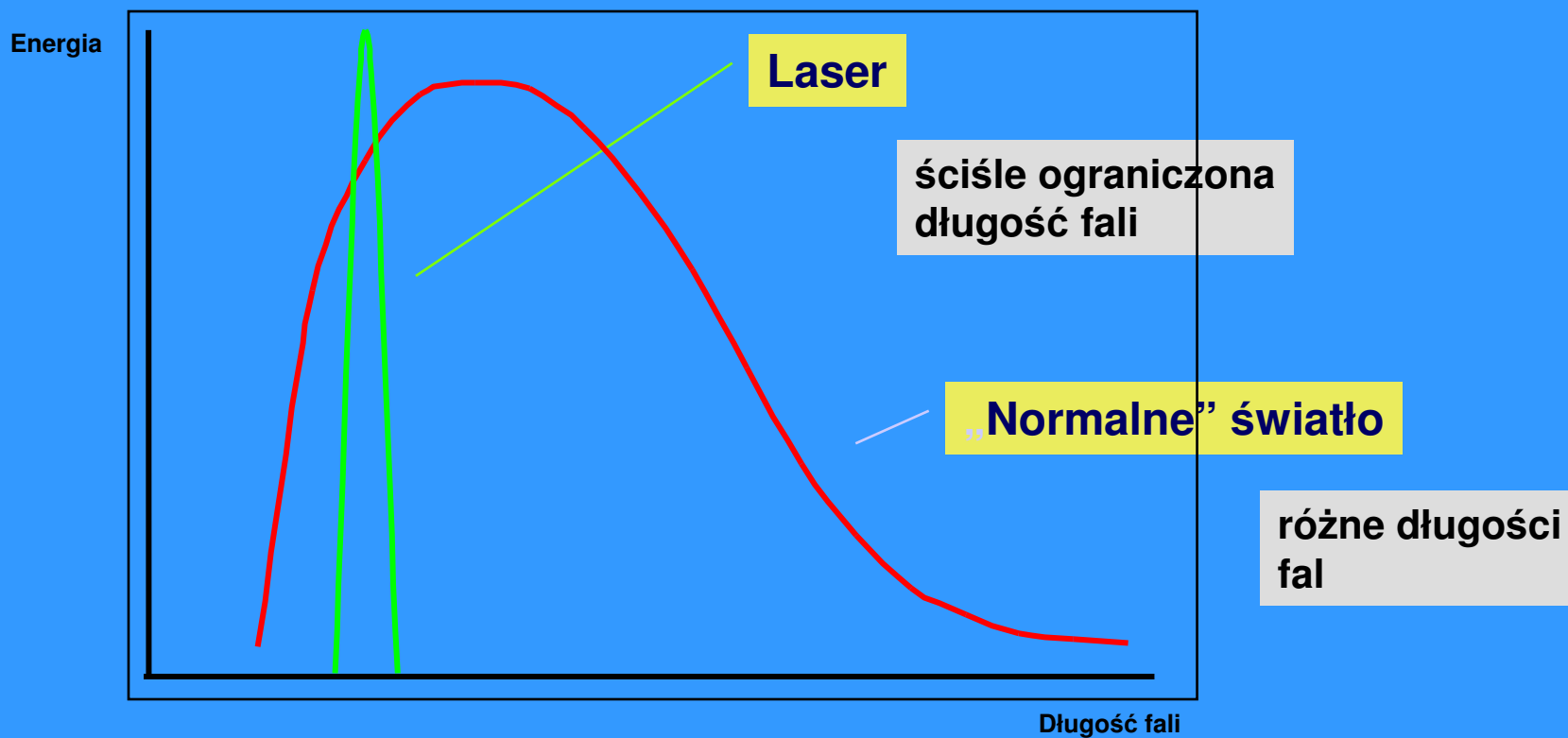
**„Normalne” światło**



**rozproszone,  
przestrzenne**

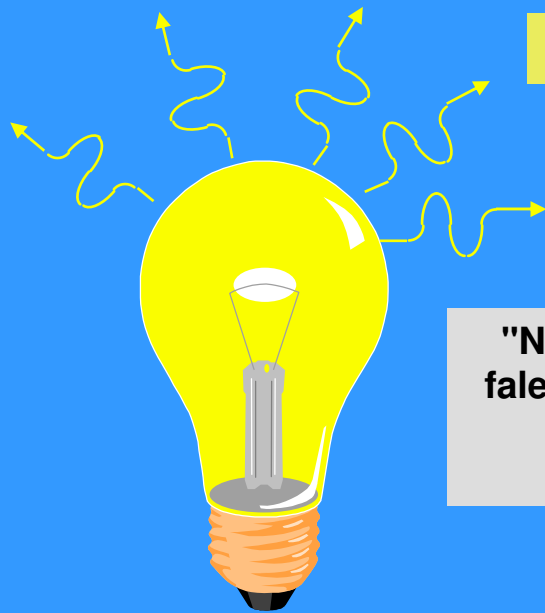
# Właściwości promieniowania laserowego

## *Monochromatyczność (jednobarwność)*



## Właściwości promieniowania laserowego

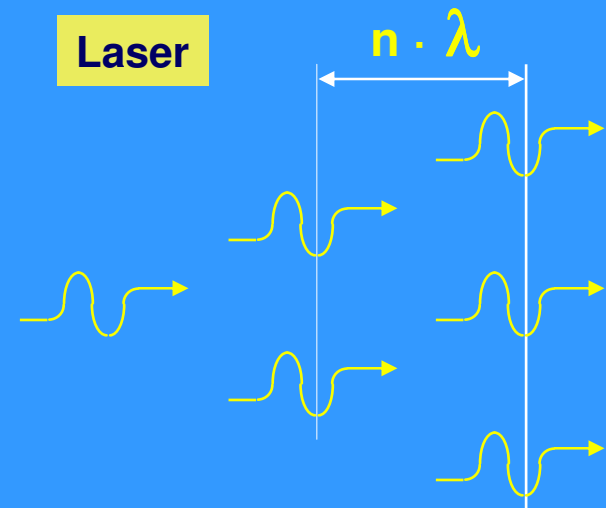
### ***Spójność (czasowa i przestrzenna)***



**"Normalne" światło**

**"Normalne" światło,  
fale różnią się w fazie,  
rozchodzą się  
przestrzennie**

**Laser**



**Promieniowanie laserowe,  
fale w tej samej fazie i  
amplitudzie**

## Typy laserów

Laser	Budowa	Materiał laserujący	Zastosowanie
Hel-Neon Argon Tlenek węgla	Gazowy Gazowy Gazowy	Ne Ar CO <sub>2</sub>	Pomiary Holografia Obróbka materiałów
Rubin Nd-YAG	Ciało stałe Ciało stałe	Cr Nd	Obróbka materiałów Obr.materiałów- precyzyjna
Barwnikowy	Ciekły	Organ. barwnik	Spektroskopia
Półprzewodnikowy	Ciało stałe	Ga As	Opt.przekaz inform. Obróbka materiałów