



POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

Praca doktorska:

**Cienkie warstwy z borków wolframu osadzone impulsem laserowym
i metodą rozpylania magnetronowego – wpływ parametrów procesu
na osadzone warstwy.**

Autor: mgr inż. Justyna Ilona Chrzanowska-Giżyńska

Promotor: prof. dr hab. Zygmunt Szymański

Promotor pomocniczy: dr hab. Jacek Hoffman

Badania do pracy były prowadzone w ramach projektu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki NCN, numer projektu 2015/19/N/ST8/03928, tytuł projektu :

„Supertwarde cienkie warstwy z borków wolframu – wpływ mikrostruktury i składu chemicznego na własności fizyko – chemiczne”

*Składam serdeczne podziękowania
prof. dr hab. Zygmuntovi Szymańskiemu
za ogromną pomoc w napisaniu tej pracy
oraz
przyjacielowi i nauczycielowi
dr hab. Jackowi Hoffmanowi
za wsparcie i życzliwość.*

Pracę dedykuję mężowi – mojej miłości.

STRESZCZENIE

Tematem tej pracy są badania powłok z borków wolframu osadzonych impulsem laserowym o długościach fali 355 i 1064 nm lub magnetronem z zasilaczem RF. Podczas osadzania korzystano z tarczy wykonanych metodą Spark Plasma Sintering o stosunku boru do wolframu równym 2,5 oraz 4,5. Powłoki były osadzane na podłożu krzemowym o orientacji (100) w temperaturze pokojowej lub grzonym do temperatury nie większej niż 570 °C. Tarcze i powłoki zostały scharakteryzowane pod kątem mikrostruktury i struktury fazowej za pomocą dyfraktometrii promieniowania X, a ich powierzchnia była obserwowana za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Dla wybranych powłok wykonano analizę składu chemicznego za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego i spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X oraz przeprowadzono analizę zdjęć wykonanych za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Twardość i moduł Younga powłok zostały zbadane w teście nanoindentacji.

Powłoki osadzone laserem impulsowym zbadano pod kątem wpływu długości fali promieniowania laserowego, gęstości energii (fluencji) i temperatury podłoża. Zgodnie z oczekiwaniami szybkość osadzania rosła z fluencją i była większa dla krótszej fali. Powłoki były chropowate i miały na powierzchni liczne krople, których wielkość i liczba były mniejsze przy osadzaniu dłuższą falą i niższą fluencją. Określono czynniki wpływające na powstawanie kropli na powierzchni powłok oraz zbadano strukturę krystaliczną powłok. Powłoki osadzone bez grzania podłoża były całkowicie amorficzne, a dla powłok osadzonych na podłożu o temperaturze 570 °C zidentyfikowano fazę krystaliczną. Powłoka osadzona z tarczy WB_{2,5} promieniowaniem o długości 1064 nm przy fluencji 9,3 J/cm² składała się z fazy β-W₂B i fazy β-WB, a pozostałe powłoki miały fazę krystaliczną β-WB₃. Okazało się również, że wszystkie powłoki o fazie krystalicznej β-WB₃ pomimo obecności licznych kropli na ich powierzchni mają bardzo wysoką twardość od 36 ± 10 do 50 ± 10 GPa i moduł Younga 480 ± 29 GPa przy obciążeniu 30 mN.

Dla powłok osadzanych magnetronem określono wpływ mocy rozpylania, ciśnienia roboczego i temperatury podłoża na właściwości powłok. Powłoki osadzone magnetronem miały bardzo gładką powierzchnię, a szybkość ich osadzania była przynajmniej dwukrotnie większa niż powłok osadzanych laserem. Zwiększała się ona ze wzrostem mocy rozpylania, natomiast nie zauważono, aby wpływ na nią miało ciśnienie robocze. Stwierdzono, że powłoki osadzone na podłożu o temperaturze 320 °C i niższej są amorficzne. Powłoki osadzone na podłożu grzonym do temperatury 430 °C i wyższej miały drobnoziarnistą strukturę kolumnową, gdzie kolumny rosły prostopadle do powierzchni podłoża a ich średnica wynosiła około 30 – 40 nm. Wszystkie powłoki krystaliczne składały się z fazy α-WB o silnej orientacji krystalicznej (101). Amorficzna powłoka osadzona na podłożu o temperaturze 320 °C miała twardość ok 14 % mniejszą niż powłoki krystaliczne. Krystaliczne powłoki osadzone magnetronem miały twardość przekraczającą 40 GPa i moduł Younga powyżej 383 GPa przy obciążeniu 50 mN.

ABSTRACT

Thin tungsten boride layers deposited by laser pulse with wavelengths of 355 nm and 1064 nm or deposited by magnetron with RF power supply are the subject of this work. Targets with a boron to tungsten ratio of 2.5 and 4.5 that were used during the deposition process were synthesized by Spark Plasma Sintering. Layers were deposited on a (100) silicon substrate in room temperature or at temperature up to 570 °C. The microstructure and the phase composition of targets and layers were characterized for by X-Ray Diffraction and their surface was observed on Scanning Electron Microscope. The chemical composition was estimated by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Moreover, Transmission Electron Microscopy analysis were done for selected layers. The mechanical properties like hardness and Young modulus were investigated in the nanoindentation test.

The effect of laser wavelength, power density and substrate temperature on the properties of layers deposited by laser pulse was investigated. As expected, the deposition rate increase with power density and was higher for shorter wavelength. Pulsed laser deposited layers had numerous droplets that size and number decreased with lower power density and longer wavelength. These droplets were the reason for high roughness. The factors influencing the formation of droplets on the layers surface and the crystalline structure of layers were determined. Layers deposited without substrate heating were amorphous and the layers deposited on a substrate at 570 °C had a crystalline phase. Layers deposited from WB_{2.5} target with a 1064 nm wavelength and a power density of 9.3 J/cm² had two crystalline phases β -W₂B and β -WB. Other layers had β -WB₃ phase. It has been found that all layers with β -WB₃ phase have a very high hardness, from 36 ± 10 to 50 ± 10 GPa and Young modulus of 480 ± 29 GPa under the load of 30 mN.

For magnetron sputtering the effects of sputtering power, working gas pressure and substrate temperature on the properties of deposited layers were determined. Magnetron-deposited layers had a very smooth surface and their deposition rate was at least twice that of laser deposited layers. Deposition rate increased with the sputtering power. No effect of the working pressure on deposition rate was observed. Layers deposited on a substrate of 320 °C and lower were amorphous. Layers deposited on a substrate heated to 430 °C and higher had a fine-grained columnar structure, the columns grew perpendicular to the substrate surface and their diameter was about 30 – 40 nm. All layers consisted of α -WB phase and had strong (101) orientation. The amorphous coatings deposited on a substrate heated to 320 °C had about 14% lower hardness than the crystalline coatings. Crystalline coatings had a hardness higher than 40 GPa and Young modulus greater than 383 GPa under the load of 50 GPa.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	i
Abstract	ii
Spis treści.....	iii
Nazewnictwo	v
Wykaz skrótów	vii
1. Wprowadzenie	1
2. Borki wolframu	6
2.1. Projektowanie materiałów supertwardych.....	6
2.2. Struktury chemiczne i fazowe	13
2.2.1. W_2B	13
2.2.2. WB	15
2.2.3. WB_2 i W_2B_5	18
2.2.4. WB_3 i WB_4	21
3. Powłoki osadzone impulsem laserowym.....	24
3.1. Osadzanie powłok impulsem laserowym	24
3.2. Absorpcja promieniowania laserowego i ablacja.....	26
3.3. Obłok plazmowy	29
3.4. Proces osadzania	31
3.5. Eksplozja fazy.....	35
Wyniki pomiarów i ich analiza	39
3.6. Tarcze	39
3.6.1. Tarcza $WB_{2,5}$	40
3.6.2. Tarcza $WB_{4,5}$	42
3.7. Warunki procesu osadzania	43
3.8. Morfologia powierzchni	46
3.9. Analiza powstawania kropli.....	52
3.9.1. Badania obłoku.....	52
3.9.2. Powłoki osadzone z tarcz W , B , TiB_2	54
3.10. Analiza XRD.....	59
3.11. Test nanoindentacji	69
4. Powłoki rozpylane magnetronem	72
4.1. Opis procesu osadzania	72
Wyniki pomiarów i ich analiza	76
4.2. Warunki procesu osadzania	76

4.3.	Mikrostruktura, skład chemiczny i struktura fazowa powłok	78
4.4.	Porównanie powłok osadzanych przy różnych parametrach procesu.....	85
4.4.1.	Wpływ ciśnienia i mocy rozpylania magnetronu.....	85
4.4.2.	Wpływ temperatury podłoża.....	89
4.5.	Test nanoindentacji	91
4.5.1.	Wyniki twardości i porównanie powłok	92
4.5.2.	Ocena wyników testu nanoindentacji	96
5.	Podsumowanie wyników i wnioski.....	99
	Spis przeprowadzonych badań.....	102
	Wykaz publikacji autora	103
	Bibliografia.....	105
	Dodatek:	114

NAZEWNICTWO

A_f	powierzchnia odcisku w materiale powłoki
A_s	powierzchnia odcisku w materiale podłoża
A	Pole powierzchni obszaru wgłębnika oddziałujące na badany materiał, $A = A_f + A_s$
a_1, a_2	przekątne odcisku wgłębnika
α	współczynnik pochłaniania
α_T	akomodacja termiczna
α_H	współczynnik zależny od geometrii indentera, adhezji powłoki do podłoża, umocnienia materiału podłoża podczas testu twardości i pęknięcia kompozytu powłoka – podłoże
B	Współczynnik sprężystości objętościowej
B_s	stała zależna od twardości podłoża
β	szerokość połówkowa refleksu
β_{HP}	współczynnik wyznaczony na podstawie prawa Halla-Petcha i zależny od badanego materiału
d	średnia długość przekątnej odcisku, $d = 0,5(a_1 + a_2)$, m
d_{hkl}	średni rozmiar krystalitów
c	stała zależna od materiału powłoki i podłoża, $c = 2\sin^2 11^\circ$ dla twardego kruchego materiału powłoki na miękkim podłożu, kiedy nie występują pęknięcia powłoki
c_p	ciepło właściwe
E	moduł Younga
E_i	moduł Younga indentera
E_r	zredukowany moduł Younga
E_1	energia atomów zbliżających się do powierzchni
E_2	energia atomów odbitych od powierzchni
E_s	energia podłoża, zależna od jego temperatury i pojemności cieplnej
f	udział objętościowy kryształów o rozmiarze d_{hkl}
G	moduł sprężystości poprzecznej
h	głębokość wejścia wgłębnika
H	twardość
H_c	twardość kompozytu powłoka-podłoże
H_f	twardość powłoki
H_s	twardość podłoża
H_{f0}	twardość powłoki z uwzględnieniem ISE
H_{s0}	twardość podłoża z uwzględnieniem ISE
H_{0HP}	współczynnik twardości wyznaczony na podstawie prawa Halla-Petcha i zależny od badanego materiału

H_{GB}	tvardość fazy granicznej między ziarnami
I	natężenie wiązki laserowej
k	współczynnik przewodnictwa cieplnego
κ	współczynnik absorpcji w plazmie
L	energia sprężystości narastającej warstwy
L_m	ciepło topnienia
L_v	ciepło parowania
λ	długość fali promieniowania
m	masa
n_{abs}	współczynnik absorpcji promieniowania
ν_i	współczynnik Poissona indentera
ν	współczynnik Poissona badanego materiału
P	siła nacisku wgłębnika
P_{sat}	przesycenie atomów w narastającej powłoce
R_a	chropowatość
R	współczynnik odbicia
ρ	gęstość masowa materiału
S	energia promieniowania laserowego zaabsorbowana przez jednostkę objętości materiału
S_k	szywność kontaktowa (tangens kąta nachylenia krzywej obciążania)
t	grubość powłoki
T	temperatura
T_k	temperatura krytyczna
T_w	temperatura wrzenia
τ	czas trwania impulsu
θ	kąt Bragga
u	prędkość recesji powierzchniowej

WYKAZ SKRÓTÓW

BF	ang. Bright Field, obrazowanie w jasnym polu
CVD	ang. Chemical Vapor Deposition, chemiczne osadzanie z fazy gazowej
DF	ang. Dark Field, obrazowanie w ciemnym polu
DC	ang. Direct Current, prąd stały
DLC	ang. Diamond Like Carbon, warstwa diamentopodobna
EDS	ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
FIB	ang. Focus Ion Beam, skaningowy mikroskop jonowy
ISE	ang. Indentation Size Effect, wpływ wielkości wgłębienia (na wynik twardości)
MS	ang. Magnetron Sputtering, rozpylanie magnetronowe
PLD	ang. Pulsed Laser Deposition, osadzanie impulsem laserowym
PLA	ang. Pulsed Laser Ablation, ablacja impulsem laserowym
PVD	ang. Physical Vapour Deposition, osadzanie fizyczne z fazy gazowej
RF	ang. Radio Frequency, częstotliwość radiowa
SAED	ang. Selected Area Electron Diffraction, dyfrakcja elektronów w ograniczonym polu
SEM	ang. Scanning Electron Microscope, skaningowy mikroskop elektronowy
SPS	ang. Spark Plasma Sintering, iskrowe spiekanie plazmowe
STEM	ang. Scanning-Transmission Electron Microscope, skaningowo-transmisyjny mikroskop elektronowy
TEM	ang. Transmission Electron Microscopy, transmisyjny mikroskop elektronowy
XPS	ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
XRD	ang. X-Ray Diffraction, dyfrakcja promieniowania X

1. WPROWADZENIE

Nieustanny rozwój techniki powoduje rosnące zapotrzebowanie na nowe supertwarde, nieściśliwe materiały charakteryzujące się jednocześnie wysoką stabilnością termiczną, chemiczną i odpornością na zużycie [1]. Obecnie, najtwardszym przemysłowo stosowanym materiałem jest diament ($H_v \approx 96$ GPa [2]), jednak grafityzacja w temperaturze powyżej ~ 1000 °C [3, 4] i silne powinowactwo do żelaza ograniczają możliwość jego stosowania. Materiałem o porównywalnej z diamentem twardości jest regularny azotek boru (c-BN) [5], który ma twardość $H_v = 63$ GPa [6]. Niestety jego produkcja jest kosztowna, ponieważ wymaga stosowania wysokiej temperatury (3000-4000 K [7]) i wysokiego ciśnienia (11 – 12 GPa dla temperatury 2000K i wyższej [7]), czyli warunków podobnych do syntezy diamentu. Dodatkowo c-BN nie może być osadzany w postaci powłok na stopach metali lekkich, ponieważ takie stopy w wyniku długotrwałego przebywania w temperaturze powyżej 200 °C mogą ulec niekorzystnym przemianom fazowym i strukturalnym, prowadzącym do obniżenia właściwości mechanicznych [8]. Wymienione problemy związane ze stosowaniem diamentu i c-BN są przyczyną dużego zainteresowania nowymi materiałami supertwardymi, czyli o twardości powyżej 40 GPa, które są pozbawione tych wad.

Wśród kandydatów na materiały supertwarde, które swoją twardością mogą konkurować nawet z diamentem wymieniane są (i) związki metali grupy przejściowej (np. renu, molibdenu, wolframu) z borem, węglem lub azotem, (ii) związki pierwiastków lekkich (takich jak bor, węgiel, azot i tlen) oraz (iii) materiały o ukształtowanej mikrostrukturze, w tym powłoki wielowarstwowe [9 – 11]. Dotychczas opublikowane wyniki obliczeń teoretycznych związków metali grupy przejściowej z borem [12 – 21] pokazują, że dzięki dużej gęstości elektronów i obecności wiązań kowalencyjnych stanowią one ważną grupę potencjalnie supertwardych materiałów. Do wspomnianej grupy materiałów należą związki boru i wolframu.

Borki wolframu po raz pierwszy zostały zsyntezowane już w latach 40-tych [22], jednak literatura z tego okresu nie przedstawia właściwości mechanicznych tego materiału. Jedną z pierwszych prac teoretycznych analizujących możliwość wytworzenia różnych związków boru i wolframu oraz ich właściwości jest publikacja Gu i wsp. [29] (2008). W pracy [29] przedstawiono wyniki obliczeń współczynnika sprężystości objętościowej (B) oraz twardości (H) dla WB_2 (B = 372 GPa, H = 19,9 GPa) i WB_4 (B = 304 GPa, H = 38,4 GPa). Obliczenia Wang i wsp. [15] (2008) potwierdzają wysoką odporność na ściskanie i twardość WB_4 (B = 292,7 – 324,3 GPa, H = 41,1 – 42,2 GPa). Dalszą dyskusję na temat stabilności i własności mechanicznych borków wolframu przedstawili Zhao i wsp. [14] (2010). W pracy [14], bazując na teorii funkcjonału gęstości i analizie entalpii tworzenia

struktury przy danym ciśnieniu, przedstawiono zakres stabilności wybranych borków wolframu, przy czym W_2B i WB okazały się stabilne termodynamicznie przy ciśnieniu zerowym, przy ciśnieniu 60 GPa WB i WB_2 , natomiast przy ciśnieniu 100 GPa WB i WB_4 . W pracy [14] stwierdzono również wysoką twardość WB_2 ($H = 39,4$ GPa). Liang i wsp. [17] (2013) wskazuje kolejny potencjalnie bardzo twardy borek wolframu, którym jest WB_3 ($H = 38,3$ GPa). Wyżej przedstawione prace dotyczą analizy najwyżej kilku struktur związków boru i wolframu, natomiast wyniki obliczeń zawierające dokładny opis struktury chemicznej, stabilności i własności mechanicznych dotychczas zidentyfikowanych borków wolframu przedstawił dopiero Cheng i wsp. [21] (2013). W pracy [21] opisano różne struktury następujących związków: W_2B , W_8B_7 , WB , W_2B_3 , WB_2 , W_2B_5 , WB_3 i WB_4 , przy czym autorzy zwrócili uwagę na wysoką twardość WB_2 ($H = 39,7$ GPa) i WB_3 ($H = 36,9$ GPa).

Wśród dotychczas wytworzonych związków boru i wolframu można wymienić W_2B [23], WB [19, 23, 26], WB_2 [23, 37], W_2B_5 [19, 23, 37] WB_3 [28] i WB_4 [29, 30]. Materiały te były wytworzone w różnych ośrodkach i przy pomocy różnych technik, a wyżej wymienione publikacje nie zawsze zawierają pełną charakterystykę materiału: opis mikrostruktury, struktury krystalicznej i własności mechanicznych. Z tego powodu, choć informacje o borkach wolframu pojawiają się w literaturze od około 70 lat [22], to nadal brakuje systematycznej analizy ich własności. Dodatkowo, w przypadku materiałów objętościowych i borków wolframu (WB_x) o dużej zawartości boru ($x \geq 3$) trudno jest uzyskać materiał o jednorodnej strukturze fazowej [28, 30], co powoduje liczne dyskusje na temat interpretacji charakteryzacji struktury chemicznej i fazowej oraz wyników badań mechanicznych dotychczas wytworzonych borków wolframu [22–30]. Pomocna może tu być analiza cienkich warstw, ponieważ materiał o jednorodnym składzie chemicznym i fazowym może być otrzymany w postaci powłok, np. w procesach osadzania z fazy gazowej (Physical Vapour Deposition – PVD). Dzięki możliwości sterowania parametrami procesu techniki te dają możliwość precyzyjnego doboru warunków osadzania powłok, dzięki czemu materiał powłoki ma ściśle określony skład chemiczny i mikrostrukturę. Niestety, mimo tego, że techniki PVD są powszechnie stosowane do osadzania supertwardych materiałów, to istnieje jedynie kilka prac przedstawiających tak osadzone powłoki z borków wolframu [24, 36, 37, 38].

Jak dotąd, powłoki z borków wolframu zostały wytworzone metodą osadzania femtosekundowym impulsem laserowym (WB_4 [36]), rozpylania magnetronem (WB_2 [37, 38]) i metodą rozpylania jonowego (α - WB , β - WB , WB_2 [24]). Analiza wymienionych prac pokazuje, że zależnie od zastosowanej techniki osadzania, zmienia się relacja między stechiometrią tarczy i powłoki (w dalszej części pracy, jeśli nie zaznaczono inaczej, określenie proporcji pierwiastków związku dotyczy ich stosunku atomowego). Dla powłok osadzanych laserem femtosekundowym [36] zaobserwowano, że ablacja z tarcz $WB_{2.5}$ i $WB_{4.5}$ (tzn. o zawartości B/W równym 2,5 lub 4,5) w identycznych warunkach eksperymentalnych, powoduje powstanie powłok WB_x w których $x \approx 4$. Oznacza to, że powłoka nie

odwzorowuje składu tarczy a warunki krystalizacji są prawdopodobnie najkorzystniejsze dla syntezy WB_4 . Dla porównania, przy rozpylaniu magnetronem tarczy WB_2 w uzyskanych powłokach WB_x stosunek B/W wynosił 0,69 – 1,9 [37, 38], natomiast powłoki osadzone metodą rozpylania jonowego z tarczy $WB_{2,5}$ miały zawartość B/W od 1,38 do 2,09 [24], w zależności od warunków eksperymentu. Różnice składu fazowego wytworzonych powłok są konsekwencją różnic w przenoszeniu składu tarczy i energii osadzanych cząstek: powłoki osadzone laserem femtosekundowym zawierały fazę WB_4 , powłoki osadzone magnetronem fazę WB_2 , a powłoki osadzone jonowo fazę amorficzną, WB_2 lub wysokotemperaturową fazę β -WB. Poza różnicą w przenoszeniu składu tarczy różne techniki pozwalają na uzyskanie innego profilu powierzchni powłok, co doskonale widać porównując chropowate, składające się z gęsto upakowanych kropli powłoki osadzone laserem [36] i bardzo gładkie powłoki rozpylone magnetronem [37, 38]. W wymienionych pracach można znaleźć informacje o twardości powłok, ich szybkości zużycia oraz stabilności termicznej. Podsumowanie dotychczas osadzonych powłok z borków wolframu przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Podsumowanie publikacji o powłokach z borków wolframu

	Rau i wsp. [36] (2011)		Jiang i wsp. [37] (2013)	Liu i wsp. [38] (2014)	Sobol [24] (2006)
Technika osadzania	Laser femtosekundowy		Magnetron z zasilaczem DC	Magnetron z zasilaczem DC	Rozpylanie katodowe
Stosunek B/W tarczy	2,5	4,5	2	2	2,5
Stosunek B/W powłok	4		1,9	1,64 – 0,69, zależnie od polaryzacji podłoża	2,17 – 1,38 zależnie od temperatury podłoża
Faza krystaliczna	WB_4		WB_2	WB_2	Amorficzna, WB_2 lub β -WB, zależnie od temperatury podłoża i stosunku B/W
Twardość [GPa]	42 ± 5	50 ± 6	43,2 ± 5	21,9 – 40,49, zależnie od temperatury i polaryzacji podłoża	Brak danych
Szybkość zużycia [$10^{-6} \cdot \text{mm}^3/\text{mN}$]	Brak danych		6,5	0,23 – 1,2	Brak danych
Stabilność cieplna	Brak danych		Brak danych	Brak danych	Powyżej temperatury 900 °C powłoki ulegają przemianom fazowym

Przedstawione prace potwierdzają, że twardość borków wolframu może przekraczać 40 GPa i że mają one ogromny potencjał do konkurowania z najtwardszymi znanymi materiałami. Z drugiej

strony powyższe publikacje pokazują jak skąpe informacje o powłokach z borków wolframu są obecnie dostępne w literaturze. Niektóre wyniki pozostawione są bez próby wyjaśnienia, np. autorzy [38] nie komentują, dlaczego mimo spadku stosunku B/W do 0,64, powłoki nadal mają fazę WB_2 . Dlatego, w celu praktycznego stosowania powłok z borków wolframu konieczne jest zrozumienie procesów zachodzących podczas osadzania tego typu powłok, dokładna charakterystyka ich własności fizykochemicznych i mechanicznych. Ponadto, dotychczas wiele związków boru i wolframu nie zostało wytworzonych, więc ich własności przewidywane teoretycznie nadal nie zostały potwierdzone eksperymentalnie. Aby móc porównać i wyselekcjonować borki wolframu o najlepszych właściwościach konieczne jest przeprowadzenie nowych eksperymentów.

Warto zaznaczyć, że uzyskiwanie borków wolframu w postaci powłok i ich analiza mają kilka interesujących aspektów. Po pierwsze, jednym z najczęstszych zastosowań supertwardych materiałów są powłoki, które dzięki wysokiej twardości mogą zwiększyć niezawodność i trwałość elementów, zachowując stosunkowo niską cenę. Realizowane jest to przez zastosowanie supertwardych powłok na elementy maszyn, urządzeń i narzędzi wykonane z tańszych materiałów. Po drugie, dotychczas wytworzone powłoki z borków wolframu mają twardość wyższą niż wskazywały na to obliczenia teoretyczne jak również wyższą niż uzyskany eksperymentalnie odpowiedni materiał objętościowy. Na przykład teoretycznie obliczona twardość WB_4 wynosi zależnie od typu struktury krystalicznej od 3 do 35 GPa [21], twardość polikrystalicznej tarczy WB_4 wykonanej metodą spiekania wiązką elektronów wynosi 25 ± 2 GPa [36], natomiast twardość powłok WB_4 o strukturze drobnoziarnistej jest równa 50 ± 6 GPa [36]. Pokazuje to, że różne techniki wytwarzania dają możliwość kształtowania mikrostruktury i dzięki temu dodatkowe polepszenie własności mechanicznych [34, 35]. Dobrą ilustracją tego zjawiska jest zmniejszenie rozmiaru ziaren materiału, które powoduje ograniczenie ruchu dyslokacji, i w ten sposób zwiększenie twardości [10, 11] czy też sterowanie kształtem ziaren i ich orientacją w stosunku do przewidywanych naprężeń, które pozwala na optymalizowanie własności mechanicznych elementów, w tym odporności na pękanie.

Jak widać z przytoczonych prac supertwarde powłoki osadzone są zwykle metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej, wśród których można wymienić osadzanie impulsem laserowym (Pulsed Laser Deposition – PLD), wiązką elektronową, rozpylanie termiczne, jonowe czy rozpylanie magnetronowe (Magnetron Sputtering – MS). W pracy tej są porównywane powłoki osadzone metodą PLD oraz MS.

Opierając się na przedstawionych powyżej badaniach teoretycznych korzystających z metod kwantowo-mechanicznych (głównie teorii funkcjonału gęstości) służących do modelowania struktury cząsteczek chemicznych i kryształów oraz na znajomości metody PLD i rozpylania magnetronowego postawiono tezę, że co najmniej jedna z tych metod pozwoli na uzyskanie stabilnych, cienkich

(o grubości kilkuset nm) pokryć o twardości przekraczającej 40 GPa. Uzyskanie takich pokryć jest celem niniejszej pracy.

Osadzanie impulsem laserowym jest metodą wykorzystującą oddziaływanie wiązki laserowej z materiałem tarczy. Promieniowanie laserowe o dużym natężeniu $I \geq 10^8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ powoduje ablację materiału tarczy. Takie gęstości energii sprawiają, że można odparować każdy znany materiał. Odparowany materiał tworzy obłok plazmowy składający się z elektronów, jonów, i atomów, który przemieszcza się prostopadle do powierzchni tarczy, a następnie osadza się na umieszczonym naprzeciwko tarczy podłożu [39]. Proces osadzania impulsem laserowym realizowany jest w warunkach próżni lub obecności gazu roboczego. Metoda PLD umożliwia zmianę warunków osadzania poprzez zmianę długości fali promieniowania laserowego, energii impulsu, ciśnienia w komorze roboczej oraz sterowanie grubością osadzanej warstwy poprzez zmianę liczby impulsów. Reaktywny gaz roboczy daje możliwość sterowania składem chemicznym obłoku a co za tym idzie osadzanego materiału. Dzięki możliwości precyzyjnej kontroli procesu, technika ta często jest wykorzystywana w próbach osadzania nowych materiałów.

Drugą metodą osadzania powłok przedstawioną w tej pracy jest rozpylanie magnetronowe, które do rozpylania materiału tarczy wykorzystuje skrzyżowane pola elektryczne i magnetyczne działające w rozrzedzonym gazie. W wyniku oddziaływania pola elektrycznego następuje wyładowanie w gazie, natomiast pole magnetyczne zakrzywia ruch zjonizowanych cząstek gazu tak, że poruszają się w kierunku tarczy i po uderzeniu w tarczę wybijają z niej atomy. Wybijane cząstki dyfundując przemieszczają się w kierunku podłoża i po osiągnięciu jego powierzchni kondensują na nim [39]. Podobnie jak PLD metoda MS daje możliwość sterowania składem chemicznym osadzanej warstwy i kształtowania mikrostruktury poprzez zmianę warunków osadzania, do których należą ciśnienie i skład gazu roboczego, moc wydzielana na materiale rozpylanym, temperatura podłoża oraz odległość tarcza-podłoże.

W prezentowanej pracy doktorskiej przedstawiono wyniki osadzania borków wolframu dwoma opisanymi powyżej metodami. Dokonano analizy wpływu parametrów osadzania impulsem laserowym i magnetronem na własności powłok (przenoszenie składu stechiometrycznego tarczy, możliwość kształtowania mikrostruktury, jakość powierzchni i twardość wytworzonych powłok). Przeprowadzono analizę wpływu mikrostruktury i struktury fazowej powłok na ich własności mechaniczne i porównano powłoki z borków wolframu wytworzone metodą PLD i MS.

2. BORKI WOLFRAMU

2.1. Projektowanie materiałów supertwardych

Tematem tej pracy jest eksperymentalna weryfikacja możliwości wytworzenia borków wolframu i zbadanie ich właściwości. Jedną z przyczyn podjęcia tego tematu były wyniki obliczeń teoretycznych, które wskazują na dobre właściwości mechaniczne borków wolframu. Ze względu na to, że w pracy pojawiają się odniesienia do wspomnianych wyników teoretycznych, zdecydowano się po krótkce przedstawić proces teoretycznego projektowania nowych materiałów i przewidywania ich własności mechanicznych.

Materiałami supertwardymi nazywana jest grupa materiałów o twardości Vickersa przekraczającej 40 GPa [1, 43]. Wiele materiałów tego typu, np. c-BN i c-C₃N₄, powstało w wyniku prognoz materiałoznawczych, które bazują na wykorzystaniu obserwacji doświadczalnych w obliczeniach termodynamicznych. Symulacje własności mechanicznych takich materiałów zaczynają się od przyjęcia założenia, że istnieje nowy związek chemiczny o strukturze krystalograficznej analogicznej do już znanego materiału o pożądanych własnościach. Następnie, na podstawie występujących w materiale wiązań chemicznych, czyli konfiguracji elektronów walencyjnych w ciele stałym, określane są energia i stopień jonowości wiązań między atomami [2, 21, 44, 47]. Najwyższą odporność na odkształcenie mają materiały o wysokiej gęstości elektronów walencyjnych i krótkich wiązaniach kowalencyjnych [1, 11, 47, 55, 57]. Jest to związane z wysoką energią wiązań kowalencyjnych i ich kierunkowym charakterem, dzięki czemu generowane w materiale naprężenie musi być bardzo wysokie, aby spowodować odkształcenie plastyczne. W przypadku wiązań metalicznych i jonowych, wiązania są zdelokalizowane, przez co twardość takich materiałów jest niższa i zdominowana przez czynniki zewnętrzne takie jak niejednorodności, wtrącenia, granice ziaren czy dyslokacje.

Znajomość energii wiązań pozwala określić stałe sprężystości materiału, współczynnik sprężystości objętościowej Helmholtza (B), moduł sprężystości poprzecznej Kirchhoffa (G), moduł Younga (E) i współczynnik Poissona (ν). Następnie, na podstawie półempirycznych równań, np. (2.1) [2] lub (2.2) [21], wyznaczana jest twardość wewnętrzna H_v projektowanego materiału, czyli twardość idealnego kryształu o danym składzie chemicznym i strukturze krystalicznej.

$$H_v = 0,92 \left(\frac{G}{B}\right)^{1,137} G^{0,708} \quad (2.1)$$

$$H_v = 2\left[\left(\frac{B}{G}\right)^2 G\right]^{0,585} - 3 \quad (2.2)$$

Materiały supertwarde mają zwykle wysokie współczynniki B , G i E [1, 42, 43, 45, 46], przy czym wielkości te są powiązane ze sobą wzorami (2.3) i (2.4).

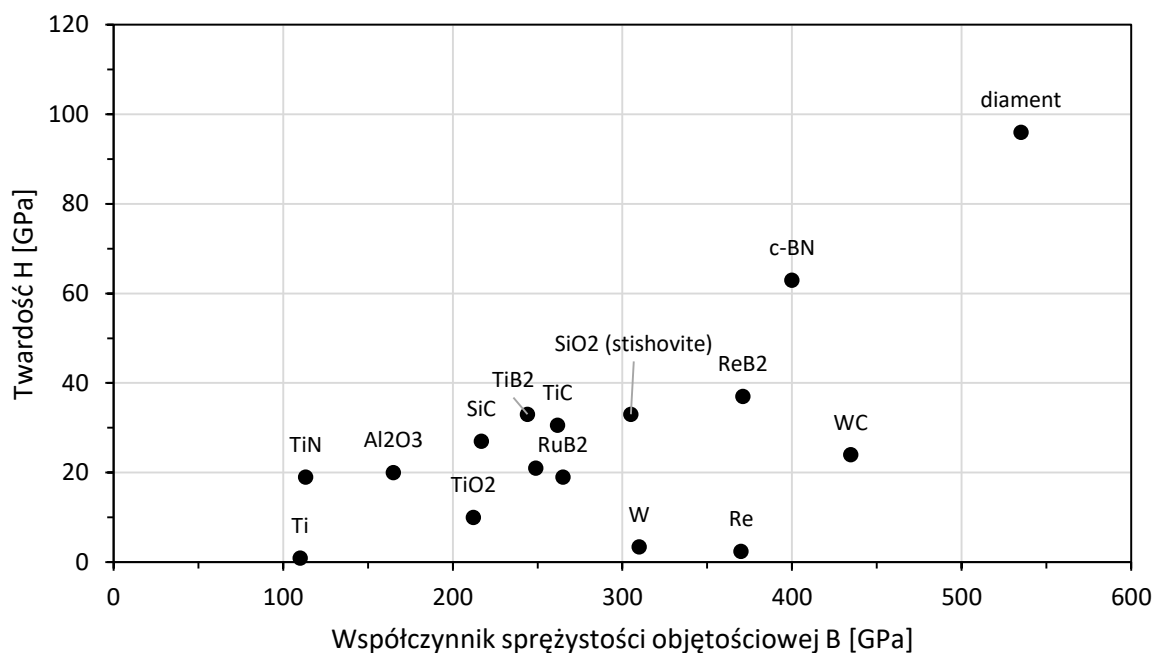
$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.3)$$

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.4)$$

Zależność twardości od wspomnianych współczynników występuje w przypadku materiałów krystalicznych, ponieważ odkształcenie plastyczne odpowiadające za twardość materiału zachodzi przez powstanie i ruch dyslokacji, a energia odkształcenia plastycznego wokół dyslokacji jest proporcjonalna do współczynnika sprężystości. Znakomitym przykładem potwierdzającym związek wysokiej twardości i wysokiego współczynnika sprężystości objętościowej jest diament, który ma najwyższy współczynnik Helmholtza i jednocześnie jest materiałem o najwyższej znanej twardości wewnętrznej (czyli twardości wynikającej z wiązań chemicznych a nie mikrostruktury). Z drugiej strony, analizując tab. 2 i rys. 1, gdzie przedstawiono zależność twardości od współczynnika sprężystości objętościowej wybranych materiałów można zauważyć, że współczynnik B nie ma jednoznacznego przełożenia na wynik twardości materiału. Rozbieżność twardości materiałów o podobnym współczynniku sprężystości objętościowej mogą być bardzo wysokie, co dobrze widzimy porównując twardość c-BN i WC.

Tab. 2. Twardość Vickersa i współczynnik sprężystości objętościowej wybranych materiałów

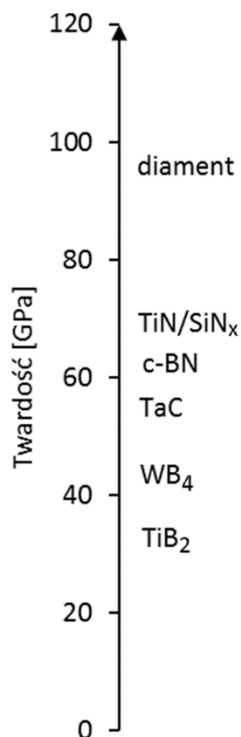
Materiał	H [GPa]	B [GPa]	Ref.	Materiał	H [GPa]	B [GPa]	Ref.
diament	96	535	[2]	Si₃N₄	21	249	[46]
c-BN	63	400	[6]	Al₂O₃	20	250	[49]
TiC	30,6	262	[51]	RuB₂	19,02	265	[50]
ReB₂	37	371	[50, 51]	TiN	19	113	[6]
SiO₂ (stishovite)	33	305	[49]	TiO₂	10	212	[6]
TiO₂	33	244	[49]	W	3,43	310	[62]
SiC	27	217	[6]	Re	2,45	370	[62]
WC	24	435	[6]	Ti	0,97	110	[62]



Rys. 1. Zależność twardości od współczynnika sprężystości objętościowej (wg danych przedstawionych w tab. 2).

Warto zwrócić uwagę jak duże różnice twardości występują między materiałami o porównywalnych wartościach współczynnika B. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest to, że wyniki podane w tab. 2 i rys. 1 odnoszą się do eksperymentalnie zmierzonych a nie teoretycznie modelowanych twardości. Oznacza to, że przedstawiają wyniki dla rzeczywistych materiałów, które nie są idealnym monokryształem, ale mają pewną mikrostrukturę, porowatość, orientację krystalograficzną, wielkość ziaren, wtrącenia i dyslokacje. Dla takich materiałów twardość zależy nie tylko od wiązań chemicznych, ale też od mikrostruktury. Wpływ mikrostruktury na twardość materiału jest często podejmowanym zagadnieniem podczas teoretycznego modelowania twardych materiałów [47, 52, 53], jednak trudno spotkać kompleksową analizę twardości wewnętrznej i zewnętrznej.

Modelowanie twardości wewnętrznej i zewnętrznej pozwala na zrozumienie podstawowych zależności fizycznych będących źródłem twardości, jednak wykorzystanie wyników modelowania w procesach wytwarzania jest problematyczne. Przyczyną jest trudność odwzorowania teoretycznie modelowanej mikrostruktury i składu fazowego w procesie wytwarzania. Z tego powodu badanie własności supertwardych materiałów i poszukiwania najlepszych metod ich wytwarzania wymaga dalszej analizy, czego podjęli się m. in. Levine i wsp. [1], Xu i wsp. [11] oraz Haines i wsp. [60]. Autorzy wymienionych prac proponują trzy obszary poszukiwań supertwardych materiałów: związki metali przejściowych z borem, węglem i azotem, związki lekkich pierwiastków, materiały o ukształtowanej mikrostrukturze. Na rys. 2 porównano twardości niektórych obecnie wykorzystywanych związków reprezentujących różne grupy supertwardych materiałów.



Rys. 2. Twardość Vickersa wybranych materiałów.

W pierwszej grupie potencjalnie supertwardych materiałów metal przejściowy zapewnia wysoką gęstość elektronów walencyjnych a lekki pierwiastek krótkie i silne wiązania kowalencyjne. Teoretycznie, twardość materiałów tego typu jest tym wyższa im wyższy jest stosunek lekkiego pierwiastka do metalu przejściowego [1], ponieważ lekki pierwiastek zapewnia większą gęstość wiązań kowalencyjnych, a nadmiar metalu może powodować zmniejszenie twardości z powodu powstawania w materiale wiązań metalicznych. Z drugiej strony wytworzenie związków o wysokiej zawartości lekkiego pierwiastka nie jest łatwe, ponieważ często są one niestabilne termicznie lub wymagają dostarczenia wysokiej energii podczas syntezy. Jedną z metod stosowanych w celu stabilizacji związków tego typu jest zastosowanie nadmiaru lekkiego pierwiastka w stosunku do syntezowanego związku, np. podczas spiekania WB₄ należy użyć mieszanki proszków boru i wolframu w stosunku B/W równym 4,5 lub 9, co przyczynia się do trudności w uzyskaniu jednofazowego materiału [1, 28, 26] i może obniżyć twardość przez obecność obszarów bogatych w bor [28]. Do związków metali grup przejściowych z lekkimi pierwiastkami są zaliczane m. in. ReB₂, OsB₂, WB₃, WB₄, PtC, IrN₂, PtN₂.

Drugą grupę potencjalnie supertwardych materiałów stanowią związki następujących lekkich pierwiastków: boru, węgla, azotu i tlenu. W związkach między tymi pierwiastkami powstają krótkie i silne wiązania kowalencyjne, zapewniające bardzo dużą wytrzymałość na ścinanie, a także wysoką twardość. W grupie tej znajdziemy związki takie jak BC_xN, BC_x, B₆O, BN.

Ostatnią grupę materiałów supertwardych stanowią materiały o odpowiednio ukształtowanej drobnoziarnistej strukturze, która powoduje ograniczenie ruchliwości dyslokacji i zwiększenie twardości. Zgodnie z prawem Halla-Petcha [63]

$$H = H_{0HP} + \beta_{HP} / \sqrt{d_{hkl}} \quad (2.5)$$

gdzie H_{0HP} oznacza twardość monokryształu, β_{HP} współczynnik Halla-Petcha, a d_{hkl} wielkość ziarna, twardość materiału jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości ziaren, ponieważ zmniejszenie rozmiaru ziaren ogranicza przestrzeń ruchu dyslokacji i w ten sposób zwiększa odporność materiału na odkształcenie, czyli de facto zwiększa twardość.

Wzrost twardości poprzez zmniejszanie ziaren jest jednak ograniczony, ponieważ zmniejszenie rozmiaru ziaren powoduje zwiększenie powierzchni granic między ziarnami, gdzie twardość materiału jest niższa. Zależność twardości od wielkości ziarna przy uwzględnieniu twardości fazy granicznej między ziarnami określił np. Carsley i wsp. [61] i wyraża się ona wzorem

$$H(d) = f \cdot (H_{0HP} + \beta_{HP} \cdot d_{hkl}^{-0,5}) + (1 - f) \cdot H_{GB} \quad (2.6)$$

gdzie H_{0HP} , β_{HP} są współczynnikami wyznaczanymi na podstawie prawa Halla-Petcha i zależnymi od badanego materiału, f jest udziałem objętościowym kryształów o rozmiarze d_{hkl} , H_{GB} twardością fazy granicznej między ziarnami.

Pierwsza część równania (2.6) obrazuje zwiększanie się twardości ze zmniejszaniem rozmiaru ziaren zgodnie z prawem Halla-Petcha. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru ziaren rośnie czynnik $(1-f)$ określający udział granic ziaren, których twardość jest mniejsza niż twardość ziarna. Oznacza to, że zmniejszenie rozmiaru ziaren zwiększa współczynnik zależny od twardości granic ziaren, przez co następuje zmniejszenie całkowitej twardości materiału. Przyjmuje się, że maksymalna twardość materiałów osiągnięta jest dla wielkości ziarna ok 10 nm, natomiast dla mniejszych ziaren następuje zmniejszenie twardości materiału. Należy jednak zaznaczyć, że nawet materiały o tak małym ziarnie (gdzie wielkość ziaren ≤ 10 nm) znajdują zastosowanie, np. przy produkcji struktur wielowarstwowych. Struktury wielowarstwowe należą do grupy materiałów o ukształtowanej mikrostrukturze, a dzięki temu, że cechuje je dużą gęstość granic międzyfazowych, wykazują znacznie wyższą odporność na pękanie i twardość niż powłoki jednowarstwowe [47, 52]. Powłoki wielowarstwowe projektowane są tak, że wykonuje się naprzemienne napylenie materiałów o podobnych rozszerzalnościach cieplnych i silnych wiązaniach między atomami, ale o znacząco różnych sprężystościach [10]. Taka powłoka wielowarstwowa blokuje ruch dyslokacji, ponieważ dyslokacja przemieszczająca się w materiale

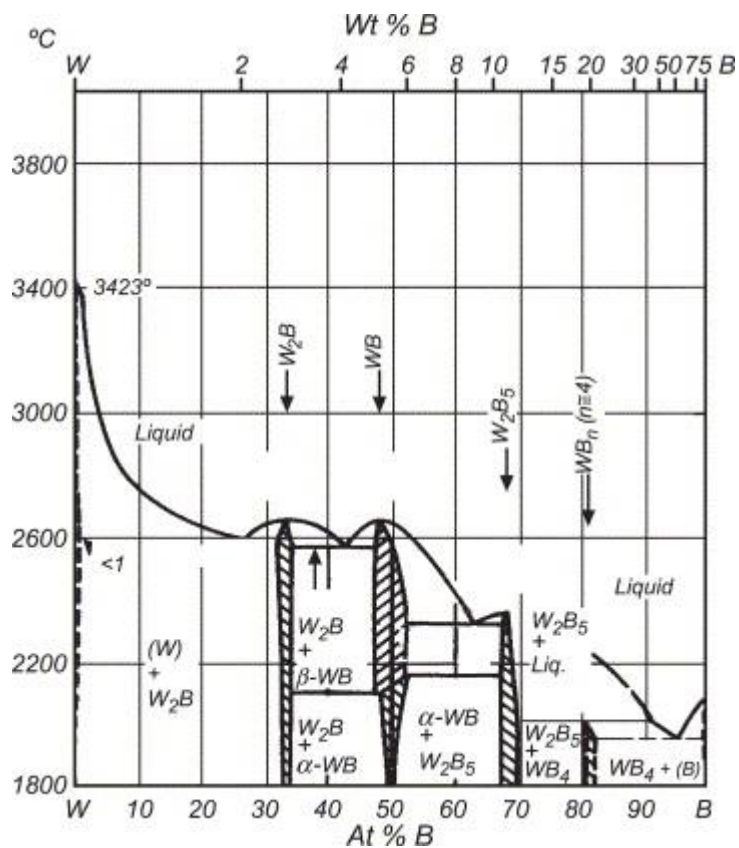
o mniejszym współczynniku sprężystości docierając do interfejsu ze sztywniejszą warstwą zostanie zatrzymana przez oddziaływania sprężyste. W ten sposób powłoki wielowarstwowe mogą mieć nawet 2 – 4 razy wyższą twardość niż twardości poszczególnych jej składników. Przykładem materiału o ukształtowanej mikrostrukturze są powłoki wielowarstwowe TiN/SiN_x.

Na podstawie przedstawionego przeglądu literatury można zauważyć, że jest wiele przesłanek skłaniających do badań supertwardych materiałów w postaci powłok. Wśród zalet takiego rozwiązania można wymienić m. in.

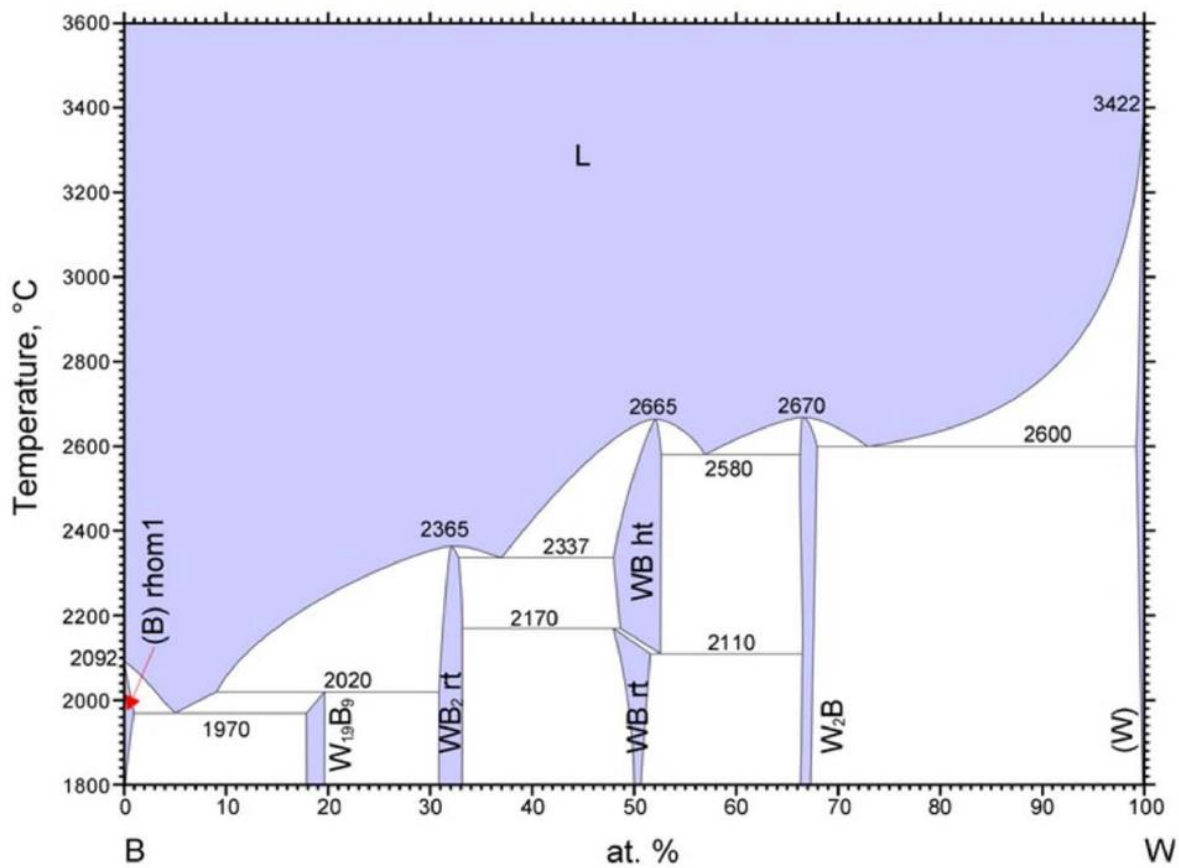
- obniżenie kosztów wytwarzania, dzięki mniejszemu zużyciu kosztownych materiałów takich jak metale z grupy platynowców,
- zwiększenie twardości materiałów wytworzonych w postaci powłok, dzięki możliwości ukształtowania mikrostruktury
- możliwość osadzania struktur wielowarstwowych
- możliwość wytworzenia bardzo jednorodnych materiałów

W niniejszej pracy badano właściwości powłok z borków wolframu wytworzonych w laboratorium Pracowni Technologicznych Zastosowań Laserów. Borki wolframu należą do grupy materiałów o znakomitych własnościach mechanicznych [30, 29], elektrycznych [1, 33] i magnetycznych [64]. Szczególnie interesującą cechą borków wolframu jest twardość, która mieści się w zakresie od około 20 GPa do ponad 40 GPa, w zależności od mikrostruktury i struktury krystalicznej materiału [21 – 30, 26 – 25]. Ich odporność na korozję, odporność na ścieranie i szoki termiczne są zwykle dużo lepsze niż ceramiek tlenkowych. Ważną cechą borków wolframu jest też możliwość ich produkcji bez użycia wysokiego ciśnienia [30]. Własności te powodują, że niektóre borki wolframu już znajdują a inne mogą wkrótce znaleźć zastosowania w przemyśle. Przykładowo WB i WB₂ dzięki wysokiej twardości i dobrej stabilności termicznej są wykorzystywane jako powłoki przeciwzużyciowe i wzmocnienia w materiałach kompozytowych [11, 68].

Pomimo tych niewątpliwych zalet, upowszechnienie borków wolframu w procesach produkcji wymaga dalszej analizy własności poszczególnych związków, dopracowania technologii wytwarzania materiałów jednofazowych i wyjaśnienia pewnych obserwacji eksperymentalnych, m. in. nieoczekiwanie wysokiej twardości borków wolframu w postaci powłok [3, 37, 36]. Ponadto, różnorodność borków wolframu może powodować trudność w ich jednoznacznej identyfikacji. Na rys. 3 i rys. 4 przedstawiono przykładowe diagramy fazowe W-B, na których uwzględniono następujące fazy: W₂B, WB, W₂B₅, WB₄ i W_{1,9}B₉.



Rys. 3. Diagram fazowy W-B, wg. Brandes and Brook [70].



Rys. 4. Diagram fazowy W-B, wg. Cheng i wsp. [21].

Obliczenia teoretyczne wskazują, że poza fazami zamieszczonymi na diagramie fazowym W-B istnieją inne związki boru z wolframem (W_2B , W_8B_7 , WB, W_2B_3 , WB_2 , W_2B_5 , WB_3 i WB_4), które dodatkowo posiadają różne typy struktur [21]. Ze względu na obecność boru w materiale identyfikacja poszczególnych faz jest utrudniona - słabe rozpraszanie promieniowania na atomach boru podczas analizy XRD powoduje, że widmo jest zdominowane przez sygnał pochodzący od wolframu. Dlatego dokładne badanie struktury borków wolframu i ich własności jest ważnym etapem badań, niezbędnym w selekcji najbardziej obiecujących struktur.

Dotychczas zostały wytworzone następujące fazy borków wolframu: W_2B [23], WB [23, 26, 19], WB_2 [37, 23], W_2B_5 [37, 23, 19] WB_3 [28] i WB_4 [30, 29]. Niestety materiały wytwarzane były w różnych procesach (np. jako powłoki, metodą przetopienia w łuku elektrycznym czy plazmowego spiekania iskrowego) i różnią się mikrostrukturą, przez co trudno usystematyzować dane dotyczące własności poszczególnych struktur krystalicznych. Z tego względu w dalszej części zostaną przedstawione głównie wyniki teoretycznych obliczeń wymienionych związków boru z wolframem, które będą uzupełnione o opublikowane wyniki eksperymentalne.

Do opisu niektórych borków wolframu dołączono modele komórek elementarnych. Zamieszczone modele dotyczą struktur zidentyfikowanych w części eksperymentalnej. Zdecydowano się nie zamieszczać modeli wszystkich struktur borków wolframu, aby nie zmniejszać czytelności pracy. Modele komórek elementarnych wykonano w programie PowderCell na podstawie stałych sieci i koordynacji atomów podanych przez Cheng i wsp. [21]. Zamieszczone widma XRD są teoretyczne i wykonano je na podstawie modelu komórki elementarnej danego związku.

2.2. Struktury chemiczne i fazowe

2.2.1. W_2B

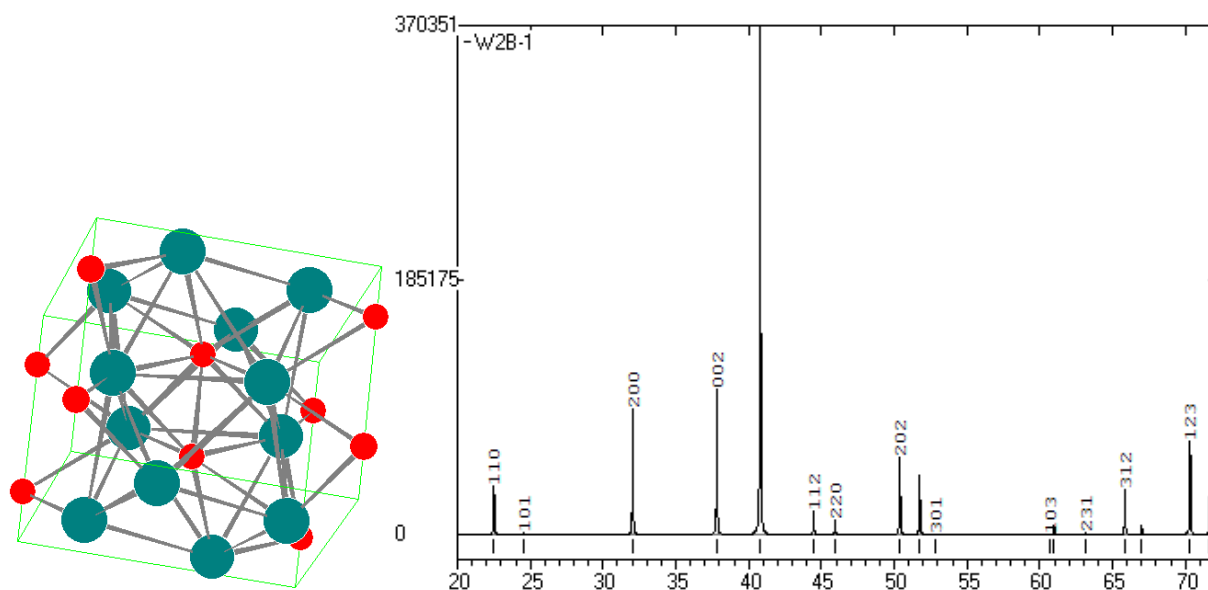
W_2B ma dwie tetragonalne struktury krystaliczne, przy czym są one do siebie bardzo podobne (zobacz tab. 3). Borki wolframu W_2B mają wysoki współczynnik sprężystości objętościowej (338 – 367 GPa) i moduł sprężystości poprzecznej (155 – 170 GPa) [21]. Równocześnie W_2B ma najniższą twardość spośród związków borków wolframu (od 12,9 do 23,7 GPa).

Tab. 3. Parametry komórki elementarnej, twardość (H), moduł sprężystości poprzecznej (G) i moduł sprężystości objętościowej (B) dla struktur W₂B [21]

Układ krystalograficzny	Symbol Pearsona	Stałe sieciowe [Å]			Objętość komórki [Å ³]	B [GPa]	G [GPa]	H [GPa]
		a	b	c				
Tetragonalny	tI12	5,582	=a	4,753	148,05	339	159	12,9 – 23,7
Tetragonalny	tI12'	5,571	=a	4,771	148,05	338	155	12,4

Polikrystaliczny W₂B został uzyskany przez Itoh i wsp. [33], Kiessling [23] i Gmelin [102] w procesie wysokotemperaturowego spiekania. W pracach Itoh i wsp. [33] i Gmelin [102] pokazano wyniki spiekania proszków boru i wolframu zmieszanych w stosunku od 0,4 do 7, przy czym mimo nadmiaru boru faza W₂B zawsze współistniała z wolframem lub fazą α-WB. Dla porównania Kiessling [23] przedstawił materiał jednofazowy, o gęstości czystej fazy W₂B (16 g/cm³), który powstał po spiekaniu proszków boru i wolframu o stosunku B/W=0,33.

W pracy Bariş i wsp. [65] opisano nanokryształy W₂B o wielkości 13,61 nm, które wytworzono metodą syntezy mechanochemicznej z proszków B₂O₃/Mg/WO₃ mielonych w atmosferze argonu. Kryształy W₂B o wielkości od 30 do 150 µm wytworzone metodą syntezy w wysokotemperaturowym roztworze miedzi przy stosunku B/W od 0,5 do 1,2 opisano w pracy Okada i wsp. [26]. Pomimo, że W₂B występuje dla szerokiego zakresu B/W, to nie zmienia on swojej struktury krystalicznej ani stałych sieci. Co więcej, dla stosunku B/W od 0,5 do 1,2 kryształy W₂B zawsze występowały razem z wolframem lub α-WB, chociaż skład syntezowanych proszków zapewniał znaczący nadmiar boru. Udział fazy W₂B był największy przy stosunku B/W = 0,5, jednak materiał zawierał wtedy nadmiar wolframu, przez co jego gęstość była zawyżona i wynosiła 17,05 g/cm³. W pracy Okada i wsp. [26] przedstawiono również rezultaty badań utlenienia W₂B w powietrzu, które nastąpiło w temperaturze 580 °C. Na rys. 5 przedstawiono model komórki elementarnej fazy W₂B.



Rys. 5. Komórka elementarna i teoretyczne widmo dyfrakcyjne XRD borku wolframu (W_2B). Zielone sfery reprezentują atomy wolframu, czerwone sfery reprezentują atomy boru.

2.2.2. WB

Borek wolframu (WB) ma dwie struktury: tetragonalną o typie α -MoB oraz rombową β -WB (patrz tab. 4). WB o typie α -MoB jest fazą niskotemperaturową, natomiast fazę WB o typie β -WB można wytworzyć tylko w wysokiej temperaturze, powyżej 2113 K [21].

Tab. 4. Parametry komórki elementarnej, twardość (H), moduł sprężystości poprzecznej (G) i moduł sprężystości objętościowej (B) dla struktur WB [21]

Układ krystalograficzny	Typ struktury	Symbol Pearsona	Stałe sieciowe [Å]			Objętość komórki [Å ³]	B [GPa]	G [GPa]	H [GPa]
			a	b	c				
Tetragonalny	α -MoB	tI16	3,139	=a	16,958	167,16	352	199	19,8
Rombowy	β -WB	oC8	3,177	8,485	3,101	83,43	351	190	18

Oba wymienione typy posiadają charakterystyczne zygzakowate wiązania między atomami boru, ale w przypadku α -MoB wiązania są na kierunkach [100] i [010], natomiast dla β -WB tylko na kierunku [100] [19]. Wymienione struktury mają jeden z najwyższych współczynników sprężystości objętościowej spośród borków wolframu. Na rys. 6 i rys. 7 przedstawiono odpowiednio model komórki elementarnej fazy WB o typie α -MoB i o typie β -WB.

Itoh i wsp. [33] oraz Kiessling [23] przedstawiają borek wolframu α -MoB powstały w procesie spiekania wysokotemperaturowego proszków boru (ok 50 %) i wolframu. Kiessling [23] zauważa, że borek wolframu α -MoB ma rozszerzony zakres jednorodności i występuje w zakresie od 48% do 50,5% zawartości boru, a konsekwencją zmiany zawartości boru jest zmiana stałych sieci odpowiednio od $a = 3,096 \text{ \AA}$ i $c = 16,96 \text{ \AA}$ do $a = 3,12 \text{ \AA}$ i $c = 16,92 \text{ \AA}$. W pracy Chen i wsp. [25] dodatkowo pokazano, że dzięki podwyższonemu ciśnieniu podczas spiekania udało się zwiększyć gęstość materiału, obniżyć temperaturę, w której możliwa jest synteza α -WB oraz zwiększyć procentową zawartość tego związku w wytworzonych spiekach. Twardość spieków WB o najwyższej gęstości wносиła $28,9 \pm 0,8 \text{ GPa}$ [25].

W pracy Kayhan i wsp. [64] wytworzono i zbadano borki wolframu, spiekając je z proszków boru i wolframu w stosunku B/W równym 1,2 w piecu o temperaturze 1320 K (faza α -WB) lub w łuku elektrycznym w temperaturze ponad 2500 K (faza β -WB). Dla wytworzonych spieków określono temperatury przejścia w stan nadprzewodnictwa: α -WB staje się nadprzewodnikiem w temperaturze 4,3 K, a β -WB w temperaturze 2,8 K.

Okada i wsp. [26] opisał kryształy α -WB o wielkości 30 – 150 μm wytworzone metodą syntezy w wysokotemperaturowym roztworze aluminium (Al) i miedzi (Cu). Faza WB w roztworze aluminium pojawiła się dla stosunku proszków B/W od 0,7 do 4, a była jedyną fazą dla B/W od 1,2 do 4. Faza WB w roztworze miedzi pojawiła się dla B/W od 0,5 do 2,4, ale była jedyną fazą tylko dla B/W=1,15. Konsekwencją zmian stosunku B/W syntezowanych proszków były zmiany rozmiaru komórki elementarnej. Dla roztworu Al parametry komórki elementarnej zmieniały się od $a = 3,116 \text{ \AA}$ i $c = 16,93 \text{ \AA}$ do $a = 3,128 \text{ \AA}$ i $c = 16,897 \text{ \AA}$, natomiast dla roztworu Cu od $a = 3,101 \text{ \AA}$ i $c = 16,955 \text{ \AA}$ do $a = 3,128 \text{ \AA}$ i $c = 16,903 \text{ \AA}$. Twardość borku wolframu zmieniała się od $25,3 \pm 0,4$ do $26,7 \pm 1,2 \text{ GPa}$ dla stosunku B/W zmieniającego się od 1,15 do 0,8. Co więcej autorzy pracy nie zauważyli zmian twardości na różnych kierunkach krystalicznych wytworzonych kryształów. W pracy pokazano również, że utlenianie α -WB rozpoczęło się w temperaturze 550 °C.

Inną metodą syntezy fazy α -WB był proces borowania wolframu (Khor i wsp. [66], Usta i wsp. [67]). Warstwy przedstawione przez Usta i wsp. [67] miały zwartą zrekrystalizowaną strukturę i twardość 2500 HV (24,5 GPa), natomiast warstwy wytworzone przez Khor i wsp. [66] miały strukturę kolumnową o preferowanej orientacji (200), gdzie kierunek wzrostu kolumn był zgodny z kierunkiem dyfuzji boru. Twardość na powierzchni wytworzonych warstw wynosiła około 2500 HV (24,5 GPa), a twardość w przekroju poprzecznym zmieniała się od $1826 \pm 158 \text{ HV}$ (ok. 17,9 GPa) do $1938 \pm 119 \text{ HV}$ (ok. 19 GPa), w zależności od parametrów wytwarzania. Warstwy po wygrzaniu w temperaturze 1000 °C przez 30 min nie zmieniły swojej struktury fazowej (ich widma XRD pozostały niezmienione) oraz nie zmieniły twardości. Brak zmian struktury fazowej w wyniku wygrzewania nie zgadza się z wynikami przedstawionymi w pracy Okada i wsp. [26].

Kolejną wartą wspomnienia pracą jest publikacja Sobola [24], w której pisano powłoki z borku wolframu β -WB wytworzone metodą rozpylania katodowego. Powłoki były rozpylane z tarczy W_2B_5 na podłoże krzemowe grzane do temperatury 800 – 900 °C. Powłoki te miały nadwyżkę boru (stosunek B/W był równy 1,38) oraz silną orientację (111). W wyniku wygrzewania powłok w temperaturze 1050 °C na widmie XRD pojawiły się linie dyfrakcyjne od płaszczyzn krystalograficznych innych niż (111), ale powłoki nadal składały się z fazy β -WB. Wygrzewanie powłok w temperaturze 1100 °C spowodowało zmianę fazy na W_2B .

Podsumowując, synteza borku wolframu o typie α -WB została dość dobrze opisana w literaturze, natomiast borek wolframu o typie β -WB został przedstawiony jedynie przez Sobola [24] i Kayhan i wsp. [64]. Synteza fazy α -WB jest możliwa już w temperaturze ok 800 °C, przy czym zwiększenie temperatury i ciśnienia umożliwia syntezę materiału o większej gęstości i jednorodnym składzie fazowym. Z drugiej strony wyższa temperatura spiekania powoduje zmniejszenie zawartości boru w porównaniu ze stosunkiem B/W przed spiekaniem. Faza α -WB ma rozszerzony zakres jednorodności, jednak zwiększenie zawartości boru powoduje zwiększenie stałej sieci a oraz zmniejszenie stałej sieci c . Teoretyczna twardość α -WB wynosi około 20 GPa, natomiast eksperymentalne wyniki testu twardości dają twardość od 17,91 GPa [66] do 28,9 GPa [25]. Ponadto, nie jest pewne jak zmienia się twardość α -WB na różnych kierunkach krystalicznych, ponieważ w pracy Okada i wsp. [26] pokazano, że twardość nie zmienia się z orientacją krystalograficzną, natomiast wyniki Khor i wsp. [66] wskazują na taką zależność.

2.2.3. WB_2 i W_2B_5

Porównując diagramy fazowe rys. 3 i rys. 4 można zauważyć, że obszary występowania WB_2 i W_2B_5 pokrywają się, co może oznaczać rozszerzony zakres rozpuszczalności boru w WB_2 . Jednak, ze względu na odwołania w literaturze do WB_2 jak i do W_2B_5 , obie te struktury zostaną pokrótce przedstawione.

W grupie dwuborków wolframu można wyróżnić następujące typy struktur: α - WB_2 , β - WB_2 , γ - WB_2 , δ - WB_2 i ϵ - WB_2 . Prawie wszystkie wymienione fazy mają strukturę heksagonalną (γ - WB_2 ma strukturę rombowa), natomiast stałe sieci, objętość komórki elementarnej, teoretyczną twardość i moduł sprężystości objętościowej przedstawiono w tab. 5.

Tab. 5. Parametry komórki elementarnej, twardość (H), moduł sprężystości poprzecznej (G) i moduł sprężystości objętościowej (B) dla struktur WB₂ [21]

Układ krystalograficzny	Typ struktury	Symbol Pearsona	Stałe sieciowe [Å]			Objętość komórki [Å ³]	B [GPa]	G [GPa]	H [GPa]
			a	b	c				
Heksagonalny	α-WB ₂	hP12	3,018	=a	14,033	110,68	330	230	28,7
Heksagonalny	β-WB ₂	hR18	3,016	=a	21,052	165,9	329	230	28,5
Rombowy	γ-WB ₂	oP6	2,919	4,456	4,230	57,49	315	234	31,4
Heksagonalny	δ-WB ₂	hP6	2,927	=a	7,748	57,52	318	266	39,7
Heksagonalny	ε-WB ₂	hP3	3,019	=a	3,364	26,5	329	142	10,9

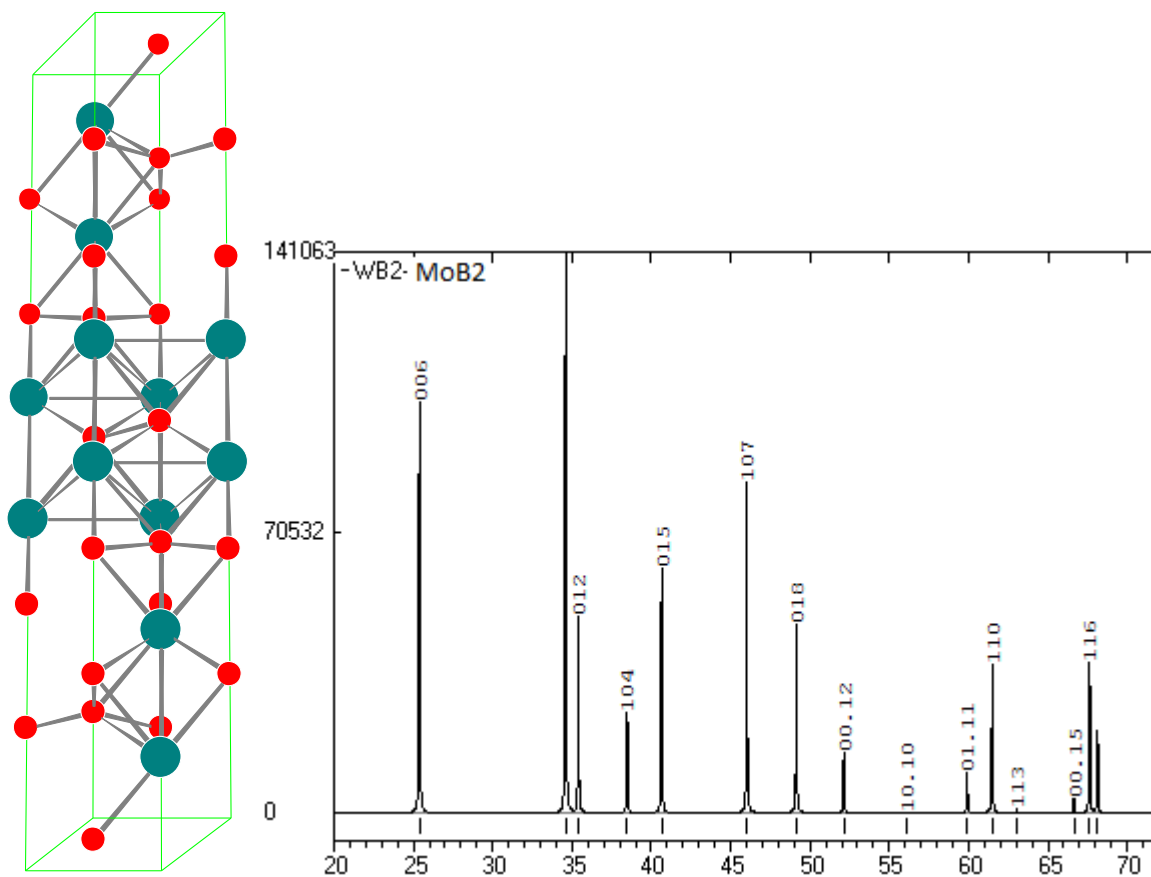
Spośród wymienionych struktur δ-WB₂ ma najwyższy moduł nieściśliwości, który wynosi 953 GPa i jest porównywalny z nieściśliwością diamentu [19, 21]. Analizując tab. 5 można zauważyć, że poza ε-WB₂ wszystkie dwuborki wolframu cechuje wysoka twardość i moduł sprężystości objętościowej. Niska wartość ilorazu B/G wskazuje na wysoką kruchość dwuborków wolframu. Wyjątek stanowi ε-WB₂, którego moduł sprężystości poprzecznej jest około 40 % niższy niż pozostałych dwuborków wolframu. Według Zhao i wsp. [14] δ-WB₂ jest najbardziej stabilną strukturą do ciśnienia 5 GPa. Dla ciśnień od 5 do 60 GPa najbardziej stabilną strukturą jest α-WB₂, natomiast dla powyżej 90 GPa najbardziej stabilną strukturą jest ε-WB₂.

Różne struktury związków dwuborku wolframu były wielokrotnie opisywane pracach teoretycznych, jednak trudno jest znaleźć wyniki eksperymentalne dotyczące tego materiału. Może to być spowodowane identyfikacją dwuborku wolframu WB₂ jako W₂B₅ [27].

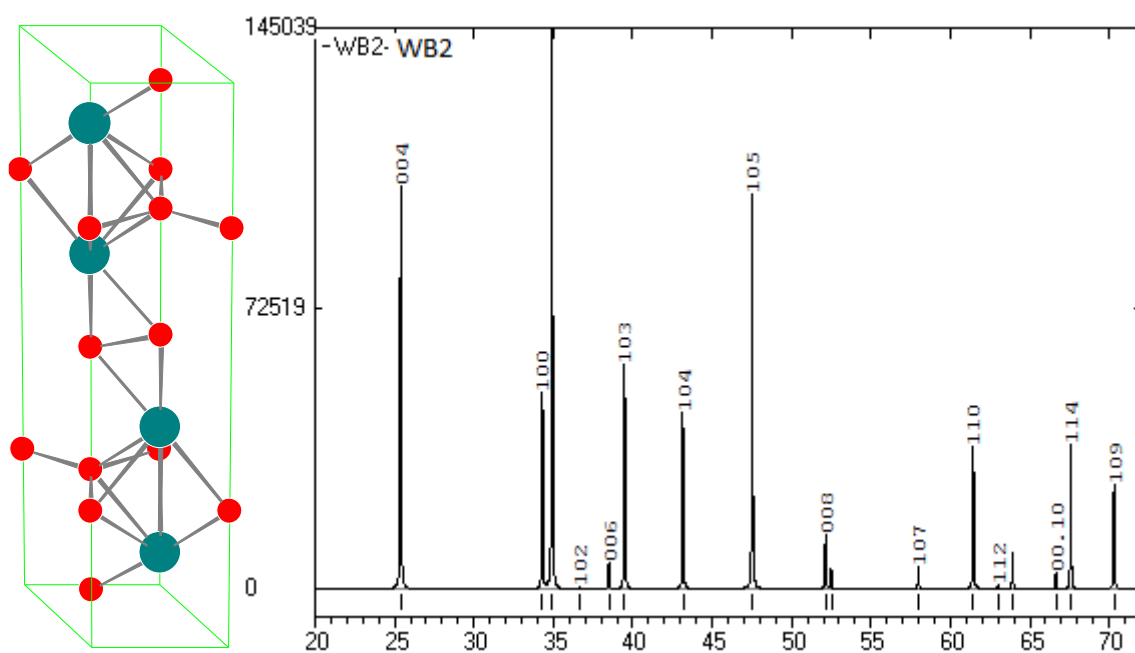
Okada i wsp. [26] opisał kryształy α-WB₂ wytworzone metodą syntezy w wysokotemperaturowym (1500 °C) roztworze aluminium. Fazę α-WB₂ zaobserwowano dla B/W od 1,2 do 4, ale stanowiło ono jedyną fazę dla B/W od 2,5 do 4. Gęstość wytworzonego materiału wynosiła 13,05 g/cm³, natomiast twardość w płaszczyźnie (0001) 21,3 ± 0,4 GPa. W pracy Okada i wsp. [26] pokazano również, że utlenianie materiału rozpoczyna się w temperaturze 730 °C.

Dwuborek wolframu był też wytworzony w postaci warstw osadzanych metodą rozpylania magnetronowego [37, 38]. Jiang i wsp. [37] oraz Liu i wsp. [38] opisują wpływ temperatury i napięcia polaryzującego podłoża na własności powłok ε-WB₂ osadzanych z tarczy WB₂. Mimo tego, że powłoki miały niedobór boru, to ich twardość była równa 43,2 ± 5 GPa (w pracy Jiang i wsp. [37]) lub od 21,9 do 35,9 GPa (Liu i wsp. [38]), w zależności od parametrów osadzania.

Na rys. 8 i rys. 9 zamieszczono struktury WB₂, które zaobserwowano podczas badań eksperymentalnych przedstawionych w dalszej części pracy.



Rys. 8. Komórka elementarna i teoretyczne widmo dyfrakcyjne XRD dwuborku wolframu β -WB₂. Zielone sfery reprezentują atomy wolframu, czerwone sfery reprezentują atomy boru.



Rys. 9. Komórka elementarna i teoretyczne widmo dyfrakcyjne XRD dwuborku wolframu α -WB₂. Zielone sfery reprezentują atomy wolframu, czerwone sfery reprezentują atomy boru.

Analiza publikacji [27] oraz diagramów fazowych W-B (patrz rys. 3 i rys. 4) wskazuje, że WB_2 i W_2B_5 są w rzeczywistości tym samym materiałem. Jednak, w związku z obecnością w literaturze publikacji opisujących związek W_2B_5 , zdecydowano się go przedstawić. W_2B_5 występuje w trzech postaciach, które przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Parametry komórki elementarnej, twardość (H) , moduł sprężystości poprzecznej (G) i moduł sprężystości objętościowej (B) dla struktur W_2B_5

Układ krystalograficzny	Typ struktury	Symbol Pearsona	Stałe sieciowe [Å]			Objętość komórki [Å ³]	B [GPa]	G [GPa]	H [GPa]
			a	b	c				
Heksagonalny	α - W_2B_5	hP14	3,018	=a	15,696	123,85	321	219	26,9
Trygonalny	β - W_2B_5	hR21	3,094	=a	21,375	177,30	319	75	1,57
Heksagonalny	ϵ - W_2B_5	hP14	3,096	=a	14,242	118,25	318	80	2,21

W_2B_5 , prawdopodobnie o fazie ϵ , zostało zaprezentowane w pracach Kiessling [23] i Itoh i wsp. [33]. W pracy Itoh i wsp. pokazano, że faza W_2B_5 powstaje w temperaturze od 1000 °C dla stosunku B/W od 2,25 do 7, a czysta faza W_2B_5 powstaje w temperaturze 1400 °C dla stosunku B/W od 2,25 do 3. Kiessling przedstawił W_2B_5 powstałe w procesie spiekania proszków boru (70%) i wolframu w temperaturze 1200 °C, przy czym gotowy materiał miał niewielki ubytek boru w porównaniu ze składem spiekanych proszków. Według Kiesslinga W_2B_5 ma rozszerzony zakres jednorodności i występuje dla zawartości boru od 66,7 do 68. W_2B_5 zostało wytworzone także przez Kayhan i wsp. [64] z proszków boru i wolframu zmieszanych w stosunku B/W = 2,1 i spiekanych w temperaturze 1050 °C lub 2500 °C. Spieki wykonane w niższej temperaturze miały mniejszy rozmiar ziarna (40 – 100 nm). Badania nadprzewodnictwa pokazały, że W_2B_5 o mniejszym rozmiarze ziaren nie wykazuje cech nadprzewodnika, natomiast W_2B_5 o większych ziarnach staje się nadprzewodnikiem w temperaturze 5,4 K.

2.2.4. WB_3 i WB_4

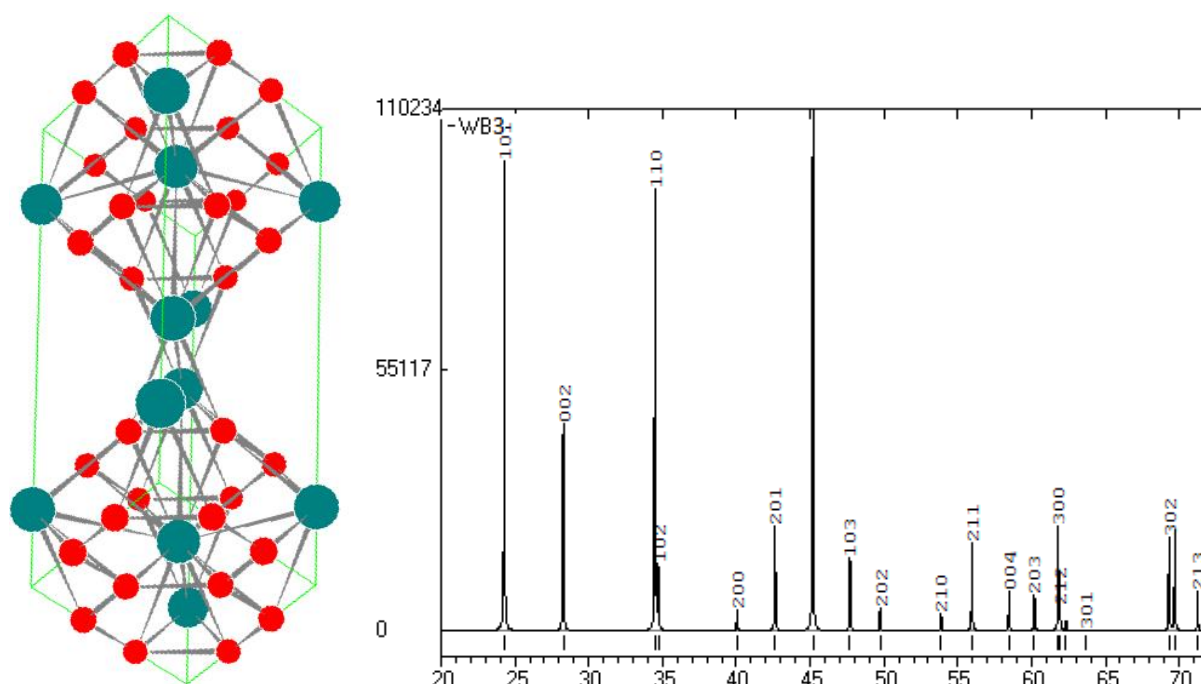
Ostatnią grupę związków boru z wolframem cechuje najwyższa zawartość boru w komórce elementarnej. Podobnie jak w przypadku związków WB_2 i W_2B_5 w literaturze możemy spotkać publikacje, gdzie dyskutowane są struktury powstałe w wyniku syntezy boru i wolframu, gdzie B/W ≥ 4 [21, 28, 100]. W pracy tej odniesie się do dwóch najczęściej spotykanych związków, czyli do WB_3 i WB_4 . Wśród trójborków wolframu (WB_3) można wymienić następujące fazy: α - WB_3 , β - WB_3 , γ - WB_3 i ϵ - WB_3 . Wszystkie są stabilne termicznie. Charakterystyczne cechy wymienionych struktur przedstawiono w tabeli 7.

Tab. 7. Parametry komórki elementarnej, twardość (H) , moduł sprężystości poprzecznej (G) i moduł sprężystości objętościowej (B) dla struktur WB₃

Układ krystalograficzny	Typ struktury	Symbol Pearsona	Stałe sieciowe [Å]			Objętość komórki [Å ³]	B [GPa]	G [GPa]	H [GPa]
			a	b	c				
Trygonalny	α-WB ₃	hR24	5,213	=a	9,408	221,46	294	240	35,9
Heksagonalny	β-WB ₃	hP16	5,200	=a	6,313	147,85	293	243	36,9
Trygonalny	γ-WB ₃	hP8	2,945	=a	9,366	70,36	307	219	28,6
Heksagonalny	ε-WB ₃	hP4	2,934	=a	4,717	35,17	307	220	28,6

Struktury WB₃ wyróżnia wysoka twardość. Według Li i wsp. [19] jest to związane z obecnością trójwymiarowej podsieci boru, która nazywana jest w wyżej wymienionej publikacji jako „łańcuch typu zig-zag”. Warto wspomnieć, że związki WB₃ bywają mylone z WB₄, ponieważ tak jak już wspomniano wynik analizy XRD (która jest najczęściej stosowaną techniką identyfikacji różnych faz) jest zdominowany przez sygnał pochodzący od wolframu.

Obliczenia teoretyczne wskazują, że fazy α-WB₃ i β-WB₃ mają największe prawdopodobieństwo występowania i cechuje je najwyższa twardość [21]. Schemat komórki elementarnej β-WB₃, którą zidentyfikowano w badaniach eksperymentalnych przedstawionych w dalszej części pracy, został przedstawiony na rys. 10.



Rys. 10. Komórka elementarna i teoretyczne widmo dyfrakcyjne XRD β-WB₃. Zielone sfery reprezentują atomy wolframu, czerwone sfery reprezentują atomy boru.

Wyniki eksperymentalne dla fazy β -WB₃ zostały przedstawione w pracy Cheng i wsp. [31]. Spiek wykonano w łuku elektrycznym z proszków boru i wolframu w proporcji B/W = 7. Twardość tak wykonanego materiału wynosiła 36,7 GPa.

Związek WB_{3+x} był tematem publikacji Bodrova i wsp. [100], gdzie przedstawiono wyniki spiekania proszków boru i wolframu zmieszanych w stosunku od 4,5 do 12. W zależności od parametrów spiekania i składu spiekanych proszków zmieniał się skład stechiometryczny zsyntezowanego materiału tak, że x mieści się w zakresie od 0,6 do 1,3. Mimo, że w pracy [100] przedstawiony materiał został opisany jako WB₄, to zważywszy na stałe sieci i objętość komórki elementarnej jest to raczej związek WB₃ o fazie β . Wytworzony spiek dla całego zakresu zawartości boru ma twardość 40 ± 2 GPa. Autorzy zwracają uwagę na możliwość przemiany fazowej β -WB₃ w W₂B₅ i węgiel boru (gdy syntezowane proszki są zanieczyszczone węglem) lub w W₂B₅ i bor (w temperaturach powyżej 1600 °C).

Ostatnim omawianym w tej pracy związkiem boru i wolframu jest czteroborek wolframu (WB₄). W tabeli 8 przedstawiono zaproponowane przez Cheng i wsp. [21] typy struktur czteroborku wolframu, jednak należy zaznaczyć, że dyskusja na temat struktur i własności mechanicznych tego związku wciąż trwa [101].

Tab. 8. Parametry komórki elementarnej, twardość (H) , moduł sprężystości poprzecznej (G) i moduł sprężystości objętościowej (B) dla struktur WB₄ [21]

Układ krystalograficzny	Typ struktury	Symbol Pearsona	Stałe sieciowe [Å]			Objętość komórki [Å ³]	B [GPa]	G [GPa]	H [GPa]
			a	b	c				
Heksagonalny	α -WB ₄	hP10	2,954	=a	10,995	83,15	299	217	29
Trygonalny	β -WB ₄	hR15	2,946	=a	16,577	124,84	299	137	11,3
Heksagonalny	γ -WB ₄	hP20	5,360	=a	6,453	160,59	298	85	3,2

Najbardziej znaną pracą dotyczącą WB₄ jest publikacja Mohammadi i wsp. [30], gdzie przedstawiono wyniki badania materiału spiekane w łuku elektrycznym z proszków boru i wolframu zmieszanych w stosunku B/W = 12. Dokładna charakteryzacja spieku wskazuje, że uzyskanym materiałem jest faza α -WB₄, której twardość wynosi $28,1 \pm 1,4$ i $43,3 \pm 2,9$ GPa, przy obciążeniu odpowiednio 4,9 i 0,49 N, a moduł Younga wynosił 553 ± 14 GPa.

WB₄ zostało wytworzone również w wyniku spiekania wiązką elektronów oraz w procesie osadzania impulsem laserowym (Rau i wsp. [36]). Materiał spiekany wiązką elektronów powstał z proszków boru i wolframu zmieszanych w stosunku B/W = 4,5, a następnie tenże materiał został użyty w procesie osadzania impulsem laserowym. Co ciekawe, mimo, że zarówno wytworzony spiek jak materiał powłoki składały się z fazy γ -WB₄, to cechowała je wysoka twardość: twardość tarczy wynosiła 25 ± 2 GPa, a twardość powłoki 50 ± 6 GPa.

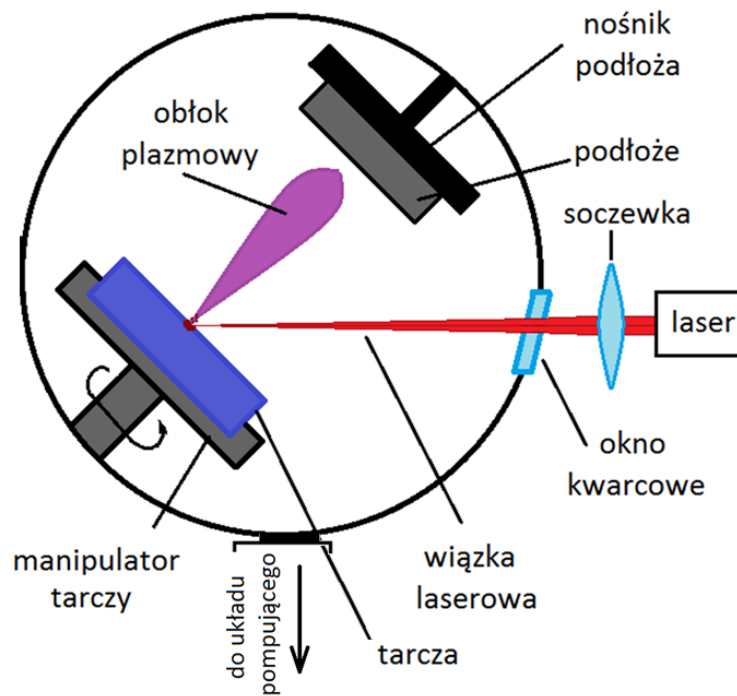
3. POWŁOKI OSADZANE IMPULSEM LASEROWYM

3.1. Osadzanie powłok impulsem laserowym

Osadzanie powłok impulsem laserowym jest techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej, która do ablacji materiału tarczy wykorzystuje promieniowanie lasera impulsowego o czasie trwania impulsu od kilku femto- do kilkudziesięciu nanosekund. Proces PLD odbywa się w komorze próżniowej odpompowanej do wysokiej próżni (od 10^{-3} do 10^{-6} Pa) lub wypełnionej gazem roboczym przy niedużym ciśnieniu (np. rzędu dziesiątek Pa). W wyniku absorpcji promieniowania laserowego o dużym natężeniu (w przypadku lasera nanosekundowego strumień energii wynosi $10^7 - 10^9$ W/cm²) przez substancję w stanie stałym (zwaną dalej tarczą) następuje ablacja materiału tarczy.

Podczas ablacji odparowany z powierzchni tarczy materiał tworzy cienką (≈ 1 μ m) warstwę bardzo gęstej plazmy składającej się z jonów, elektronów i atomów. Ten obłok plazmowy pochłania energię wiązki laserowej w procesie fotojonizacji oraz odwrotnym do procesu hamowania (tzw. Inverse Bremsstrahlung) co powoduje wzrost temperatury i ciśnienia obłoku. Powstający przy powierzchni tarczy gradient ciśnienia przyspiesza obłok do bardzo dużych prędkości w kierunku prostopadłym do tarczy. Po zakończeniu impulsu laserowego następuje adiabatyczna ekspansja obłoku.

Po dotarciu do powierzchni podłoża cząstki, które były transportowane w plazmie są adsorbowane i stopniowo tworzą powłokę [39]. W celu uzyskania powłoki o zadanej grubości używa się serii wielu tysięcy impulsów; kolejne porcje materiału docierają do podłoża po każdym impulsie. Schemat komory do osadzania impulsem laserowym przedstawia rys. 11.



Rys. 11. Schemat osadzania impulsem laserowym. W rzeczywistych stanowiskach są stosowane dwa układy: z plazmą poziomą albo pionową.

Osadzanie impulsem laserowym znalazło wiele zastosowań i jest wykorzystywane w produkcji m. in. powłok diamentopodobnych, miękkich i twardych ferromagnetyków, zwierciadeł promieniowania X, biokompatybilnych powłok ceramicznych na protezach, wysokotemperaturowych nadprzewodników, ferromagnetycznych powłok z pamięcią kształtu i twardych powłok, np. TiC, WC [39, 72, 74]. Przyczyną tak różnorodnych zastosowań techniki PLD są jej zalety, do których zalicza się:

- Dokładność sterowania grubością powłoki
- Możliwość osadzania materiałów o skomplikowanym składzie stechiometrycznym
- Możliwość ablacji każdego materiału
- Możliwość przenoszenia składu stechiometrycznego tarczy na powłokę
- Sterowanie szybkością osadzania i energią odparowanych cząstek, co przekłada się na kontrolę tempa wzrostu powłok
- Możliwość osadzania w atmosferze reaktywnej (np. w azocie), dzięki czemu można dodatkowo manipulować składem pierwiastkowym osadzanych powłok.

Warto podkreślić, że PLD daje możliwość zmiany energii osadzanych cząstek w bardzo szerokim zakresie, umożliwiając kształtowanie mikrostruktury, struktury chemicznej i fazowej powłok. Zastosowanie laserów impulsowych daje możliwość dokładnego określenia liczby impulsów padających na materiał. Ponieważ tempo wzrostu osadzanej warstwy jest stałe w czasie to przy ustalonych parametrach osadzania można wyznaczyć szybkość osadzania jako iloraz grubości powłoki

przez liczbę impulsów. Znajomość szybkości osadzania umożliwia precyzyjne sterowanie grubością powłoki, co jest wykorzystywane m. in. w produkcji powłok do zastosowań w elektronice. W przypadku osadzania powłok kilkoma laserami z różnych tarcz sterowanie szybkością osadzania różnych składników umożliwia kontrolę składu stechiometrycznego powłok, a w przypadku osadzania powłok wielowarstwowych uzyskanie dokładnej grubości i składu danej warstwy.

Kolejną zaletą PLD jest możliwość ogniskowania wiązki laserowej do niewielkich rozmiarów rzędu ułamka mm^2 . Skupienie wiązki na małej powierzchni pozwala na uzyskanie dużych fluencji nawet w przypadku korzystania z laserów o małej mocy. Dodatkowo mała średnica wiązki umożliwia korzystanie z tarczy o mniejszym rozmiarze. Ma to praktyczne zastosowania zwłaszcza w przypadku nowych lub kosztownych materiałów.

Poniżej omówione zostaną szczegółowo czynniki wpływające na proces ablacji i osadzania impulsem laserowym.

3.2. Absorpcja promieniowania laserowego i ablacja

Podstawowym procesem, na którym opiera się PLD jest ablacja laserowa, czyli usuwanie materiału z jego powierzchni w wyniku absorpcji promieniowania laserowego o dużym natężeniu [72]. Energia promieniowania laserowego zaabsorbowana przez materiał (na jednostkę objętości) wynosi

$$S = (1 - R) \cdot \alpha \cdot I_S \cdot \exp(-\alpha z) \quad (3.2.1)$$

i określona jest przez współczynnik odbicia R , współczynnik pochłaniania α i natężenie wiązki laserowej przy powierzchni materiału równe

$$I_S = I_L \cdot \exp\left(-\int \kappa dz\right) \quad (3.2.2)$$

gdzie I_L jest natężeniem wiązki laserowej, κ współczynnikiem absorpcji w plazmie a z współrzędną. Współczynniki materiałowe – odbicia i absorpcji – zależą od długości fali lasera ale także od stanu powierzchni materiału i jego temperatury, kąta padania wiązki i jej polaryzacji. Absorpcja promieniowania laserowego następuje przez elektrony w pasmie przewodzenia (jeśli ich tam nie ma to zostają tam przeniesione z pasma walencyjnego wskutek oddziaływania z promieniowaniem) i powoduje początek serii oddziaływań elektron - elektron, elektron - fonon i fonon - fonon, co oznacza, że energia impulsu laserowego jest zamieniana na energię wewnętrzną materiału, przy czym temperatura do której target jest nagrzewany zależy od mechanizmu oddziaływania wiązki laserowej

z materiałem. Jeśli impuls laserowy jest dłuższy niż czas propagacji fali cieplnej w materiale (czyli powyżej 1 – 10 pikosekund [76]) to ablacja ma charakter termiczny. W takim przypadku zaabsorbowana energia wiązki laserowej jest zamieniana na ciepło i następuje termiczne odparowanie cząstek opisywane równaniem Clausiusa-Clapeyrona. Drugim mechanizmem ablacji jest ablacja fotochemiczna. Zachodzi ona wtedy, gdy czas trwania impulsu laserowego jest krótszy od czasu charakterystycznego przemieszczania się fali cieplnej oraz gdy energia kwantu promieniowania jest wystarczająco duża, aby zerwać wiązania między atomami sieci i uwolnić je z powierzchni [77]. Ablacja fotochemiczna powoduje dużo mniejszy stopień nagrzewania tarczy i jest obserwowana głównie dla laserów femtosekundowych. W przypadku laserów nanosekundowych i pikosekundowych ablacja termiczna i fotochemiczna przebiegają jednocześnie, jednak w zależności od energii kwantu oraz czasu trwania impulsu laserowego zmienia się ich udział. Istotne jest także natężenie wiązki, gdyż przy dużych strumieniach energii lasera przejścia dwufotonowe mogą również powodować ablację fotochemiczną.

Jeżeli materiał ma duży współczynnik odbicia przy danej długości fali, to tylko mała część padającego na materiał promieniowania $\approx (1-R)$ będzie z nim oddziaływała. Współczynnik absorpcji α określa głębokość wnikania promieniowania, która wynosi $1/\alpha$. Jeżeli materiał ma duży współczynnik absorpcji, to absorbuje promieniowanie na małej głębokości, przez co szybciej osiągnie on wyższą temperaturę niż gdyby pochłanianie zaszło na dużej głębokości. Powoduje to zwiększenie wydajności parowania i obniżenie progu ablacji i tzw. eksplozji fazy dla materiałów o dużym współczynniku absorpcji.

Natężenie wiązki laserowej wyraża się wzorem

$$I = \frac{E}{\tau \Delta S} = \frac{F}{\tau} \quad (3.2.3)$$

gdzie E jest energią impulsu laserowego, τ - czasem trwania impulsu, ΔS -powierzchnią plamki laserowej. Wartość F jest tzw. fluencją często używaną do określania warunków procesu. Wartość fluencji ma duży wpływ na mechanizm ablacji jej wydajność i energię odparowanych cząstek. Małe fluencje np. dla stopów od 0,5 do 5 J/cm² [72] ($F \leq F_{kr}$ gdzie F_{kr} oznacza fluencję przy której temperatura tarczy osiąga punkt krytyczny) sprzyjają parowaniu tarczy zgodne z równaniem Clausiusa – Clapeyrona. Wraz ze zwiększaniem fluencji zwiększa się wydajność ablacji (pojedynczy impuls odparuje większą objętość materiału) oraz energia kinetyczna odparowanych cząstek [79]. Jednakże za wysoka fluencja powoduje nagrzanie tarczy do temperatury krytycznej, przez co dochodzi do eksplozji fazy [74, 76]. Efekt ten będzie opisany w dalszej części rozdziału.

Grzanie tarczy wiązką laserową opisane jest równaniem [83]

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u} H) = \text{div}(k \nabla T) + S \quad (3.2.4)$$

gdzie

$$H = \int_{T_0}^T c_p dT + L_m \quad (3.2.5)$$

oznacza entalpię, c_p ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, L_m ciepło topnienia, ρ gęstość masową materiału tarczy, k współczynnik przewodnictwa cieplnego, T temperaturą, S człon źródłowy energii opisany wzorem (3.2.1) a \vec{u} jest prędkością recesji powierzchni opisaną równaniem Hertz-Knudsen'a,

$$u(t) = (1 - \beta) \frac{p_s}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi k T_s} \right)^{1/2} \quad (3.2.6)$$

gdzie β oznacza część odparowanych cząsteczek powracających do powierzchni tarczy (tzw. back flux) a m masę cząsteczki.

Warunek graniczny w miejscu gdzie wiązka laserowa pada na powierzchnię tarczy ma postać

$$-k \frac{\partial T_s}{\partial \vec{n}} = -\rho u(t) L_v \quad (3.2.7)$$

gdzie L_v jest ciepłem parowania a \vec{n} wektorem jednostkowym prostopadłym do powierzchni.

Jak widać własności materiałowe tarczy, w szczególności własności optyczne (współczynnik odbicia i współczynnik absorpcji dla danej długości fali), termiczne (przewodność cieplna, ciepło właściwe, temperatura topnienia, temperatura wrzenia, temperatura krytyczna) oraz gęstość mają zasadniczy wpływ na przebieg ablacji. Dochodzą do tego dodatkowe efekty jak np. stan powierzchni.

W wyniku absorpcji impulsowego promieniowania laserowego przez materiał tarczy, jego powierzchnia jest bardzo szybko i silnie nagrzewana, przez co w przypadku materiałów wieloskładnikowych wszystkie składniki parują w tym samym momencie niezależnie od energii wiązania w materiale. Dzięki temu PLD pozwala na przenoszenie składu stechiometrycznego tarczy. Dodatkowo bardzo duża energia w impulsie pozwala na nadanie grzanemu materiałowi temperatury nawet dziesiątek tysięcy Kelwinów (gdzie np. temperatura topnienia wolframu to około 3700 K), co umożliwia odparowanie dowolnego materiału.

Równanie 3.2.4 opisuje oddziaływanie tarczy z pojedynczym impulsem laserowym. Częstość repetycji impulsów wpływa także na wydajność procesu ablacji i osadzania. Przy niewielkiej częstości repetycji kolejne procesy ablacji i osadzania można traktować niezależnie. Zwiększenie częstości może mieć zarówno korzystny jak i niekorzystny wpływ na proces ablacji (powoduje nagrzewanie tarczy) oraz proces osadzania. Z drugiej strony przyspiesza osadzanie, co ma znaczenie ekonomiczne w procesach technologicznych.

3.3. Obłok plazmowy

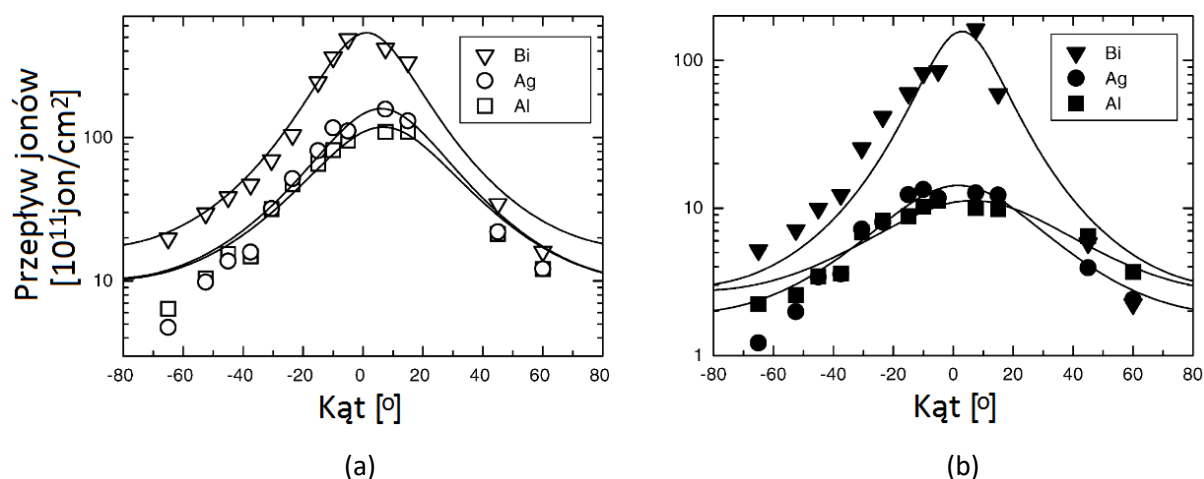
Odparowane z powierzchni tarczy cząstki pochłaniają część wciąż trwającego impulsu, co powoduje zmniejszenie energii docierającej do powierzchni tarczy oraz podgrzewanie cząstek obłoku do temperatury przekraczającej nawet kilkanaście tysięcy kilokalwinów [78] (i w konsekwencji zmniejszenie energii docierającej do powierzchni tarczy). Powstający przy powierzchni tarczy gradient ciśnienia przyspiesza obłok do bardzo dużych prędkości w kierunku prostopadłym do tarczy. Po zakończeniu impulsu laserowego obłok plazmowy zaczyna rozszerzać się adiabaticznie. Proces ekspansji obłoku jest dość skomplikowany [83] i nie będzie tu szczegółowo omawiany, jednak warto zwrócić uwagę na pewne wyniki.

Osadzanie powłok impulsem laserowym zwykle odbywa się w próżni (ciśnienie poniżej 10^{-5} mbar). Jest to związane z zapewnieniem wysokiej czystości osadzanego materiału oraz długiej drogi swobodnej odparowanych cząstek po rozrzedzeniu obłoku wskutek ekspansji. Początkowo bardzo gęsty obłok plazmowy (gęstość cząstek dochodzi do 10^{26} m^{-3}) poza bardzo dużą prędkością skierowaną (w przypadku lekkich cząstek $v \approx 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) rozszerza się w kierunku radialnym. Z tego powodu po pewnym czasie gęstość obłoku obniża się i zderzenia między cząstkami odgrywają znacznie mniejszą rolę.

Dzięki ograniczeniu liczby zderzeń cząstki nie tracą energii na zderzeniach, co umożliwia umieszczenie podłoża dalej od tarczy, pokrycie większej powierzchni oraz łatwiejsze zaplanowanie procesu osadzania, ponieważ geometria plazmy w próżni jest dość dobrze znana. W próżni, uformowany w wyniku ablacji obłok plazmowy przemieszcza się prostopadle do powierzchni tarczy z pewnym rozkładem kątowym $F(\theta)$ określonym wzorem [79]

$$\frac{F(\theta)}{F(0)} = \cos^n \theta + B \cos \theta \quad (3.3.1)$$

gdzie: $n = 5 - 15$, w zależności od fluencji i rodzaju odparowanego materiału, $B = \text{const.}$ (przykład przepływu jonów w obłoku plazmowym pokazano na rys. 12). Zwróćmy uwagę na zależność rozkładu od masy; najcięższy bismut ma najwyższy rozkład kątowy.



Rys. 12. Rozkład kątowy obłoku plazmowego różnych metali przy fluencji a) $0,8 \text{ J/cm}^2$ i b) $2,5 \text{ J/cm}^2$ wg. [79].

Energia jonów w obłoku plazmowym również ma rozkład kątowy [80]. Kątowa zależność ilości i energii cząstek w obłoku zależy od fluencji [79, 80] i masy odparowywanego materiału [79, 80, 81, 82], co musi być uwzględnione m. in. podczas osadzania powłok z kilku tarcz z różnych materiałów i uzyskiwania jednorodnych powłok o żądanej stechiometrii.

Osadzanie powłok impulsem laserowym odbywa się również w atmosferze gazów roboczych. Większe ciśnienie w komorze powoduje ograniczenie drogi swobodnej i zderzenia odparowanych cząstek także z cząstkami gazu roboczego, co prowadzi do zmiany rozkładu cząstek w plazmie, zmniejszenia energii cząstek dolatujących do podłoża i – w przypadku gazu reaktywnego – możliwości tworzenia wiązań między odparowanymi atomami i atomami gazu roboczego. Podczas osadzania w atmosferze gazowej może również dojść do spiętrzenia cząstek obłoku plazmowego na cząstkach gazu i powstania fali uderzeniowej.

Wśród zalet osadzania impulsem laserowym wymieniana jest możliwość przenoszenia składu stechiometrycznego odparowywanej tarczy na powłokę. Takie zachowanie jest tłumaczone dostarczeniem do odparowywanego materiału dużej energii w bardzo krótkim czasie, np. w jednym impulsie laserowym o szerokości 10 ns i fluencji $1 \text{ J/cm}^2 - 10^8 \text{ W/cm}^2$. W wyniku absorpcji tak dużej energii wszystkie składniki tarczy, niezależnie od temperatury parowania, zostają odparowane jednocześnie. Okazuje się jednak, że stechiometria osadzanej powłoki w przypadku tarczy wieloskładnikowej często nie zostaje zachowana.

Jednym z czynników mogących wpływać na zmianę stechiometrii są zderzenia między cząstkami o różnej masie w obłoku plazmowym, przez co stechiometria zachowana jest tylko w obłoku w pobliżu tarczy, natomiast podczas jego rozszerzania się zostaje ona zmieniona tym bardziej im większe są różnice mas atomowych odparowanych składników. Dochodzi do tego opisana powyżej zależność ekspansji cząstek o różnych masach. Zjawiska zachodzące w wieloskładnikowym obłoku plazmowym były modelowane metodą Monte Carlo m. in. przez [119, 120].

Przedstawione prace pokazują, że w wyniku zderzeń w obłoku, atomy o mniejszej masie są silniej rozpraszane (ze względu na mniejszą masę są mocniej odbijane przez ciężkie atomy w kierunku tarczy i na boki obłoku plazmowego), przez co plazma w pobliżu podłoża ma niedobór składnika o mniejszej masie atomowej. Ponadto, przy osadzaniu w gazie roboczym zachodzi rozpraszanie składników obłoku na cząsteczkach gazu roboczego. W związku z tym zawsze gdy średnia droga swobodna cząstek będzie mniejsza niż odległość tarcza-podkład będzie dochodziło do zmniejszenia zawartości lekkiego pierwiastka [120].

Poza wymienionymi zjawiskami, również inne czynniki mogą zmieniać stechiometrię powłoki. Wśród nich można wymienić (i) selektywne odparowanie składników tarczy [127] oraz (ii) wybijanie przez cząstki z obłoku plazmowego atomów rosnącej powłoki. (i) W przypadku odparowania tarczy zmniejszenie fluencji może prowadzić do selektywnego odparowania składnika o mniejszej temperaturze topnienia, przez co powłoka będzie wzbogacona o ten składnik. (ii) Natomiast rozpylanie powłoki prowadzi do wybicia z jej powierzchni bardziej lotnego składnika (o mniejszej masie) [121]. Rozpylanie powłoki będzie związane z uderzaniem wysokoenergetycznych cząstek w jej powierzchnię, dlatego zmniejszenie fluencji powinno ograniczyć ten efekt.

3.4. Proces osadzania

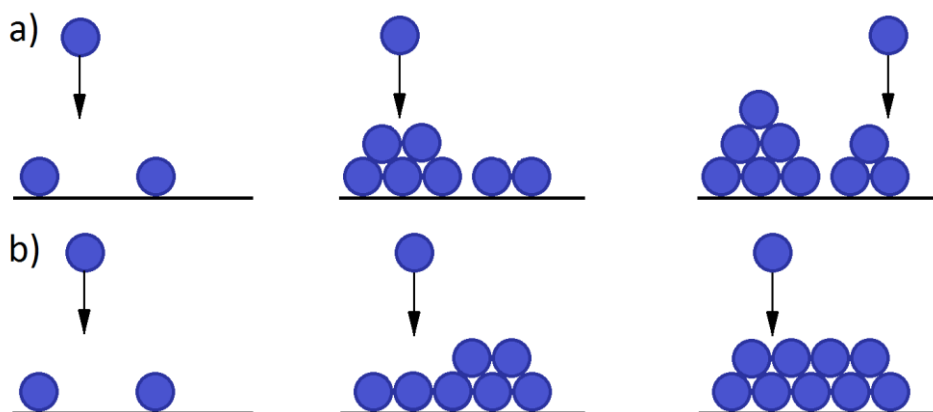
Poza wyżej wymienionymi czynnikami na proces osadzania powłok PLD mają wpływ rodzaj materiału, temperatura i przygotowanie powierzchni podłoża. Decydują one o przyczepności powłoki do podłoża oraz mechanizmie wzrostu powłoki, ponieważ w procesie PLD odparowany materiał jest osadzany na podłożu dzięki siłom adhezji. Powstawanie połączenia adhezyjnego może mieć charakter mechaniczny, który polega na kotwiczeniu osadzonej substancji na makro-, mikro-, i submikro-nierównościach powierzchni podłoża, lub charakter fizykochemiczny, tzn. oparty o oddziaływania międzycząsteczkowe (np. siły Van der Waalsa), oddziaływania elektrostatyczne i dyfuzję cząstek znajdujących się w bezpośrednim kontakcie [54]. Zapewnienie dobrej adhezji wymaga przygotowania podłoża, tzn. oczyszczenia mechanicznego, odtłuszczenia i oczyszczenia z tlenków mogących się znajdować na jego powierzchni. Co więcej, aby nadlatujące atomy mogły związać się z podłożem musi

być zapewniona odpowiednia relacja między energią nadlatujących cząstek i podłoża. Nazywana jest ona akomodacją termiczną i można ją wyrazić wzorem [55, 68]

$$\alpha_T = \frac{E_1 - E_2}{E_1 - E_s} \quad (3.4.1)$$

gdzie α_T oznacza akomodację termiczną, E_1 energię atomów docierających do powierzchni, E_2 energię atomów odbitych od powierzchni, E_s energię cieplną podłoża, zależną od jego temperatury i pojemności cieplnej.

Powyższy wzór pokazuje, że podwyższenie temperatury podłoża będzie powodowało zwiększenie współczynnika akomodacji termicznej, a tym samym prawdopodobieństwo związania się osadzanych cząstek z podłożem. Dzięki wyższej temperaturze podkładu zwiększa się ruchliwość atomów i dyfuzja osadzanych cząstek w głąb materiału podkładu, powodując tworzenie warstwy przejściowej poprawiającej adhezję. Jeżeli relacja energii podłoża i energii nadlatujących cząstek jest odpowiednia, to atomy przy powierzchni podłoża zwiążą się z nim tworząc zarodki, czyli punkty, od których zaczyna się proces kondensacji z fazy gazowej. Po adsorpcji kolejnych atomów do powierzchni podłoża następuje wzrost i łączenie się zarodków, przy czym proporcja między tymi dwoma procesami nie jest stała. Uproszczony model wzrostu powłok podczas osadzania PLD zakłada, że zachodzi on w warunkach równowagowych. W takim przypadku zależność między energią swobodną powierzchni powłoki (E_f), energią powierzchni podłoża (E_s) i interfejsu między powłoką a podłożem (E_i) decyduje o morfologii osadzonej powłoki [72]. Jeżeli dyfuzja powierzchniowa atomów na powierzchni podłoża jest powolna i atomy nanoszonej warstwy silniej wiążą się ze sobą niż z podłożem ($E_f + E_i > E_s$), to rozrost kolejnych zarodków następuje szybciej niż ich łączenie, przez co powłoka składa się z trójwymiarowych wysp (rys. 13 a). Mechanizm wzrostu powłok wygląda inaczej, gdy atomy nanoszonej warstwy silniej wiążą się z podłożem niż ze sobą oraz gdy dyfuzja powierzchniowa jest szybka. W takiej sytuacji $E_f + E_i < E_s$, co oznacza, że powstaje gęsta sieć zarodków na podłożu, dodatkowo zarodki łączą się ze sobą i w ten sposób następuje wzrost powłoki warstwa po warstwie (rys. 13 b). Należy wspomnieć, że także dyfuzja powierzchniowa może przebiegać na tyle wolno, że atomy nie mają wystarczająco dużo czasu na zajęcie najbardziej uprzywilejowanej energetycznie pozycji. Powoduje to zaburzenie uporządkowania atomów.



Rys. 13. a) Wzrost zarodków i powstanie trójwymiarowych wysp, b) wzrost zarodków warstwa po warstwie.

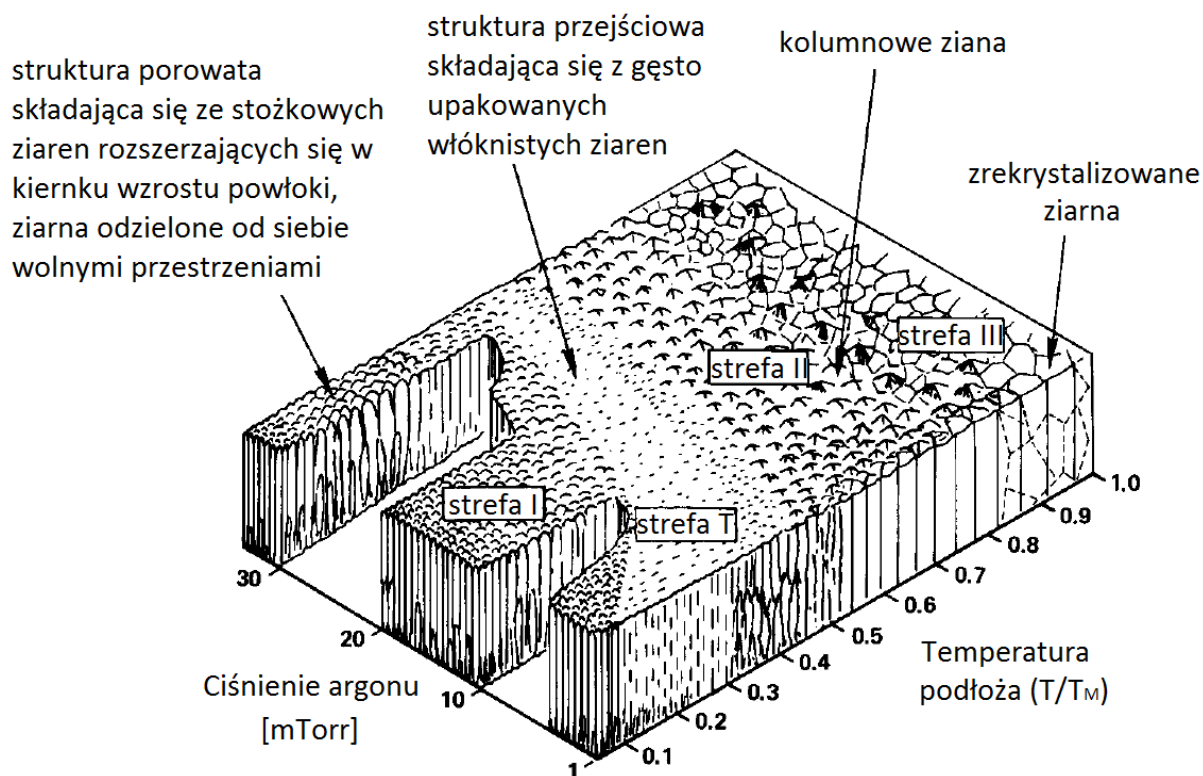
Ułożenie i wielkość wysp atomów prowadzi do uformowania określonej mikrostruktury materiału powłoki, przy czym wielkość tworzących powłokę ziaren (χ) określa wzór [92]

$$\chi = \frac{4}{3} \frac{\sigma_0}{R_v \cdot T \cdot \ln P_{sat} - L} \quad (3.4.2)$$

gdzie T oznacza temperaturę rozpylanych cząstek, R_v stałą zależną od parametrów gazu i jego składu, P_{sat} przesylenie atomów w narastającej powłoce, L energię sprężystości narastającej warstwy, a σ_0 energię swobodną na granicy ziaren.

Poniżej zostaną pokrótce przedstawione równowagowe modele osadzania.

W literaturze istnieje kilka publikacji dotyczących wpływu parametrów osadzania na zmiany mikrostruktury (np. Messier i wsp. [125], Thornton [126]), przy czym opis Thorntona [126] jest najbardziej powszechnie stosowany. W publikacji Thorntona [126] (patrz rys. 14) przedstawiono zmiany mikrostruktury w zależności od stosunku T/T_m (T – temperatura podłoża, T_m – temperatura topnienia materiału powłoki) i ciśnienia roboczego, przy czym ciśnienie wpływa na energię osadzanych cząstek.



Rys. 14. Schemat zmian mikrostruktury w zależności od ciśnienia gazu roboczego i temperatury podłoża (T – temperatura podłoża, T_m – temperatura topnienia materiału powłoki), Thornton [126].

Podczas osadzania powłok z fazy gazowej związanie nadlatujących cząstek z podłożem jest możliwe tylko wtedy, gdy cząstki mają energię większą niż bariera potencjału atomów podłoża, co w przypadku stopów metali oznacza 5 – 10 eV [72]. Mała energia osadzanych cząstek i niski stosunek T/T_m będą wpływały na małą adhezję, niską ruchliwość atomów i kolumnowy wzrost powłoki. Takie warunki osadzania sprzyjają powstawaniu *strefy I*, gdzie powłoki mają porowatą mikrostrukturę złożoną ze stożkowych ziaren rozszerzających się zgodnie z kierunkiem wzrostu. Ze wzrostem temperatury podłoża i energii osadzanych cząstek maleje porowatość powłoki, natomiast podłużne ziarna o małych średnicach (nazywane włóknami) układają się w gęsto upakowaną strukturę (*strefa T*). Dla tej struktury dyfuzja powierzchniowa jest zbyt mała, aby powłoka rosła warstwa po warstwie, dlatego powierzchnia takich powłok jest nierówna i odzwierciedla granice ziaren. Dalszy wzrost temperatury podłoża prowadzi do powstania struktury kolumnowej (*strefa II*), gdzie średnica kolumn rośnie ze wzrostem dyfuzji powierzchniowej i prowadzi do struktury zrekrytalizowanej (*strefa III*), np. równoosiowej. Powłoki o mikrostrukturze *strefy III*-iej mają zwykle gładką powierzchnię.

Powyższy opis wskazuje na to, że wzrost energii osadzanych cząstek sprzyja rozrostowi ziaren, jednak jest to prawdą tylko w pewnym stopniu. Gdy energia atomów docierających do powierzchni rosnącej powłoki jest zbyt wysoka, nadlatujące atomy powodują uszkodzenie jej struktury poprzez wybijanie wcześniej zaadsorbowanych atomów, przemieszczenie grupy atomów czy implantację

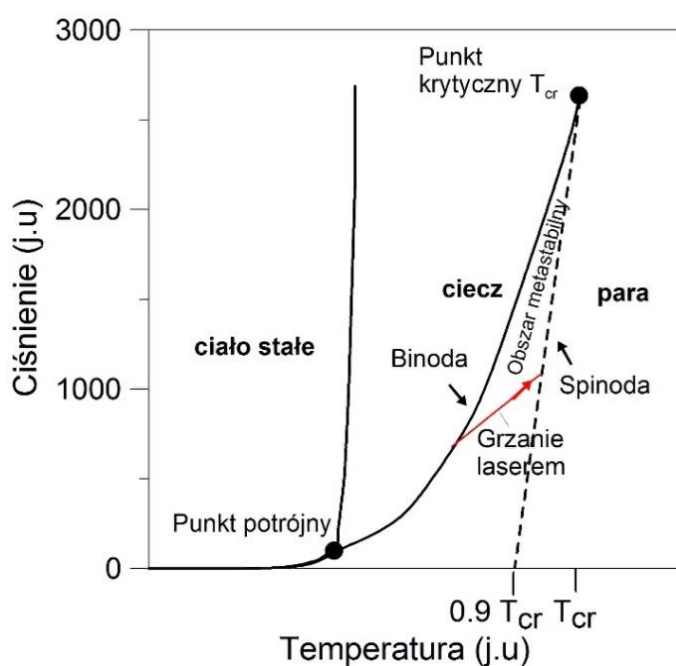
nadlatujących atomów w głąb powłoki. Powoduje to, że w powłoce powstają naprężenia i następuje rozdrobnienie ziaren materiału powłoki. Może to prowadzić do spadku adhezji, ale też zwiększenia twardości, np. twardość powłoki TiN, w wyniku bombardowania jonowego wzrosła z 40 do 80 GPa [71]. Powłoki tego typu nie znajdują jednak wielu zastosowań, ponieważ ich twardość zmniejsza się do standardowej wartości po wygrzewaniu ich w podwyższonej temperaturze (np. 450 °C). Osadzanie atomów o dużej energii ma też pewne zalety, ponieważ zapewnia osadzenie powłok o gęstej, zwartej strukturze i gładkiej powierzchni [69, rozdział 1.2.3]. Zwarta struktura powłoki zapobiega przyłączaniu atomów tlenu, pochłanianiu wilgoci i innych składników atmosferycznych, przez co powłoka ma lepsze własności użytkowe. Podsumowując, energię rozpylanych atomów należy dobierać tak, aby zapewnić optymalny bilans pomiędzy gęstością struktury a jej defektami generowanymi przez bombardowanie jonowe.

Wszystkie techniki PVD pozwalają na sterowanie energią osadzanych cząstek poprzez zmianę ciśnienia, odległości tarcza-podłoże i napięcia polaryzującego przyłożonego do podłoża [53, 69]. Niskie ciśnienie i mała odległość tarcza-podłoże powodują ograniczenie liczby zderzeń między osadzonymi cząsteczkami i cząstkami gazu, dzięki czemu osadzone cząstki nie tracą energii kinetycznej. Dodatkowo, ponieważ cząsteczki odparowanego lub rozpylanego materiału mają temperaturę wyższą niż cząsteczki gazu roboczego, to ograniczenie liczby zderzeń zapobiega zmniejszeniu temperatury osadzanych cząstek. Przyłożenie napięcia polaryzującego do podłoża również zwiększa energię kinetyczną jonów i elektronów osadzanego materiału. Wymienione parametry procesu osadzania są wspólne dla wszystkich technik PVD, jednak każda z technik PVD ma dodatkowe, charakterystyczne dla niej parametry osadzania, zależne od sposobu odparowania osadzanego materiału. Parametry te zostaną omówione dla dwóch wybranych technik, tzn. osadzania impulsem laserowym i rozpylania magnetronowego, które były wykorzystane w badaniach eksperymentalnych.

3.5. Eksplozja fazy

Podczas ablacji termicznej na ilość odparowanego materiału tarczy i sposób jego usuwania wpływają parametry wiązki laserowej, własności strukturalne i termiczne materiału [88, 110]. Jeżeli proces grzania materiału tarczy laserem jest na tyle powolny, że przebiega przez stany równowagowe ciec-z-para (1 – 10 ns) [87], to ciśnienie par zmienia się z temperaturą zgodnie z zależnością Clausiusa-Clapeyrona (patrz wykres fazowy $p - T$ na rys. 15). Linia równowagowa (binoda) przebiega od punktu potrójnego do punktu krytycznego. Linia spinodalna $T \geq 0.9 T_{cr}$ wyznacza kres termodynamicznej stabilności. Jeżeli grzanie materiału wiązką laserową przebiega bardzo szybko (w czasie krótszym od 1 ns), co ma miejsce przy dużych fluencjach lasera (energiach na cm^2) wtedy materiał ulega przegrzaniu

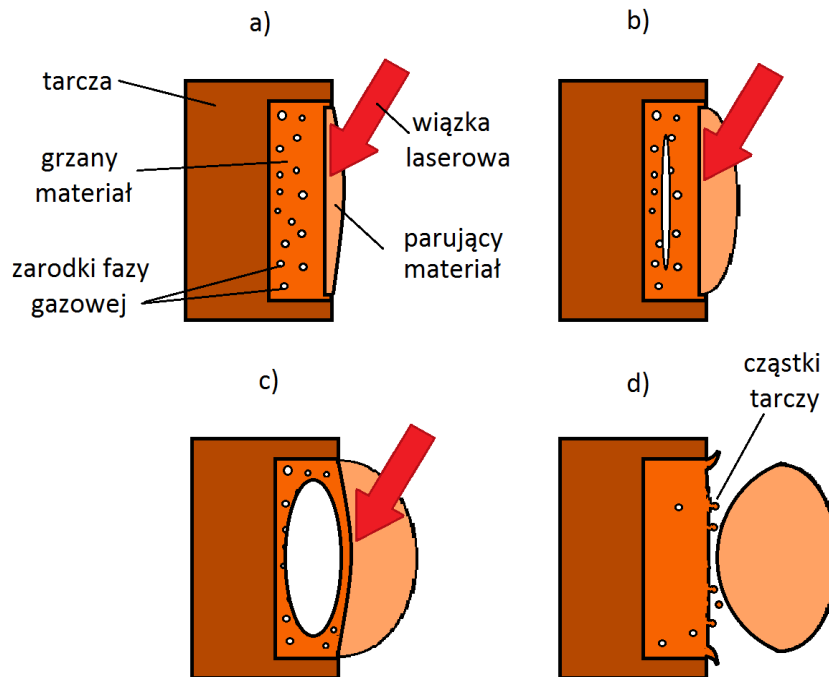
czyli temperatura cieczy przekracza temperaturę wrzenia przy danym ciśnieniu [88]. Układ ciecz-para przesuwa się w obszar metastabilny a przy jeszcze większych fluencjach osiąga temperaturę $T \geq 0.9 T_{cr}$ i dochodzi do spinody, co prowadzi do nieokreślonych parametrów termodynamicznych. Układ stara się wrócić do równowagi (binody) co następuje poprzez burzliwe wrzenie zwane także „eksplozją fazy” ponieważ powoduje, że poza parowaniem następuje wyrzucanie cząstek z powierzchni materiału. Dzieje się tak ponieważ zgodnie z teorią przegrzanych płynów w $T \geq 0.9 T_{cr}$ wzrost zarodków fazy gazowej przyspiesza o kilka rzędów nie tylko na powierzchni cieczy ale w całej jej objętości, co prowadzi w końcu do rozpadu przegrzanej cieczy na mieszaninę gazu i kropli [88].



Rys. 15. Wykres fazowy cieczy-para. Czerwona linia pokazuje przejście z binody wskutek szybkiego grzania laserowego.

Inny możliwy scenariusz prowadzący do eksplozji fazy jest pokazany na rys. 16 i jest wynikiem nagrzewania podpowierzchniowego tarczy (ang. subsurface heating). W przypadku laserów nanosekundowych taki efekt jest możliwy tylko dla tarcz niemetalicznych i rzeczywiście jest obserwowany w obliczeniach numerycznych ablacji. Rozkład przestrzenny temperatury w tarczy jest wynikiem grzania wskutek absorpcji wiązki laserowej, chłodzenia wskutek przewodnictwa cieplnego i chłodzenia powierzchni tarczy wskutek odparowania cząstek. Jeżeli ten ostatni efekt będzie dostatecznie duży dojdzie takiego ochłodzenia powierzchni, że maksymalna temperatura będzie w obszarze pod powierzchnią tarczy. Jeżeli w tym obszarze dojdzie do przegrzania nastąpi w nim wzrost zarodków fazy gazowej, których ilość będzie znacznie większa niż na powierzchni [88]. Zarodki fazy gazowej będą powstawały w głębi grzanej objętości, ponieważ na powierzchni materiał paruje oddając

ciepło (rys. 16 a). Przy dalszym wzroście temperatury pod powierzchnią materiału będzie rostać ilość nowych zarodków fazy gazowej i ich łączenie zarodki w większe pęcherzyki gazowe (rys. 16 b). Dodatkowo, podczas parowania zmniejsza się cienka warstwa przypowierzchniowa cieczy stanowiąca granicę występowania fazy gazowej oraz ze względu na zwiększenie promienia krzywizny zmniejsza się jej napięcie powierzchniowe (rys. 16 c).



Rys. 16. Schemat eksplozji fazy przy przegrzaniu podpowierzchniowym wg. [88]: a) przegrzanie materiału i zawiązanie zarodków fazy gazowej, b) łączenie zarodków fazy gazowej, c) parowanie, zmiana krzywizny powierzchni grzanej warstwy i wzrost pęcherzyka gazowego, d) zakończenie impulsu laserowego, ekspansja obłoku plazmowego i wyrzut cząstek cieczy.

Po zakończeniu impulsu laserowego rozszerzanie i przemieszczanie się plazmy powoduje spadek ciśnienia oddziałującego na cienką warstwę przypowierzchniową, czego skutkiem pęcherzyk rozrasta się dalej i rozrywa unosząc krople cieczy (rys. 16 d). Opisane zjawisko zostało zwizualizowane w pracach Porneala i wsp. [122].

Zjawisko eksplozji fazy stanowi poważny problem, ponieważ podczas procesu PLD wyrzucone z tarczy cząstki są osadzone na podłożu w postaci kropli, uniemożliwiając uzyskanie powłoki o wysokiej jednorodności i gładkiej powierzchni. Dlatego też procesy technologiczne realizowane są przy energiach impulsu laserowego nieprzekraczających krytycznej wartości przy której dochodzi do eksplozji fazy.

Skład plazmy i ilość odparowanego materiału zależy od tego czy materiał paruje na powierzchni, czy zachodzi jego eksplozja fazy, która prowadzi do nagrzania większej objętości i zwiększenia ilości odparowanego materiału.

WYNIKI POMIARÓW I ICH ANALIZA

3.6. Tarcze

Tarcze z borków wolframu wykorzystywane w prowadzonych eksperymentach nie są oferowane na rynku materiałów i musiały być wytworzone we własnym zakresie. Wytworzono dwa rodzaje tarcz, które różniły się między sobą stosunkiem boru do wolframu. Pierwszy rodzaj tarczy $WB_{2,5}$ zawierał bor i wolfram w stosunku B/W = 2,5, oraz drugi $WB_{4,5}$ o wartości B/W = 4,5. Tarcze spiekane z proszków o takim samym składzie były wykorzystywane przez Rau i wsp. [36], a publikacje Latini i wsp. [109] oraz Mohammadi i wsp. [30] sugerują, że spiekanie proszków o przedstawionym składzie powinno umożliwić syntezę WB_2 i WB_4 .

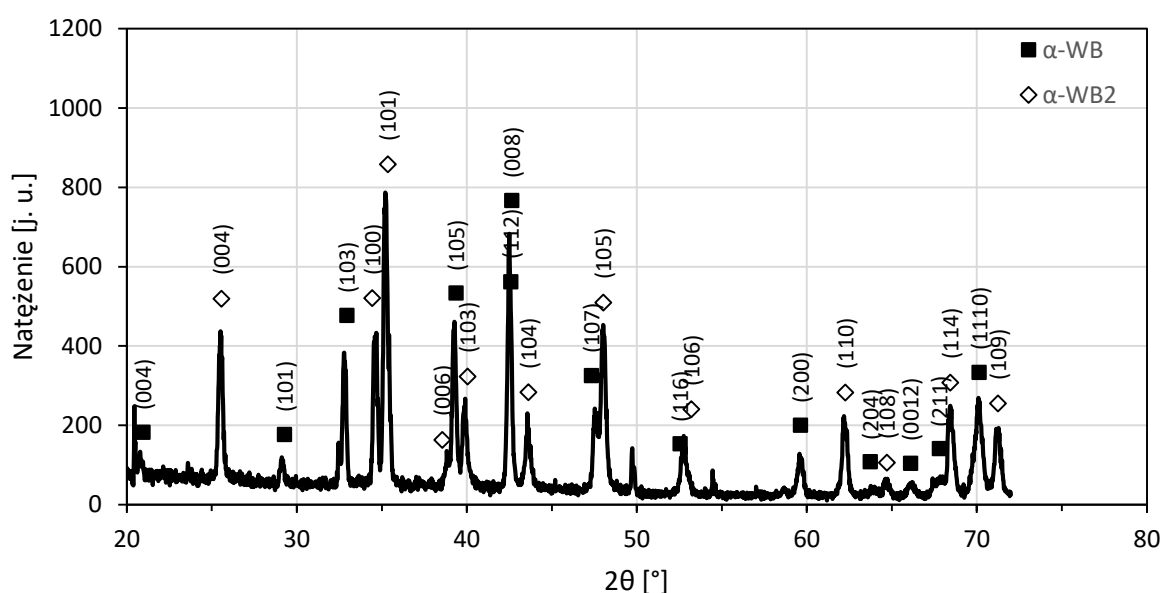
W celu wykonania tarcz wykorzystano bor krystaliczny o wysokiej czystości (krystaliczne cząstki o wielkości 1 cm, czystość 99,7%, Sigma Aldrich), który mielono w młynku planetarnym Pulverisette 5 do wielkości ziarna ok. 37 μm (rozkład wielkości cząstek proszku badano za pomocą analizatora wielkości cząstek Mastersizer 3000 Malvern). Do tak przygotowanego proszku dodawano proszek wolframu (wielkość ziarna <12 μm , czystość 99,9%, Sigma Aldrich) i ponownie mielono. Proszki były zmieszane w stosunku molowym równym 2,5:1 lub 4,5:1.

Zmieszane i zmielone proszki spiekano w Instytucie Obróbki Plastycznej w Poznaniu w urządzeniu SPS HP D 25 (FCT Systeme) do iskrowego spiekania plazmowego, przy czym parametry spiekania dobrano na podstawie prac [28, 107]. Przed spiekaniem proszki były ponownie mieszane. Proces spiekania odbywał się w próżni, w temperaturze 1600 °C przy ciśnieniu prasowania 50 MPa. W wyniku spiekania wytworzono tarcze o średnicy 25 mm i grubości 2,5 mm.

Analizę składu chemicznego tarcz wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (Scanning Electron Microscope – SEM) Hitachi S-3500N z dostawką EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS). Skład fazowy tarczy wyznaczono na podstawie wyników dyfrakcji promieniowania X (X-Ray Diffraction – XRD). Pomiar XRD tarczy były wykonane za pomocą urządzenia Bruker D8 Discover w trybie skanowania „ $\theta - 2\theta$ ” (źródło promieniowania i detektor poruszały się symetrycznie, natomiast próbka była nieruchoma). W trakcie pomiarów używana była lampa Cu o długości fali 1,5418 Å i mocy 1600 W. Pomiar wykonany był z rozdzielczością 0,01°.

3.6.1. Tarcza WB_{2,5}

Widmo dyfrakcyjne tarczy WB_{2,5} zostało przedstawione na rys. 17. Zidentyfikowano i oznaczono wskaźnikami Millera fazy α-WB oraz α-WB₂. Niezidentyfikowane linie dyfrakcyjne nie pochodzą od krystalicznego boru, krystalicznego wolframu, trójtlenku wolframu ani żadnego ze związków boru i wolframu opisanych przez Chenga i wsp. [21]. Na dyfraktogramie nie zaobserwowano linii dyfrakcyjnych od krystalicznego boru, jednak rozpraszanie promieniowania X na atomach o małej liczbie atomowej (np. boru) jest słabe, przez co może być niewidoczne na przedstawionych widmach XRD.



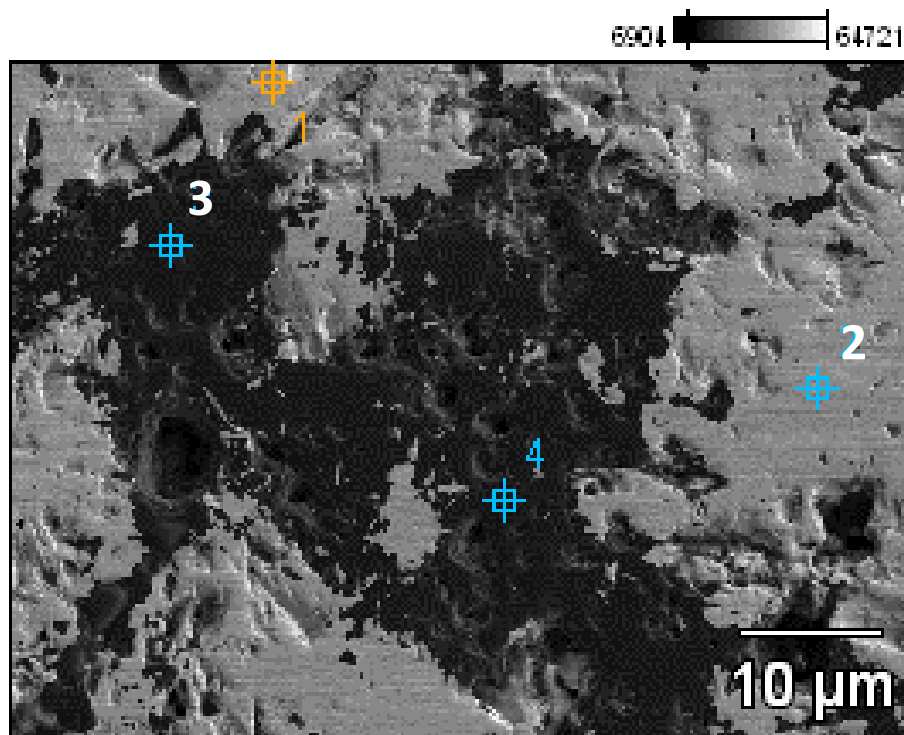
Rys. 17. Widmo dyfrakcyjne tarczy WB_{2,5} z zaznaczonymi wskaźnikami Millera faz α-WB i α-WB₂.

Identyfikację linii dyfrakcyjnych wykonano w programie PowderCell. Na podstawie analizy Rietvelda wyznaczono stosunek faz WB/WB₂, który wynosił 57/43. Faza α-WB ma strukturę tetragonalną (grupa przestrzenna I4₁/amd) z parametrami sieci $a = 3,088 \text{ \AA}$ i $c = 16,902 \text{ \AA}$. Zmierzone stałe sieci zgadzają się z teoretycznymi wartościami ($a_0 = 3,139 \text{ \AA}$ i $c_0 = 16,958 \text{ \AA}$ [21]). Faza α-WB₂ ma strukturę heksagonalną (grupa przestrzenna P6₃/mmc) z parametrami sieci $a = 2,971 \text{ \AA}$ i $c = 13,829 \text{ \AA}$. Przedstawione stałe sieci zgadzają się z wartościami teoretycznymi, które są równe $a_0 = 3,018 \text{ \AA}$ i $c_0 = 14,033 \text{ \AA}$ [21]. Wielkość krystalitów tarczy była obliczona na podstawie równania Scherrera [41]

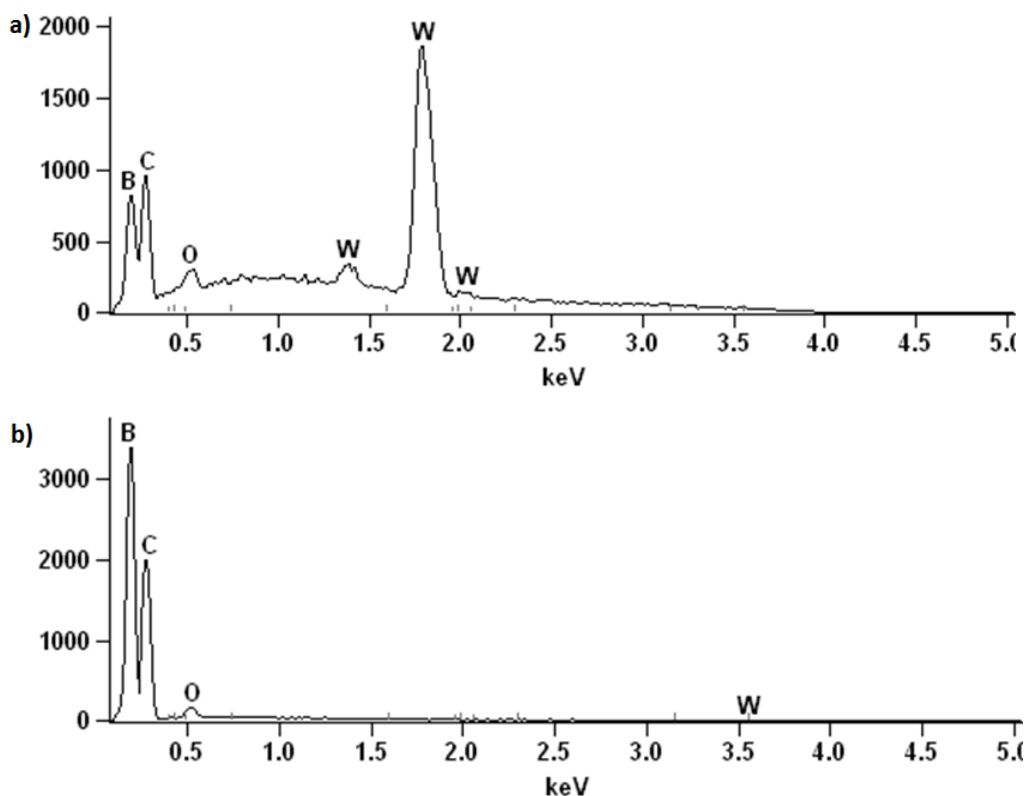
$$d_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.6.1)$$

gdzie λ oznacza długość fali promieniowania, β - szerokość połówkową refleksu (Full Width at Half Maximum – FWHM, szerokość w połowie wysokości), d_{hkl} - średni rozmiar krystalitów, θ - kąt Bragga i wynosiła ≈ 73 nm.

Uwzględniając proporcje faz WB/WB₂ obliczono, że podczas spiekania tylko 57,2% proszku boru weszło w reakcję z wolframem, tworząc materiał krystaliczny. Bor, który nie wszedł w reakcję z wolframem występuje w oddzielnych obszarach tarczy co pokazała analiza EDS. Rys. 18 pokazuje obraz SEM fragmentu tarczy. Wyraźnie ciemniejsze obszary zostały zidentyfikowane jako bor, jasne – jako związki boru z wolframem na podstawie analizy punktowej SEM-EDS (rys. 19).



Rys. 18. Obraz SEM fragmentu powierzchni tarczy WB_{2,5}; ciemne obszary bor, jasne - związki boru z wolframem.

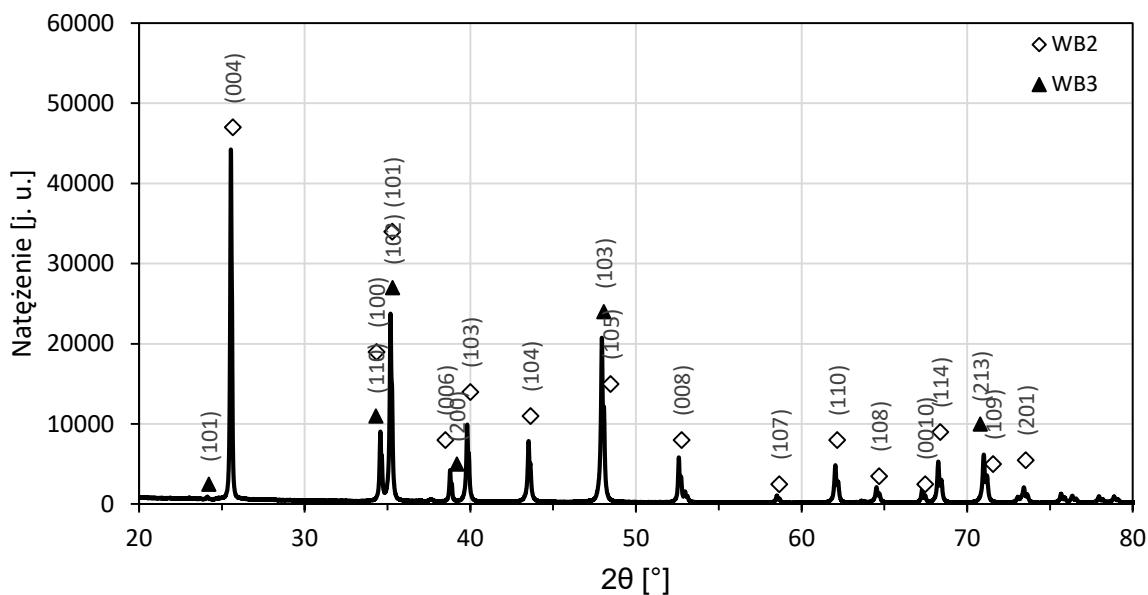


Rys. 19. Wyniki punktowej analizy EDS składu chemicznego tarczy $WB_{2,5}$; a) sygnał z punktu 2 na rys. 18, jasne obszary zawierają bor i wolfram, b) sygnał z punktu 3 na rys. 18, w ciemnych obszarach nie zarejestrowano sygnału od wolframu.

Twardość tarczy była mierzona w teście mikroindentacji za pomocą urządzenia UNHT (CSM Instruments). Do pomiarów użyto węgelnika Vickersa i obciążeń 0,5 i 5 N. Twardość tarczy $WB_{2,5}$ przy obciążeniu równym 0,5 N wynosiła $31,2 \pm 3,4$ GPa i spadła do wartości $25,7 \pm 4,6$ GPa przy obciążeniu 5 N. Odciski wykonano na obszarach zawierających związki boru z wolframem, ponieważ obszary bogate w bor były bardzo kruche, co uniemożliwiało prawidłowe zmierzenie odcisku.

3.6.2. Tarcza $WB_{4,5}$

Tarcza $WB_{4,5}$ składała się z dwóch faz: α - WB_2 oraz β - WB_3 (rys. 20). Na podstawie analizy Rietvelda stwierdzono, że zawartość fazy α - WB_2 była równa 83%, a fazy β - WB_3 17%. Na widmie XRD nie zauważono linii dyfrakcyjnych od krystalicznego boru ani wolframu. Podczas spiekania 48,2% proszku boru weszło w reakcję z wolframem, tworząc krystaliczne borki. Obszar bogate w bor były znacznie większe niż w przypadku tarczy $WB_{2,5}$ co potwierdziła analiza EDS.



Rys. 20. Widmo dyfrakcyjne tarczy WB_{4,5} z zaznaczonymi wskaźnikami Millera faz α-WB₂ i β-WB₃.

Faza α-WB₂ ma strukturę heksagonalną (grupa przestrzenna P6₃/mmc) i parametry sieci $a = 2,988 \text{ \AA}$ i $c = 13,9 \text{ \AA}$. Zmierzone stałe sieci zgadzają się z teoretycznymi wartościami ($a_0 = 3,018 \text{ \AA}$ i $c_0 = 14,033 \text{ \AA}$). Faza β-WB₃ ma strukturę heksagonalną (grupa przestrzenna P6₃/mmc) z parametrami sieci $a = 5,215 \text{ \AA}$ i $c = 6,33 \text{ \AA}$. Przedstawione stałe sieci również zgadzają się z wartościami teoretycznymi, które są równe $a_0 = 5,251 \text{ \AA}$ i $c_0 = 6,248 \text{ \AA}$ [21]. Wielkość krystalitów tarczy była obliczona na podstawie równania Scherrera (3.6.1) i wynosiła $\approx 57 \text{ nm}$.

Test mikroindentacji tarczy WB_{4,5} wykonano tak jak tarczy WB_{2,5}. Dla obciążenia 0,5 N twardość była równa $32,9 \pm 4,1 \text{ GPa}$. Po zwiększeniu obciążenia do 5 N twardość spadła do $21,9 \pm 4,4 \text{ GPa}$. Podobnie jak w przypadku tarczy WB_{2,5} odciski wykonano na jasnych obszarach.

Ze względu na dużą niejednorodność tarcz spiekanych metodą SPS (zawierających poza fazami krystalicznymi WB_x obszary bogate w bor o rozmiarach kilkuset μm^2) wykonano analizę wpływu parametrów spiekania na własności tarcz, której wyniki przedstawiono w pracy Mościckiego i wsp. [28]. Niestety, mimo podjętych prób nie udało się uzyskać jednorodnego materiału tarczy.

3.7. Warunki procesu osadzania

Osadzanie impulsem laserowym odbywało się w komorze próżniowej (PREVAC) pod ciśnieniem $p = 2 \div 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Proces ablacji realizowany był za pomocą lasera Nd:YAG Quantel YG 981 E10 o częstotliwości repetycji 10 Hz i czasie trwania impulsu równym 10 ns lub 9 ns odpowiednio dla długości

fali 1064 nm i 355 nm. Wiązka laserowa padała na powierzchnię tarczy pod kątem 45°. Położenie soczewki ogniskującej wiązkę $f = 750$ mm dobrano tak, by pole plamki laserowej na powierzchni tarczy było równe $S_L = 3,5$ mm² niezależnie od długości fali. Odległość między tarczą a podłożem była równa 45 mm. Tarcza była zamocowana na manipulatorze z możliwością ruchu obrotowego, co zapobiegło głębokiemu drążeniu wybranych obszarów tarczy. Podczas procesu osadzania zmieniano położenie plamki laserowej względem środka tarczy poprzez poprzeczne przesuwanie soczewki, dzięki czemu uzyskano bardziej jednorodne zużycie tarczy.

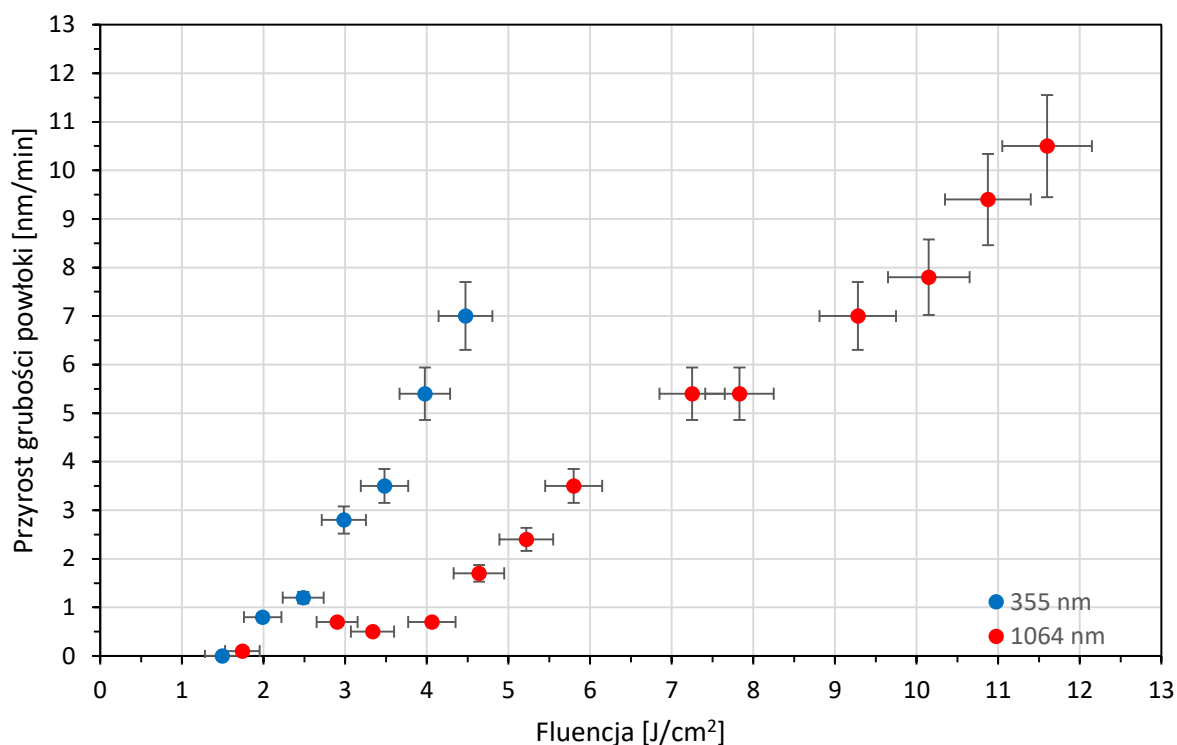
Przed każdym procesem osadzania tarcza była oczyszczana za pomocą odparowania impulsami laserowymi przez ok. 15 min. Następnie, za pomocą manipulatora ustawiano podłoże naprzeciw tarczy. Wszystkie powłoki były osadzane na podłożach krzemowych, których powierzchnię stanowi płaszczyzna krystaliczna (100) (ITME). Podłoża miały grubość 0,525 mm i były polerowane w klasie przemysłu elektronicznego. Do osadzania powłok PLD wybrano podłoża krzemowe, ponieważ ten materiał ma bardzo dobrze zdefiniowane właściwości i często jest wykorzystywany w pierwszych próbach osadzania powłok z nowych materiałów (m. in. Rau i wsp. [36]). Przygotowane podłoża umieszczone były na nośniku próbek (PTS HPC Prevac) z możliwością grzania do temperatury 570 °C. Większość powłok była osadzana na podłożach o tej temperaturze, w celu uzyskania lepszej przyczepności powłoki do podłoża. Powłoki osadzone impulsem laserowym na podłożu o temperaturze pokojowej, wykazywały bardzo słabą adhezję do podłoża, pękały i łuszczyły się. Z tego powodu pozostałe powłoki osadzano na podłożu grzanym, przy czym temperaturę podłoża ustalono na 570 °C, ponieważ podobną temperaturę miały powłoki osadzone impulsem laserowym przedstawione przez Rau i wsp. [36]. Zaraz po zakończeniu procesu osadzania grzanie podłoża było stopniowo zmniejszane tak, aby czas stygnięcia próbek wynosił około 90 min.

Powłoki na podłożach krzemowych zostały wykorzystane do określenia składu chemicznego i fazowego oraz do porównania twardości powłok osadzonych różnymi metodami lub w różnych warunkach procesu osadzania. Grubość wytworzonych powłok była na poziomie 1 μm tak, aby móc wykonać badania mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz wstępne testy twardości materiału. Grubość powłok zmierzono za pomocą skaningowego profilometru dotykowego T8000 (HOMMEL-ETAMIC). Określenie grubości polegało na pomiarze różnicy wysokości między obszarem z osadzoną powłoką a poziomem podłoża osłoniętym w czasie nakładania.

W pierwszym etapie badań zdecydowano się na osadzanie powłok z borków wolframu impulsem laserowym, ponieważ technika ta pozwala na osadzanie trudnotopliwych materiałów. W ramach badań wstępnych podjęto próbę osadzenia powłok PLD zogniskowaną wiązką laserową (powierzchnia plamki laserowej 0,11 mm², fluencja 9 J/cm²). Dzięki zogniskowaniu wiązki pojedynczy impuls nagrzewa bardzo małą powierzchnię tarczy. Niestety mała powierzchnia plamki laserowej powoduje, że ilość odparowanego materiału i szybkość osadzania są bardzo małe. Mimo, że czas

osadzania powłoki zogniskowaną wiązką był równy 180 min, to powłoka miała grubość zaledwie 16 nm. Dodatkowo powierzchnia powłoki była bardzo chropowata i składała się z licznych poprzyklejanych do siebie cząstek.

Dla plamki laserowej o polu $3,5 \text{ mm}^2$ za pomocą wagi kwarcowej Maxtek wykonano pomiar przyrostu grubości osadzanego materiału w funkcji fluencji dla pełnego zakresu mocy lasera (rys.21).



Rys. 21. Przyrost grubości powłoki zmierzony za pomocą wagi kwarcowej Maxtek (tarcza $\text{WB}_{4,5}$).

Dla badanego zakresu fluencji szybkość osadzania jest w przybliżeniu proporcjonalna do fluencji, jednak należy zaznaczyć, że dla fluencji poniżej $2 \text{ J}/\text{cm}^2$ przyrost masy na wadze był na granicy czułości urządzenia, natomiast dla fluencji powyżej $3,5$ i $6 \text{ J}/\text{cm}^2$ (odpowiednio dla długości fali 355 i 1064 nm) widoczne były znaczące wahania przyrostu masy w czasie pomiaru. Ich przyczyną były uderzenia dużych cząstek w powierzchnię wagi kwarcowej. Na podstawie zebranej charakterystyki zdecydowano się na osadzenie powłok przy dwóch wartościach fluencji, 1-ej - granicznej (tuż powyżej progu ablacji) oraz 2-ej przy maksymalnej energii impulsu, jaką można uzyskać za pomocą wykorzystywanego lasera. Fluencje te są stosunkowo niskie i nie powinny przekraczać progu eksplozji fazy. Dla przykładu próg eksplozji fazy przy ablacji grafitu impulsem nanosekundowym o długości fali 355 i 1064 nm to odpowiednio 10 i $55 \text{ J}/\text{cm}^2$ [78]. Ze względu na wysoką chropowatość i niejednorodność powłok (cechy te zostaną opisane w dalszej części pracy) zdecydowano się na zbadanie tylko kilku parametrów osadzania, wybranych na podstawie dotychczas prowadzonych badaniach borków metali przejściowych osadzanych metodą PLD [23, 23, 27]. Zestawienie parametrów

procesu dla powłok osadzanych impulsem laserowym przedstawiono w tabeli 9. Szybkość osadzania przedstawiona w tab. 9 jest wynikiem ilorazu grubości powłoki przez czas jej osadzania, przy czym grubość osadzonych powłok wynosiła $0,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (wyjątek stanowiła powłoka WB_{4,5}#1064_F=1,7, której grubości nie udało się zmierzyć). Powłoka oznaczona gwiazdką została wykonana dla odległości podkładu od tarczy 20 mm (jest to minimalna odległość tarczy od podkładu, jaką można ustawić za pomocą manipulatora podłoża). Powłoka Ar w argonie przy ciśnieniu 1 Pa. Ciśnienie 1 Pa wybrano, ponieważ przy takim ciśnieniu osadzano powłoki metodą rozpylania magnetronowego.

Tab. 9. Zestawienie parametrów procesu osadzania impulsem laserowym. Powłoka oznaczona gwiazdką została wykonana dla odległości podkładu od tarczy 20 mm. Powłoka Ar w argonie przy ciśnieniu 1 Pa. Powłoka osadzona na podłożu o temperaturze 25 °C była popękana i pomiar jej grubości obarczony jest znacznym błędem

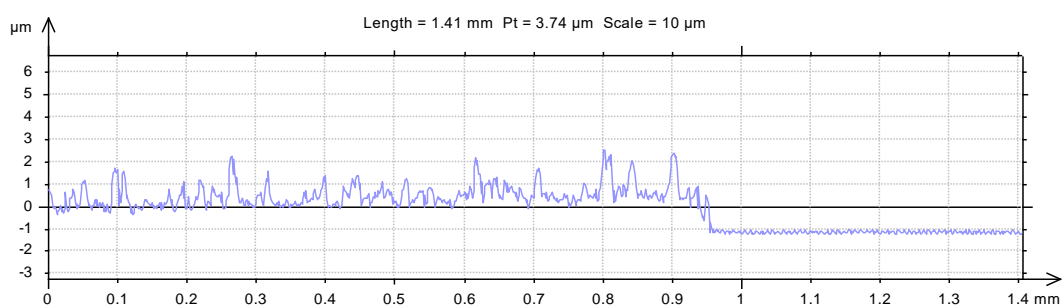
Nazwa	Rodzaj tarczy	Długość fali [nm]	Fluencja [J/cm ²]	Energia w impulsie [J]	Pole plamki laserowej [mm ²]	Szybkość osadzania [nm/min]	Temp. Podłoża [°C]
*WB _{4,5} #355_20mm	WB _{4,5}	355	5	0,21	3,50	56	570
WB _{4,5} #355_Ar	WB _{4,5}	355	5	0,21	3,50	4	570
WB _{4,5} #355_F=5	WB _{4,5}	355	5	0,21	3,50	11	570
WB _{4,5} #355_F=1,7	WB _{4,5}	355	1,7	0,07	3,50	5	570
WB _{4,5} #1064RT	WB _{4,5}	1064	9,3	0,39	3,50	-	25
WB _{4,5} #1064_F=9,3	WB _{4,5}	1064	9,3	0,39	3,50	10	570
WB _{4,5} #1064_F=1,7	WB _{4,5}	1064	1,7	0,08	3,50	-	570
WB _{2,5} #355_F=5	WB _{2,5}	355	5	0,2	3,50	10	570
WB _{2,5} #1064_F=9,3	WB _{2,5}	1064	9,3	0,39	3,50	9	570

Na podstawie tab. 9 oraz wcześniej prowadzonych badań borków metali przejściowych [108] możemy stwierdzić, że zgodnie z oczekiwaniami szybkość osadzania powłok PLD zwiększa się z fluencją oraz, że jest znacznie większa dla długości fali 1064 nm niż dla fali 355 nm.

3.8. Morfologia powierzchni

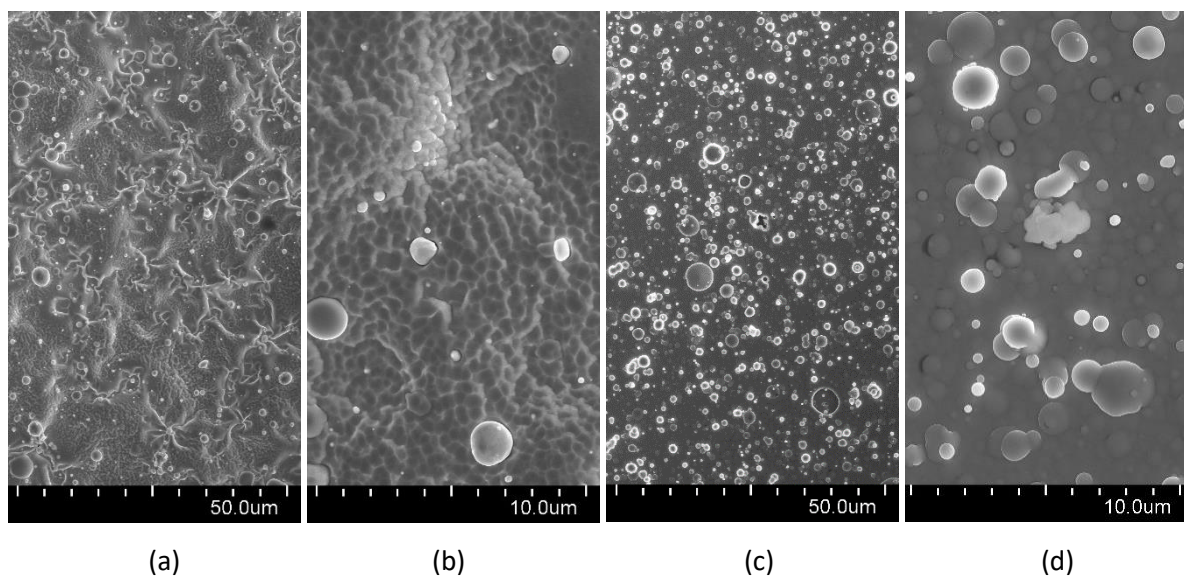
Wszystkie powłoki osadzone impulsem laserowym na podłożu o temperaturze 570°C miały metaliczny połysk. Poza powłoką WB_{2,5}#1064_F=9,3 nie zaobserwowano na nich pęknięć ani delaminacji, jednak chropowatość powierzchni była bardzo wysoka (średnia arytmetyczna odchylenia od profilu Ra = 0,23 μm , patrz rys. 22). Ze względu na duże różnice wysokości profilu powłoki zrezygnowano ze skanów AFM.

Grubość osadzonej warstwy była określana jako różnica poziomów między podłożem a gęstą strukturą powłoki (patrz rys. 22).

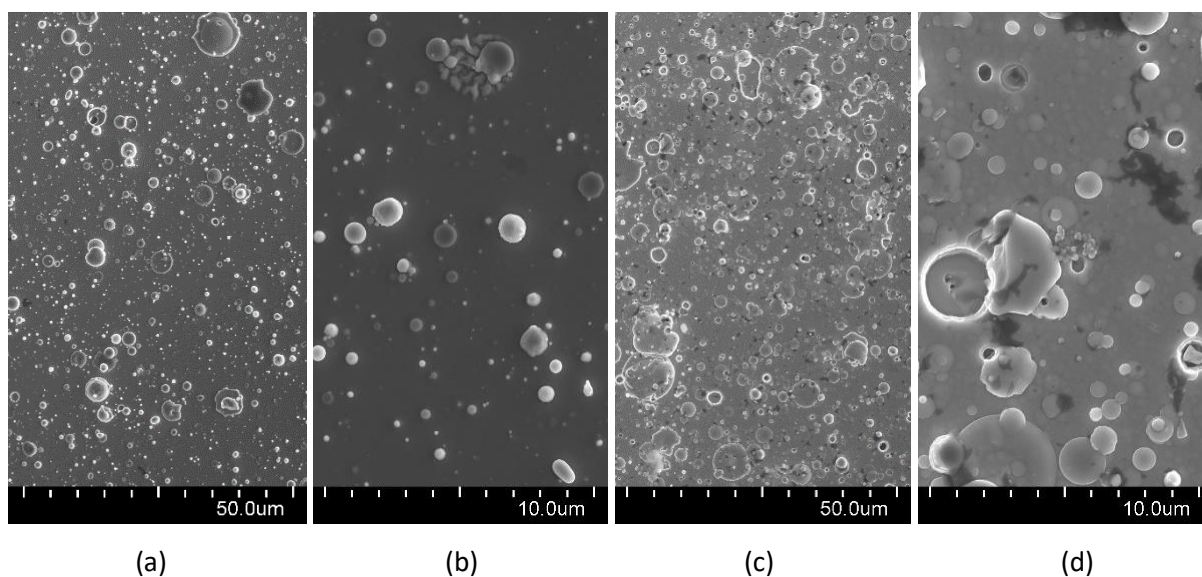


Rys. 22. Przykładowy profil powierzchni z zaznaczoną grubością powłoki, powłoka $\text{WB}_{4,5}\#355_F=5$.

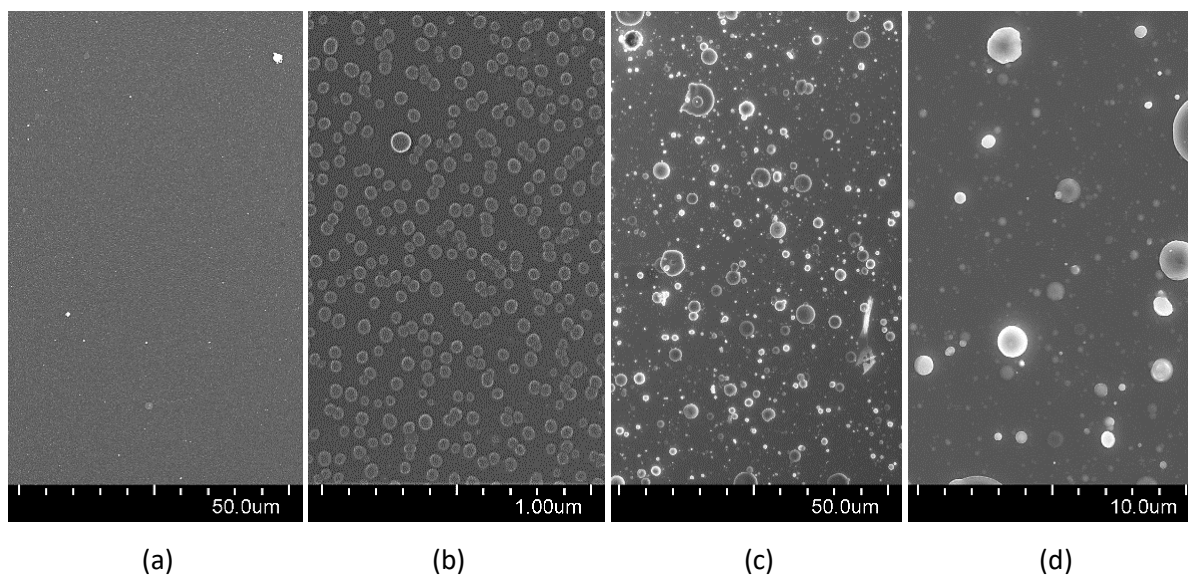
Dokładniejsza analiza powierzchni powłok za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM (Hitachi SU-8000) pozwoliła zaobserwować liczne niejednorodności powierzchni o regularnym kształcie kropli od kilkunastu nanometrów do kilku mikrometrów średnicy (patrz rys. 23, rys. 24 i rys. 25).



Rys. 23. Powierzchnia powłok PLD a) i b) $\text{WB}_{2,5}\#1064_F=9,3$, c) i d) $\text{WB}_{4,5}\#1064_F=9,3$.

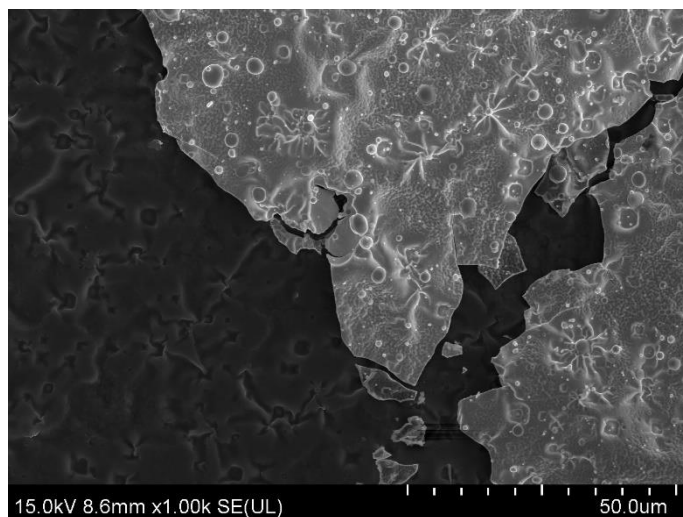


Rys. 24. Powierzchnia powłok PLD; a) i b) WB_{2,5}#355_F=5, c) i d) WB_{4,5}#355_F=5.



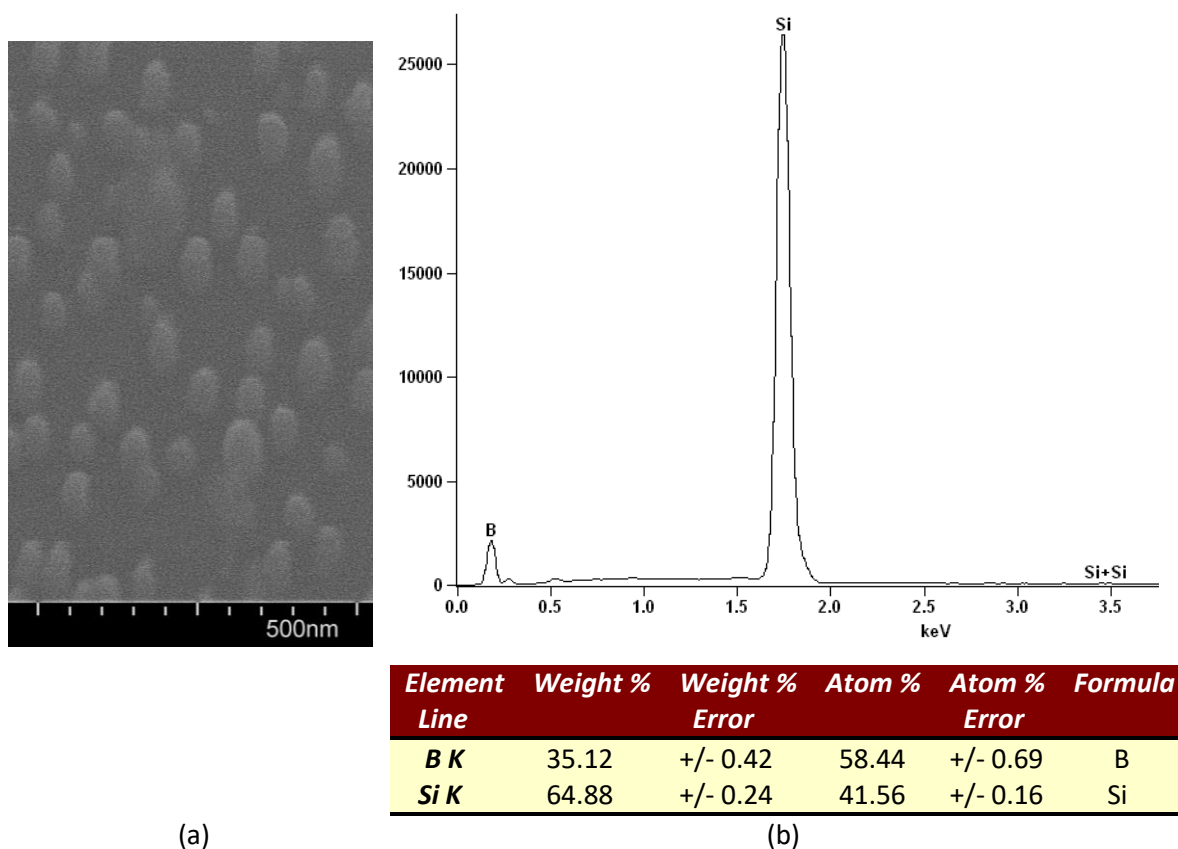
Rys. 25. Powierzchnia powłok PLD; a) i b) WB_{4,5}#1064_F=1,7, c) i d) WB_{4,5}#355_F=1,7.

Wśród osadzonych powłok, dwie powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 i WB_{4,5}#1064_F=1,7 wyróżniają się swoim wyglądem. Powłoka WB_{2,5}#1064_F=9,3 składa się z dwóch charakterystycznych części: z warstwy utworzonej w wyniku kondensacji par oraz z kropli. Mechanizm wzrostu warstwy wydaje się znacząco różnić od mechanizmu wzrostu pozostałych powłok. Wskazuje na to bardzo rozwinięta geometria powierzchni powłoki. Dodatkowo, powłoka ta uległa częściowej delaminacji (rys. 26), co może wskazywać na naprężenia własne występujące w powłoce.



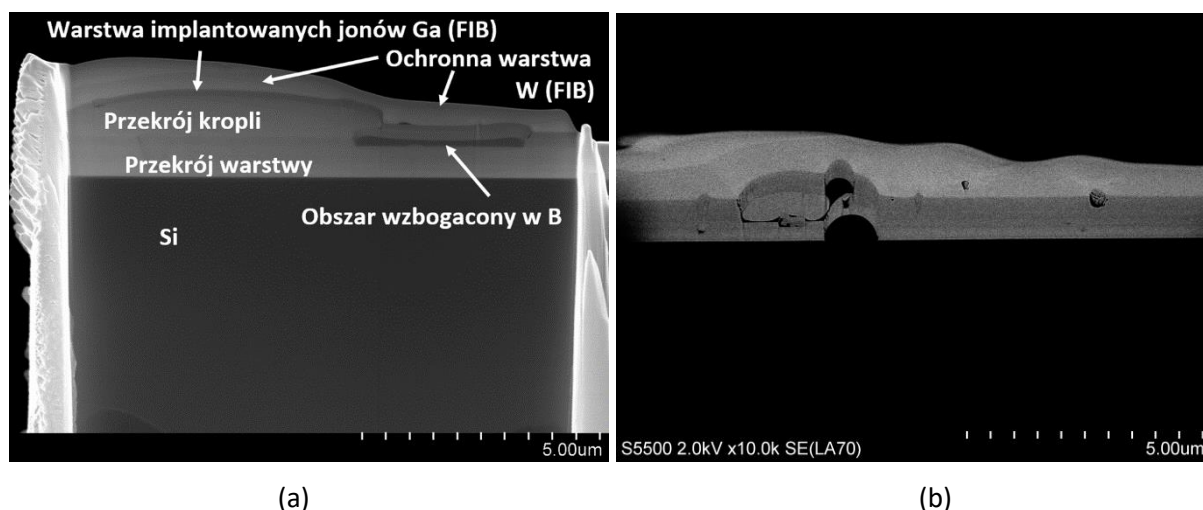
Rys. 26. Fragment powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3, który uległ delaminacji.

Na szczególną uwagę zasługuje również próbka WB_{4,5}#1064_F=1,7. W tym przypadku osadzony materiał nie pokrywa całej powierzchni podłoża, ale tworzy wyspy o średnicy ok 40 nm, które rosną w kierunku prostopadłym do podłoża (rys. 27 a). Na podstawie analizy EDS stwierdzono, że na podłożu Si został osadzony czysty bor (rys. 27 b).



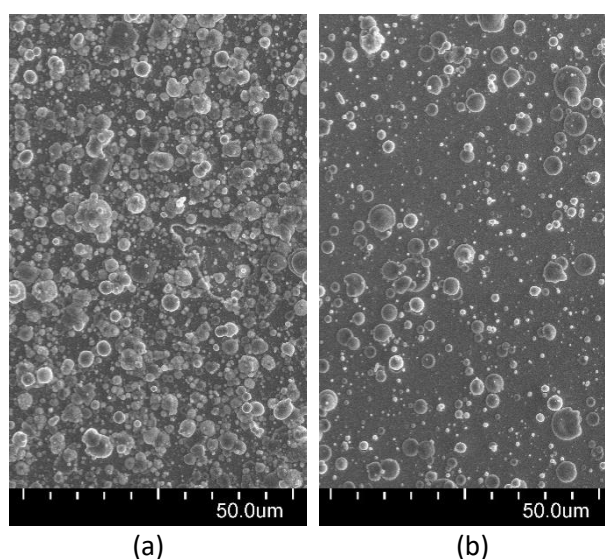
Rys. 27. a) Obraz SEM powierzchni próbki WB_{4,5}#1064_F=1,7 pochylonej o 35°, b) Wyniki analizy powierzchniowej SEM-EDS powłoki WB_{4,5}#1064_F=1,7.

Powłoki WB_{2,5}#355_F=5, WB_{4,5}#355_F=5, WB_{4,5}#1064_F=9,3 oraz WB_{4,5}#355_F=1,7 mają podobną morfologię. Składają się one z rozplaszczonych kropli (które pokrywają większą część powierzchni) oraz utworzonej z kondensacji par warstwy. Obie wymienione struktury zidentyfikowano na przekrojach powłok obserwowanych za pomocą skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego (Scanning-Transmission Electron Microscope – STEM) Hitachi S5500. Przykładowe zdjęcia STEM przedstawiające przekroje powłok pokazano na rys. 28.



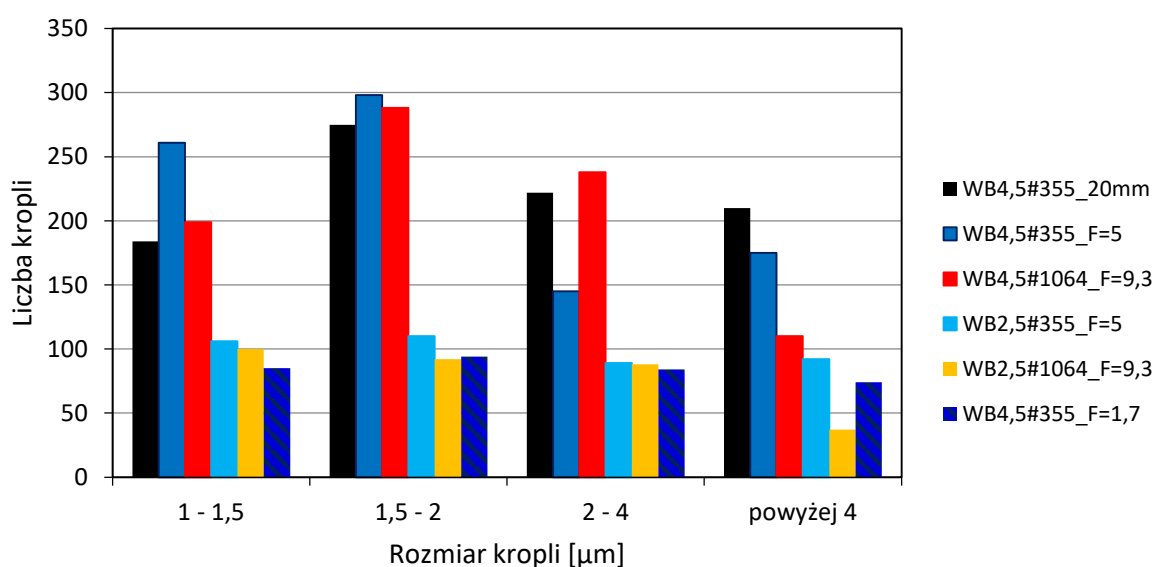
Rys. 28. Obrazy STEM przekrojów powłok PLD a) WB_{4,5}#355_F=5, b) WB_{2,5}#355_F=5.

Aby jak najlepiej zrozumieć czynniki wpływające na ilość i rozmiar kropli wykonano powłoki przy zmniejszonej odległości między tarczą i podłożem (WB_{4,5}#355_20mm) - rys. 29 a oraz w atmosferze argonu (WB_{4,5}#355_Ar) przy ciśnieniu 1 Pa - rys. 29 b. W obu przypadkach fluencja wynosiła 5 J/cm².



Rys. 29. Zdjęcia SEM powłok a) WB_{4,5}#355_20mm, b) WB_{4,5}#355_Ar.

Na podstawie zdjęć powierzchni powłok wykonano analizę rozkładu liczby kropli. W przypadku powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 krople zliczono ręcznie, natomiast dla pozostałych powłok, na różnych ich obszarach wykonano po 2 zdjęcia SEM obrazujące obszar o wielkości 124 x 87 μm. Zdjęcia poddano prostej obróbce graficznej w programie GIMP 2 (korekta poziomów szarości, wykrywanie krawędzi, progowanie, erozja), następnie w programie MATLAB wykonano szkieletyzację obrazu. Zakładając, że obszary zamknięte są okręgami, określono średnice obszarów zamkniętych. Zliczenie liczby kropli o zadanych średnicach wykonano w programie Excel. Wynik analizy rozkładu liczby kropli przedstawiono na rys. 30, przy czym nie uwzględniono powłoki WB_{4,5}#355_Ar, ponieważ rozkład liczby kropli dla tej powłoki nie różnił się od powłoki WB_{4,5}#355_F=5 osadzonej w próżni.



Rys. 30. Rozkład liczby kropli dla powłok osadzanych impulsem laserowym.

Liczba i rozmiar kropli były zależne od (i) składu tarczy, (ii) odległości tarczy od podłoża, (iii) fluencji oraz (iv) długości fali.

- (i) Powłoki osadzone przy tych samych parametrach procesu z tarczy WB_{2,5} miały mniej kropli niż te osadzone z tarczy WB_{4,5}. Sugeruje to, że zwiększenie ilości boru w tarczy obniża próg eksplozji fazy przyczyniając się do zwiększenia liczby kropli.
- (ii) Przy zmniejszeniu odległości podłoża od tarczy liczba dużych kropli (o średnicy powyżej 2 μm) znacząco wzrosła. Liczba kropli o średnicy mniejszej od 2 μm może być zaniżona, ponieważ zostały one zasłonięte przez większe krople. Zmniejszenie liczby kropli ze wzrostem odległości od podłoża jest związane z tym, że podobnie jak obtok (patrz rozdział 3.3.) krople są wyrzucane z tarczy w pewnym zakresie kątowym, przez co na skutek oddalenia podłoża mniej kropli dociera do niego.

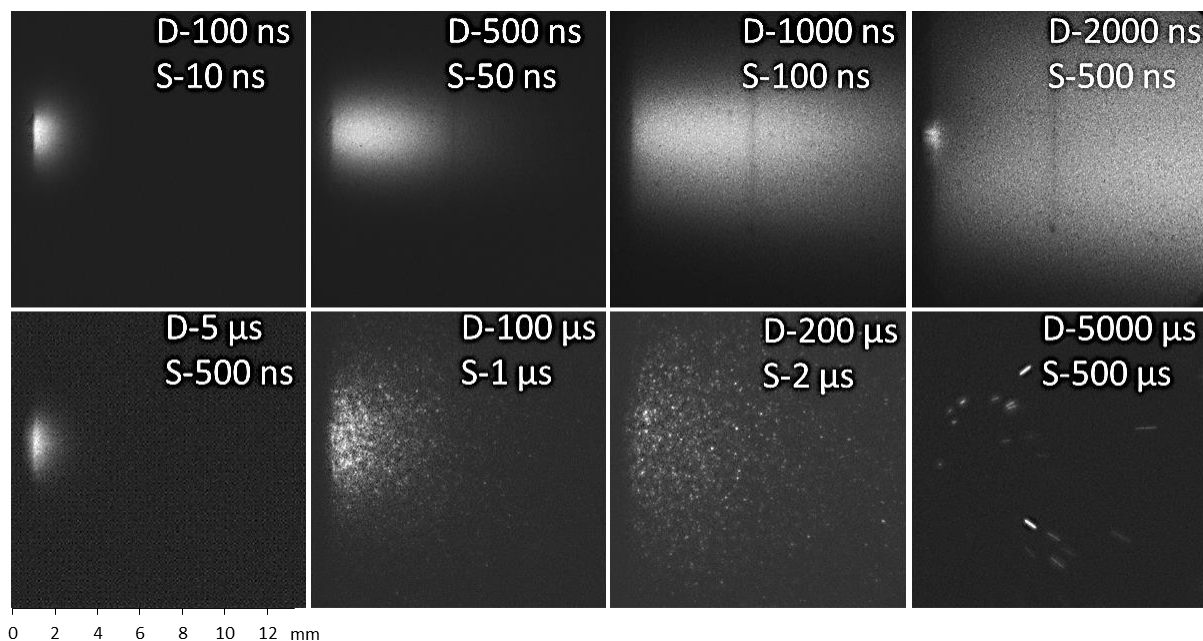
(iii-iv) Powłoki osadzone różnymi długościami fali przy fluencji granicznej (na granicy progu ablacji) znacząco się różnią. W przypadku ablacji impulsem o długością fali 1064 nm i fluencji $1,7 \text{ J/cm}^2$ doszło do selektywnego odparowania składników tarczy, przez co tylko bor, który ma mniejszą temperaturę parowania został odparowany. Świadczy to o tym, że graniczna fluencja na odparowanie wolframu jest większa niż $1,7 \text{ J/cm}^2$. Zmiana długości fali na 355 nm umożliwiła odparowanie nie tylko boru, ale również wolframu, jednak w konsekwencji na powierzchni powłoki pojawiają się krople. Zgodnie z oczekiwaniami zwiększenie fluencji i wykorzystanie w procesie ablacji krótszych fal powodowało zwiększenie liczby kropli. Większa fluencja powoduje nagrzanie powierzchni tarczy do wyższych temperatur, co może prowadzić do przekroczenia progu eksplozji fazy i wzrostu liczby kropli na powierzchni. Podczas ablacji promieniowaniem o krótszej fali eksplozja fazy następuje zwykle przy niższych fluencjach [84].

Podobny do opisanego wpływ fluencji i długości fali na jakość powierzchni powłok PLD zaobserwowano podczas osadzania powłok z tarczy ReB_2 [108]. Także w pracach Latini i wsp. [109] oraz Rau i wsp. [36] można zauważyć, że powierzchnia powłok PLD odpowiednio z ReB_2 i WB_4 nie jest jednorodna, ale składała się ze ściśle związanych ze sobą cząstek, których średnica sięga do kilku mikrometrów. W przypadku prac [36, 109] do odparowania tarczy wykorzystano jednak laser femtosekundowy, który cechuje fotochemiczny charakter ablacji. Natomiast, w przypadku użycia stosunkowo niskich fluencji (dla przypomnienia ablacja tarczy była wykonana przy fluencjach $1,7$, 5 i $9,3 \text{ J/cm}^2$) oraz lasera nanosekundowego, gdzie ablacja ma charakter głównie termiczny, oczekiwane było odparowanie tarczy w postaci obłoku par złożonych głównie z atomów i jonów, które będą kondensowały na podłożu. Zdjęcia SEM pokazują jednak, że wzrost warstwy następuje w wyniku wtapienia w powierzchnię rosnącej powłoki roztopionych mikrocząstek (patrz np. rys. 28). W związku z tym zdecydowano się na dalszą analizę przyczyn występowania kropli na powłokach.

3.9. Analiza powstawania kropli

3.9.1. Badania obłoku

Aby wyjaśnić powstawanie kropli na osadzanych powierzchniach wykonano zdjęcia obłoku plazmowego kamerą ICCD (kamery CCD z bramkowanym wzmacniaczem obrazu). Dokładna analiza zdjęć przy różnych czasach opóźnienia od impulsu laserowego pozwoliła określić fazy ablacji laserowej analizowanego procesu (rys. 31).

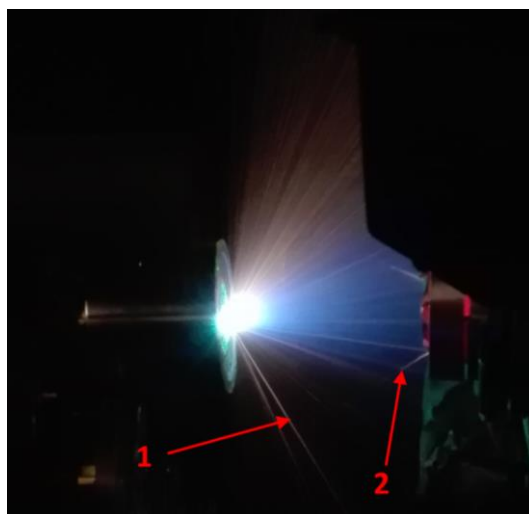


Rys. 31. Fazy propagacji obłoku plazmowego w zależności od opóźnienia od impulsu laserowego podczas ablacji tarczy WB_{4,5}. Długość fali lasera 355 nm, fluencja 5 J/cm². D – opóźnienie, S – szerokość bramki (czas ekspozycji).

Ponieważ w wyniku dużego przewodnictwa elektronowego gradienty temperatury elektronów w obszarze obłoku są niewielkie przyjęto, że rozkład natężenia świecenia obłoku jest proporcjonalny do liczby cząstek. Dzięki temu, korzystając ze zdjęć obłoku plazmowego dla różnych opóźnień od impulsu laserowego, określono prędkość przemieszczania się jego środka masy. Okazało się, że dla fluencji 2 J/cm² i długości fali 355 nm środek masy obłoku przemieszcza się z prędkością 7100 m/s, a zwiększenie fluencji do 5 J/cm² zwiększa prędkość do 7700 m/s. Dla długości fali 1064 nm i fluencji 5 J/cm² obłok miał prędkość 8000 m/s, przy czym zwiększenie fluencji do 10 J/cm² spowodowało zwiększenia prędkości przemieszczania środka masy obłoku do 12000 m/s. Większa prędkość obłoku plazmowego dla długości fali 1064 nm może wynikać z większego pochłaniania tej długości fali w plazmie. Fakt, że obłok plazmowy jest widoczny bardzo długo przy powierzchni tarczy wynika z dużej prędkości rozprężania obłoku porównywalnej z prędkością środka masy.

Po upływie kilku mikrosekund temperatura obłoku plazmowego maleje do tego stopnia, że jego świecenie zanika. Natomiast po 100 μs widać wyraźnie świecenie gorących mikrocząstek wyrzucanych z tarczy. Prędkość tych cząstek wynosi od kilku do kilkudziesięciu m/s w zależności od ich masy, co można określić ze zmiany ich położenia. Przy opóźnieniu 5000 μs oszacowano prędkość największych cząstek wyrzucanych z tarczy z długości jasnych smug pozostawionych przez cząstki w czasie otwarcia bramki wynoszącym 500 μs. Prędkość tych cząstek wynosiła ok 2 m/s. Podobne prędkości zaobserwowano dla ablacji promieniowaniem 1064 nm.

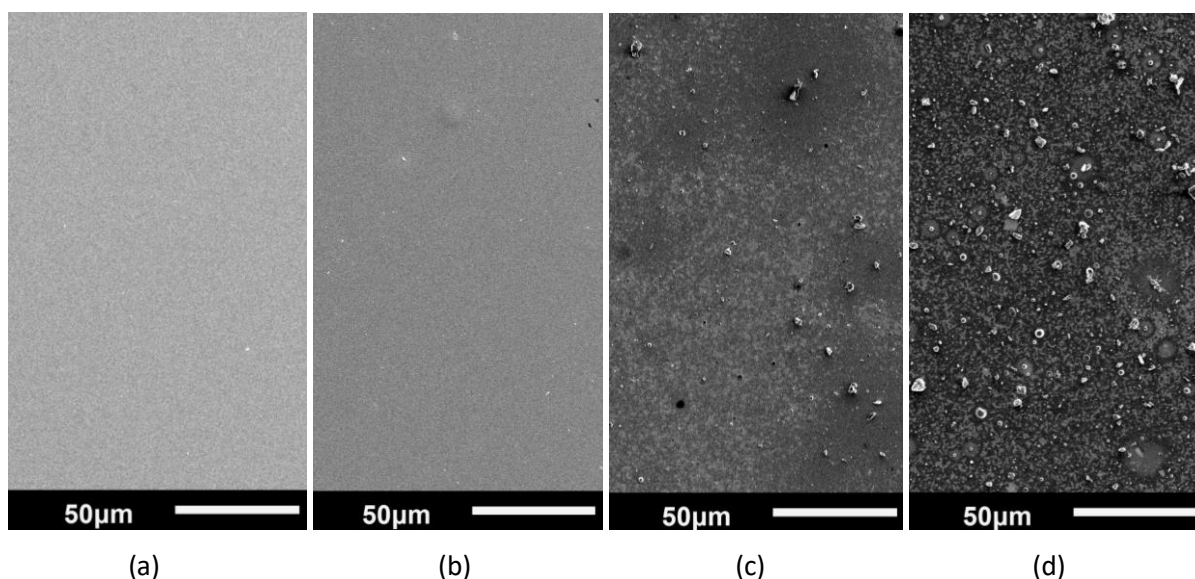
Ten sam efekt świecenia mikrocząstek wyrzucanych z tarczy podczas procesu ablacji jest pokazany na rys. 32 dla czasu ekspozycji 77 ms.



Rys. 32. Ablacja tarczy $WB_{4,5}$ długością fali 355 nm przy fluencji 5 J/cm². Jasne smugi na zdjęciach pokazują tor mikrocząstek; 1 – mikrocząstki wyrzucane z powierzchni tarczy, 2 – mikrocząstki odbite od powierzchni podłoża. Czas ekspozycji 70 ms.

3.9.2. Powłoki osadzone z tarcz W, B, TiB₂

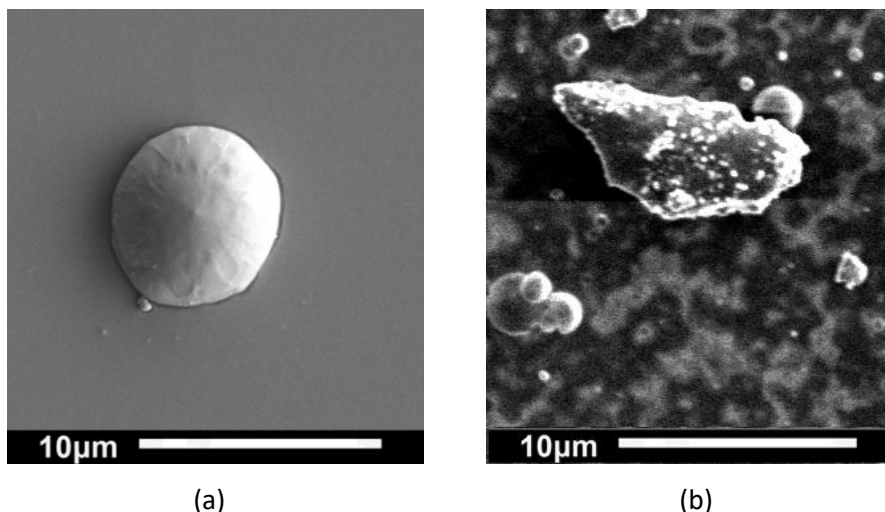
W celu lepszego zrozumienia powstawania kropli na powłokach osadzanych impulsem laserowym z tarcz SPS $WB_{2,5}$ i $WB_{4,5}$, osadzono również powłoki z tarczy wolframowej (99,9%, K. J. Lesker) (patrz rys. 33 a i b), tarczy z boru (99,9%, K. J. Lesker) (patrz rys. 33 c i d) i tarczy z TiB₂ (99,5%, K. J. Lesker). Powłoki z komercyjnych tarcz osadzono przy takich samych parametrach jak powłoki z tarcz SPS (powierzchnia plamki laserowej 3,5 mm², fluencja 5 i 9,3 J/cm² odpowiednio dla długość fali 355 nm i 1064 nm, czas osadzania 30 min). Analiza powłok z czystych pierwiastków jest o tyle istotna, że tarcze $WB_{2,5}$ i $WB_{4,5}$ spiekane metodą SPS były porowate, niejednorodne i zawierały obszary bogate w bor lub wolfram.



Rys. 33. Zdjęcia SEM powierzchni powłok PLD a) wolfram 355 nm, $F = 5 \text{ J/cm}^2$, b) wolfram 1064 nm, $F = 9,3 \text{ J/cm}^2$, c) bor 355 nm, $F = 5 \text{ J/cm}^2$, d) bor 1064 nm, $F = 9,3 \text{ J/cm}^2$.

Porównanie powierzchni powłok z boru i wolframu pokazuje, że proces ich ablacji znacząco się różni. Powłoki z wolframu osadzone wiązką o długości fali 355 i 1064 nm są gładkie i na ich powierzchni znajdują się pojedyncze mikrocząstki o regularnym kształcie (rys. 34 a). Model przedstawiony w pracach [111, 112] pokazuje, że dla zogniskowanej wiązki laserowej i fluencji 10 J/cm^2 ablacja promieniowaniem o długości fali 355 i 1064 nm powoduje nagrzanie wolframu odpowiednio do 12500 i 11000 K. Oznacza to, że temperatura wolframu nie osiąga temperatury krytycznej (patrz tab. 10) a dodatkowo maksymalna temperatura jest uzyskiwana na powierzchni [112] – zatem nie wystąpi zjawisko eksplozji fazy. Dzięki temu mechanizmem ablacji wolframu powinno być parowanie. Pojedyncze krople na powierzchni powłoki w zależności od ich wielkości mogą być efektem kondensacji par w obłoku plazmowym.

Te same prace [111, 112] pokazują, że w przypadku ablacji boru promieniowaniem o długości 355 nm lub 1064 nm przy fluencji 10 J/cm^2 następuje nagrzanie powierzchni tarczy powyżej temperatury krytycznej i dlatego prawdopodobnie eksplozja fazy jest przyczyną występowania licznych mikrocząstek na powierzchni powłok osadzanych z boru. Istotnie powłoki z boru mają na powierzchni liczne wtopione mikrocząstki o mniej lub bardziej regularnym kształcie (rys. 34 b). Obecność nieregularnych mikrocząstek sugeruje, że nie zostały one przetopione przez wiązkę laserową – czyli do podkładu docierają klastry wyrwane z tarczy.



Rys. 34. Mikrocząstki na powierzchni powłok z a) wolframu, b) boru ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).

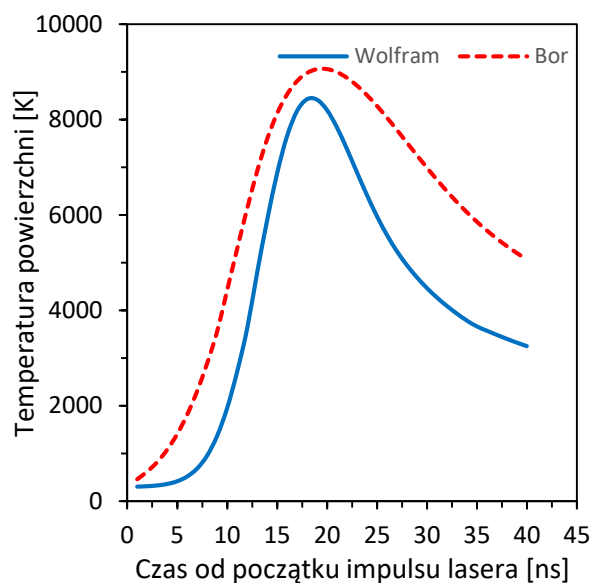
Różnica wyglądu i rozmiaru odparowanych cząstek boru i wolframu wynika z różnic we własnościach fizycznych i optycznych tych materiałów, które decydują o mechanizmie ablacji. Dokładną analizę własności optycznych boru i wolframu przedstawiono w pracach [111, 112], natomiast w tab. 10 przedstawiono podstawowe własności fizyczne i optyczne boru, wolframu oraz ich związków.

Tab. 10. Własności boru i wolframu, ρ - gęstość, T_m - temperatura topnienia, T_w - temperatura wrzenia, T_k - temperatura krytyczna, α - współczynnik absorpcji, R_{opt} - współczynnik odbicia dla kąta padania 45° .

	ρ [g/cm ³]	T_m [°C]	T_w [°C]	T_k [°C]	α_{355} [1/m]	α_{1064} [1/m]	R_{opt355} [%]	$R_{opt1064}$ [%]
Bor	2,08	2349	3927	9730	¹⁾ $3 \cdot 10^7$	¹⁾ $1,3 \cdot 10^6$	^{a)} 28,6	^{a)} 28,7
Wolfram	19,25	3695	5555	14165	²⁾ $8,7 \cdot 10^7$ ³⁾ $10,4 \cdot 10^7$	²⁾ $4,4 \cdot 10^7$ ³⁾ $5,3 \cdot 10^7$	²⁾ 46,2 ³⁾ 51,9	²⁾ 59,6 ³⁾ 66,2
α-WB	15,2	2665	-	-	^{b)} $1,5 \cdot 10^7$	^{b)} $0,6 \cdot 10^7$	^{b)} 50,3	^{b)} 59,9
β-WB₃	-	-	-	-	⁴⁾ $1,5 \cdot 10^7$	⁴⁾ $0,47 \cdot 10^7$	⁴⁾ 48,1	⁴⁾ 53,5

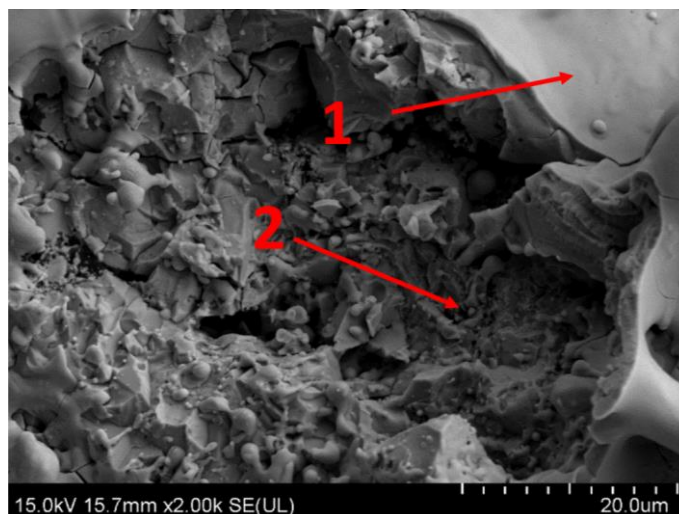
^{a)} obliczone na podstawie współczynnika załamania przedstawionego w pracy [113], ^{b)} obliczone przez M. Maździarza (podobnie jak w pracy [115]), ¹⁾ [113], ²⁾ [116], ³⁾ [114], ⁴⁾ [115]

Niestety krople na powierzchni powłok występują także przy niższych fluencjach. Wyniki obliczeń przedstawione na rys. 35 pokazują, że już przy fluencji 5 J/cm^2 temperatury tarczy nie przekraczają temperatury krytycznej. Mimo to krople występują obficie na powierzchni. Nawet powłoka WB_{4,5}#355_F=1,7 miała na powierzchni liczne krople pomimo wykonania jej przy fluencji granicznej.



Rys. 35. Zmiana temperatury powierzchni tarczy z wolframu i boru, fluencja 5 J/cm^2 , obliczone przez T. Mościckiego podobnie jak w pracy [112].

Analizując powierzchnię tarczy po ablacji, można zauważyć efekt wyrzucania fragmentów materiału tarczy – poza obszarem przetopionym występują również obszary wykruszone (patrz rys. 36).



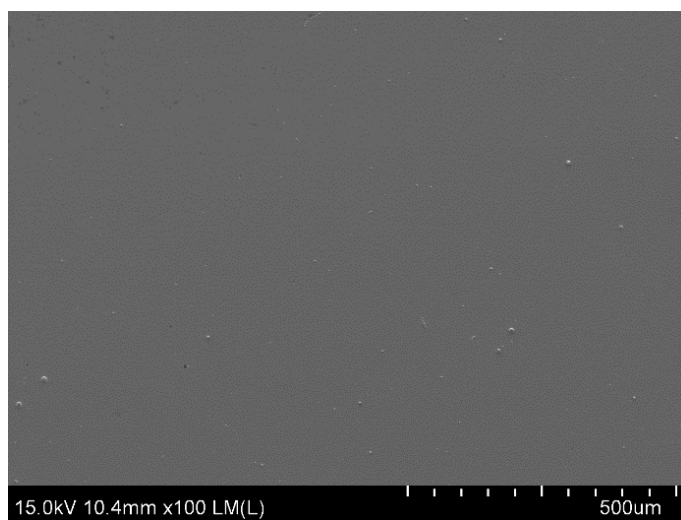
Rys. 36. Widok tarczy $\text{WB}_{4,5}$ po ablacji laserowej. Fluencja $F = 5 \text{ J/cm}^2$. 1- przetopiona powierzchnia tarczy, 2- wykruszony obszar.

Przedstawione wyniki wskazują, że głównym powodem formowania się kropli są niejednorodności materiału tarczy. W przypadku powłok osadzanych z tarcz $\text{WB}_{2,5}$ oraz $\text{WB}_{4,5}$ za niejednorodności na powierzchni powłok odpowiada obecność obszarów o różnym składzie

chemicznym (patrz rozdział 3.6 i rys. 19) i różnych własnościach termodynamicznych i optycznych (tab. 10).

Pomiędzy obszarami bogatymi w bor i obszarami bogatymi w wolfram będzie występowała różnica wartości temperatury chwilowej, temperatury wrzenia i temperatury krytycznej materiału. Lokalne różnice temperatur i współczynnika rozszerzalności cieplnej będą powodowały naprężenia, a nawet mikropęknięcia tarczy. Problemem w stosowaniu niejednorodnych tarcz podczas procesu PLD jest też trudność określenia progu eksplozji fazy, co wynika z tego, że poszczególne obszary tarczy ze względu na inny skład chemiczny i fazowy będą miały inną temperaturę krytyczną.

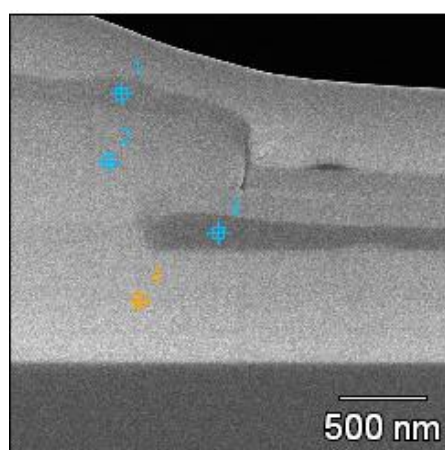
Dodatkową wskazówkę uzyskano osadzając powłokę z tarczy TiB_2 (prod. K. J. Lesker). Należy zaznaczyć, że tarczę tę cechowała wysoka jednorodność i mała porowatość. Powłoki, które zostały z niej osadzone były gładkie i znajdowały się na nich tylko pojedyncze krople o średnicy rzędu kilkuset nm (patrz rys. 37). Na powierzchni powłok nie zaobserwowano mikrocząstek o ostrych krawędziach – powierzchnia powłok z TiB_2 była podobna do powierzchni powłok wolframowych.



Rys. 37. Zdjęcie SEM powierzchni powłoki TiB_2 .

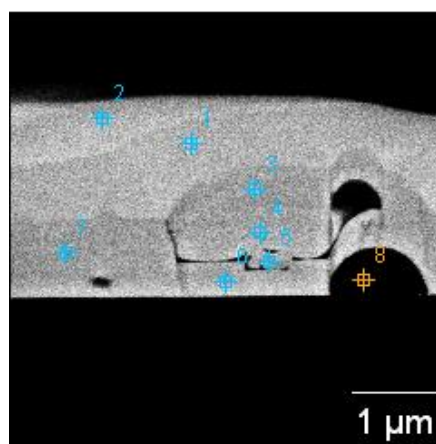
3.10. Analiza XRD

Analizę składu chemicznego wykonano metodą EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), która pozwala na identyfikację pierwiastków o liczbie atomowej $Z > 3$. Badania przeprowadzono na przekrojach powłok ze względu na dużą chropowatość powierzchni i możliwość ekranowania promieniowania przez duże krople [108]. W celu wykonania przekrojów, powłoki pokryto cienką ochronną warstwą wolframu i za pomocą skaningowego mikroskopu jonowego (Focused Ion Beam-FIB) Hitachi FB-2100 wycięto próbki w postaci cienkich warstwek (folii), przy napięciu zasilającym 40 kV. Gotowe folie miały grubość 60 – 80 nm i były badane za pomocą skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego (Scanning-Transmission Electron Microscope – STEM) Hitachi S5500 z dostawką EDS przy napięciu przyspieszającym 5 kV. Małe napięcie przyspieszające zapewnia bardziej precyzyjny pomiar zawartości boru [123]. Wyniki analizy EDS przedstawiono na rys. 38.



	<i>B-K</i>	<i>W-L</i>	<i>B/W</i>
<i>Punkt 1</i>	88,10	11,90	7,40
<i>Punkt 2</i>	79,76	20,24	3,94
<i>Punkt 3</i>	90,38	5,62	19,56
<i>Punkt 4</i>	74,43	25,57	2,91

(a)



	<i>B-K</i>	<i>W-M</i>	<i>B/W</i>
<i>Punkt 3</i>	79,48	20,52	3,87
<i>Punkt 4</i>	79,11	20,89	3,79
<i>Punkt 6</i>	97,61	2,39	40,80
<i>Punkt 7</i>	79,17	20,83	3,80
<i>Punkt 8</i>	98,89	1,11	89,44

(b)

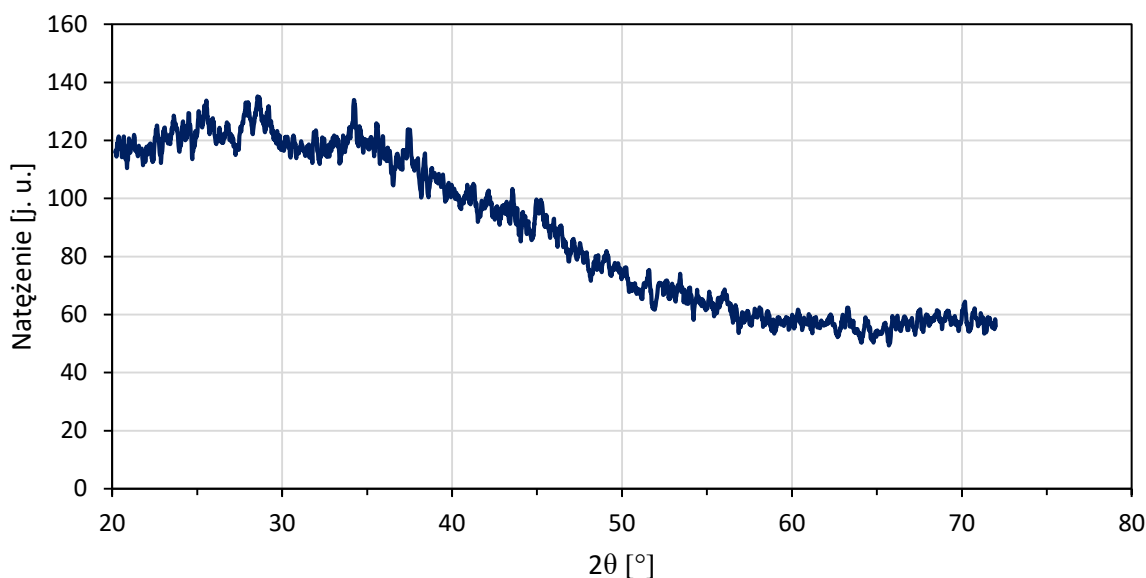
Rys. 38. Wyniki analizy punktowej EDS (procentowa zawartość pierwiastków) przekrojów powłok PLD a) $WB_{4,5}\#355_F=5$, b) $WB_{2,5}\#355_F=5$.

Analiza EDS przekrojów powłok pokazuje, że były one bogate w bor zarówno w obszarze gładkiej części powłoki jak też w obszarze kropli. Powłoka osadzana z tarczy $WB_{4,5}$ miała skład zbliżony do materiału tarczy natomiast powłoka osadzana z tarczy $WB_{2,5}$ miała procentowo około dwa razy więcej boru niż tarcza z której była osadzana. Ponieważ za pomocą analizy EDS określenie zawartości lekkich pierwiastków, do jakich zalicza się bor, jest obarczone dużą niepewnością pomiaru, przedstawione wyniki mimo podania wartości liczbowych mają charakter poglądowy. Są one

wykorzystane głównie do porównania powłok WB_{4,5}#355_F=5 i WB_{2,5}#355_F=5, ponieważ były one mierzone przy tych samych parametrach.

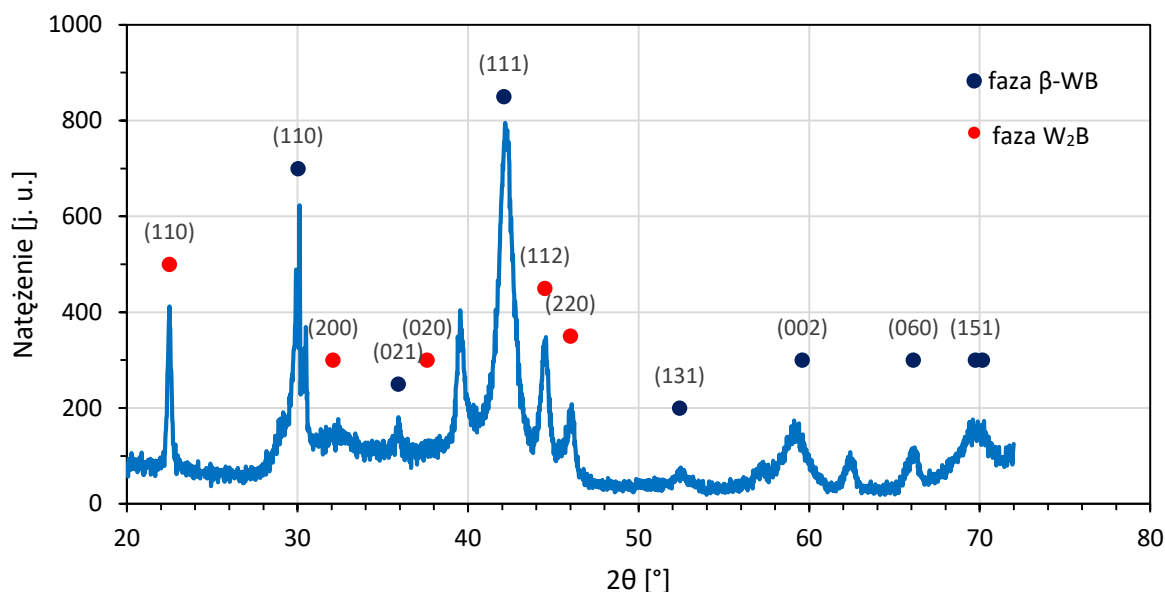
Struktura krystaliczna i skład fazowy powłok były określane na podstawie widm XRD. Badania wykonano na dyfraktometrze Bruker D8 Discover w trybie skanowania „2θ”. Tryb skanowania był inny niż w przypadku badania tarczy, ze względu na małą grubość powłoki. Podczas skanowania źródło promieniowania było ustawione pod stałym kątem równym 8° (tak, aby uniknąć sygnału od podłoża), natomiast detektor skanował w maksymalnym dostępnym zakresie 2θ (tj. 20 – 72°) z rozdzielczością 0,02°.

Widmo XRD powłoki osadzonej w temperaturze pokojowej (WB_{4,5}#1064RT_F_9,3) nie ma charakterystycznych linii dyfrakcyjnych (rys. 39), co wskazuje na amorficzny charakter powłoki.



Rys. 39. Widmo dyfrakcyjne powłoki WB_{4,5}#1064RT_F=9,3.

Dalsze badania powłok PLD pokazują, że poza powłoką osadzoną przy fluencji granicznej WB_{2,5}#1064_F=1,7, która składała się tylko z boru, pozostałe powłoki osadzone na podłożu o temperaturze 570 °C miały strukturę krystaliczną. Widmo XRD powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 wraz z wskaźnikami Millera linii dyfrakcyjnych pochodzące od fazy β-W₂B i β-WB przedstawiono na rys. 40.



Rys. 40. Widmo XRD powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 z zaznaczonymi wskaźnikami Millera linii dyfrakcyjnych od fazy β-WB i W₂B.

Na rys. 40 widać, że powłoka WB_{2,5}#1064_F=9,3 ma liczne linie dyfrakcyjne. Ze względu na to, że borki wolframu mają dyfraktogramy o wielu liniach dyfrakcyjnych, które dodatkowo są zdominowane przez sygnał od wolframu, zdecydowano się zaznaczyć tylko fazy W₂B i β-WB, ponieważ najlepiej odzwierciedlały one położenie więcej niż jednej linii dyfrakcyjnej. Istnieje możliwość, że widmo XRD zawiera pojedyncze linie innych borków wolframu. Na dyfraktogramie nie zidentyfikowano linii dyfrakcyjnych pochodzących od WO₃, krystalicznego boru oraz wolframu.

Aby odwzorować kształt linii dyfrakcyjnych wykonano za pomocą skryptu napisanego w języku Python(x,y) 2.7.10 dopasowanie widma syntetycznego do widma eksperymentalnego. Poszczególne linie dyfrakcyjne modelowano funkcją Lorentza lub Gaussa, w zależności od ich kształtu.

Udział poszczególnych faz określono, jako stosunek pola powierzchni pod wybranymi liniami dyfrakcyjnymi, do całkowitego pola powierzchni pod liniami dyfrakcyjnymi. Wykorzystując równanie Scherrera określono średnią wielkość krystalitów, a stałe sieci obliczono na podstawie pomiaru odległości międzypłaszczyznowych i równań (3.10.1) i (3.10.2), odpowiednio dla komórki heksagonalnej i tetragonalnej.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.10.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.10.2)$$

gdzie d oznacza odległość między płaszczyznami h, k, l

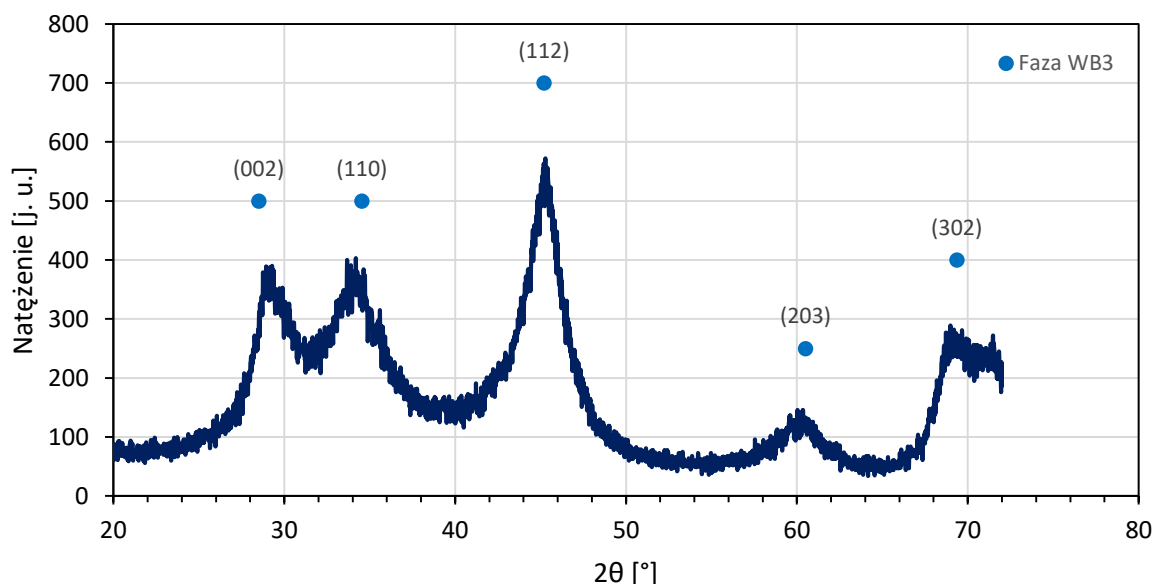
Wyniki analizy widma XRD powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 przedstawiono w tabeli 11.

Tab. 11. Wyniki analizy widma XRD powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3.

Faza	β -W ₂ B	β -WB
Teoretyczne stałe sieci [Å]	a = 5,571; c = 4,771	a = 3,177; b = 8,485; c = 3,101
Obliczone stałe sieci [Å]	a = 5,592; c = 4,750	a = 3,177; b = 8,478; c = 3,096
Średnia wielkość krystalitów [nm]	22	10
% udział fazy	38,8	61,2

Wyniki analizy XRD przeprowadzonej dla powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 pokazują, że ma ona strukturę drobnoziarnistą i składa się w 38,8% z fazy β -W₂B i w 61,2% z fazy β -WB. Stałe sieci krystalicznej wymienionych faz dobrze zgadzają się z teoretycznymi stałymi, a niewielkie różnice mogą wynikać z naprężeń własnych materiału.

Struktura krystaliczna powłoki WB_{2,5}#355_F=5 znacząco różni się od powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3. Pozycje linii dyfrakcyjnych powłoki WB_{2,5}#355_F=5 odpowiadają fazie β -WB₃, a ich szerokość połówkowa jest znacznie większa niż w przypadku powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 (patrz rys. 41).



Rys. 41. Widmo XRD powłoki WB_{2,5}#355_F=5 z zaznaczonymi wskaźnikami Millera linii dyfrakcyjnych od fazy WB₃.

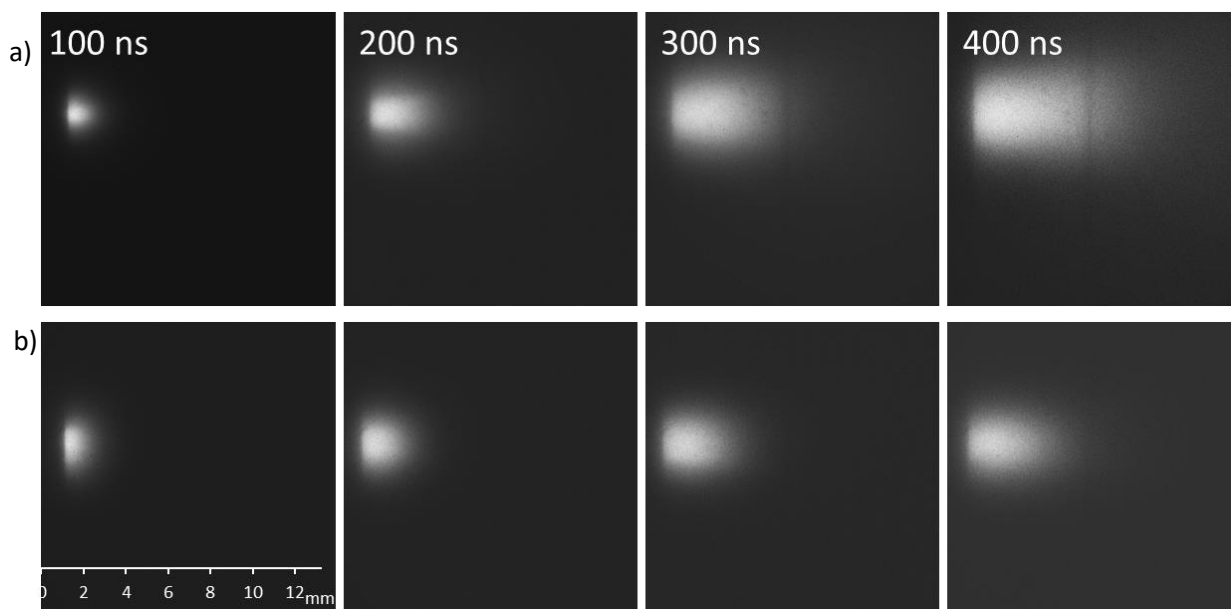
Duża szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnych wskazuje na drobnoziarnistą strukturę powłoki i duży stopień zdefektowania struktury krystalicznej. Rozmiar krystalitów powłoki WB_{2,5}#355_F=5 obliczony z równania Scherrera (3.6.1) wynosił około 5 nm, a stałe sieci obliczone na podstawie

(równania 3.10.2) są równe $a = 5,228 \text{ \AA}$ i $c = 6,120 \text{ \AA}$. Wyniki analizy widma XRD powłoki WB_{2,5}#355_F=5 przedstawiono w tabeli 12.

Tab. 12. Wyniki analizy widma XRD powłoki WB_{2,5}#355_F=5 .

Faza	β -WB ₃
Teoretyczne stałe sieci [Å]	a=5,200 c=6,313
Obliczone stałe sieci [Å]	a = 5,228; c = 6,120
Średnia wielkość krystalitów [nm]	5

Powłoki osadzone z tarczy WB_{2,5} za pomocą promieniowania o różnej długości fali zdecydowanie różnią się między sobą. Powłoka WB_{2,5}#1064_F=9,3 w porównaniu ze składem tarczy WB_{2,5} ma niedobór boru, natomiast powłoka WB_{2,5}#355_F=5 ma większą zawartość boru niż tarcza z której była osadzana i powłoka WB_{2,5}#1064_F=9,3. Różnica między powłokami osadzonymi promieniowaniem o długości 355 i 1064 nm może wynikać ze zmiany ekspansji kątowej składników tarczy, gdzie ekspansja obłoku będzie większa podczas ablacji promieniowaniem o dłuższej fali, ponieważ takie promieniowanie jest silniej absorbowane przez obłok plazmowy (patrz rozdział 3.2). Większą ekspansję obłoku podczas osadzania powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 niż przy osadzaniu powłoki WB_{2,5}#355_F=5 zarejestrowano na zdjęciach wykonanych kamerą ICCD (rys. 42).

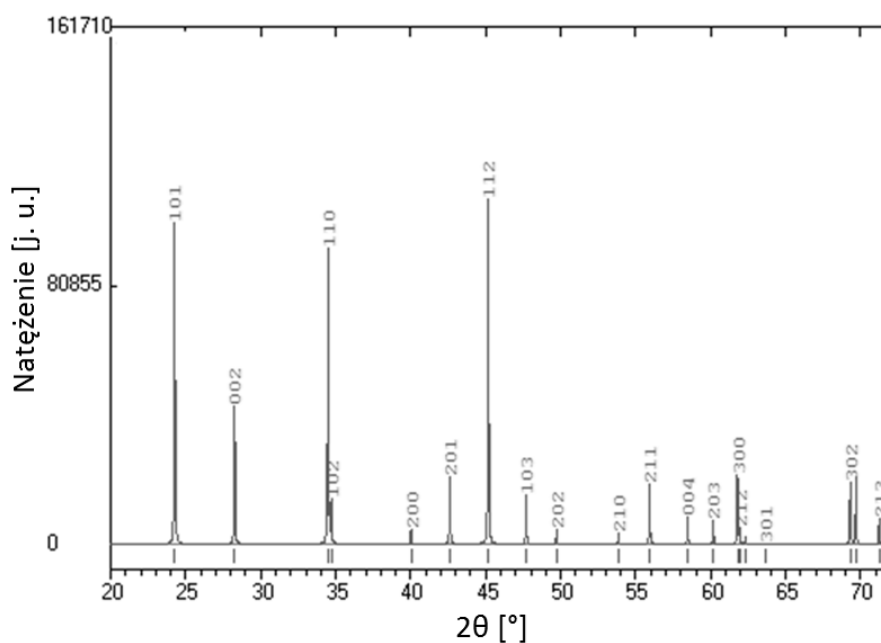


Rys. 42. Etapy propagacji obłoku plazmowego przy ablacji a) promieniowaniem o długości fali 1064 nm przy fluencji 9,3 J/cm², b) promieniowaniem o długości fali 355 nm przy fluencji 5 J/cm².

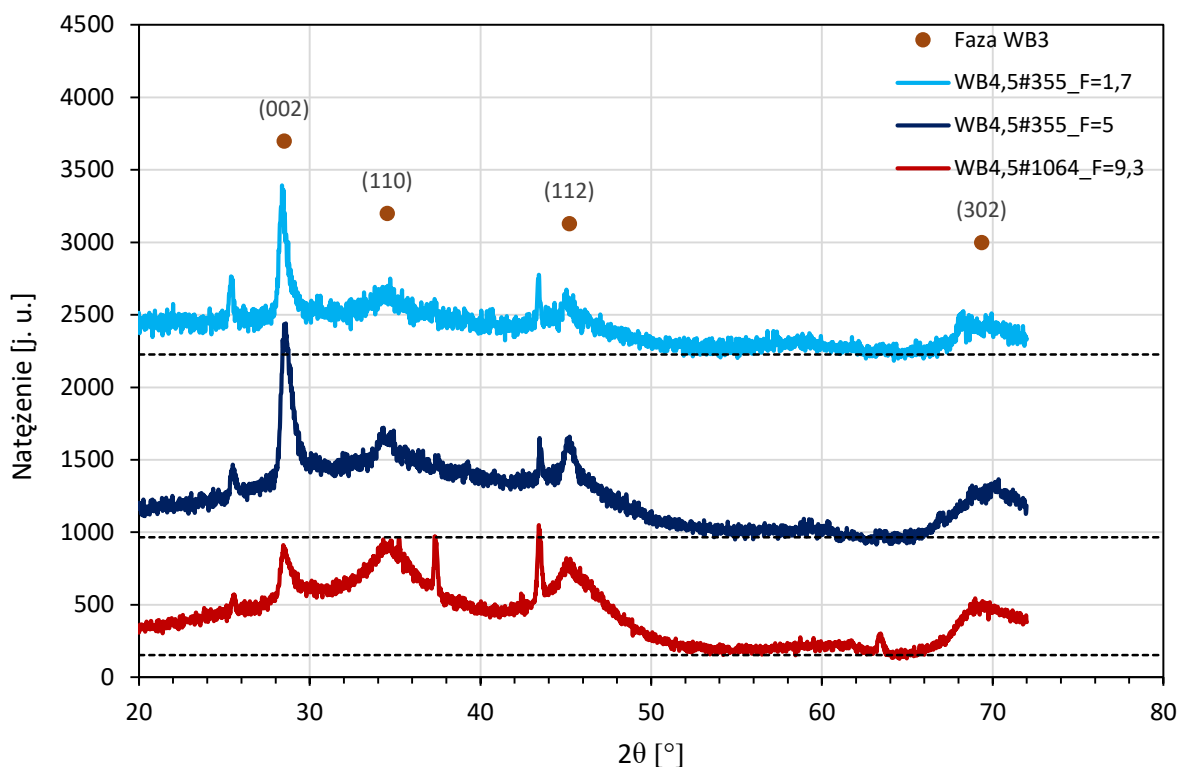
Czas otwarcia bramki 10 ns, opóźnienia od impulsu laserowego 100, 200, 300 i 400 ns.

W przypadku powłoki WB_{2,5}#1064_F=9,3 utworzenie faz krystalicznych o małej zawartości boru można wytłumaczyć dużo większą ekspansją kątową atomów i jonów boru [111, 112] wynikającą z jego znacznie mniejszej masy atomowej niż masa atomowa wolframu i związanej z tym znacznie większej prędkości termicznej. Dodatkowo dochodzi do tego rozpraszanie atomów (i jonów) boru w zderzeniach ze znacznie cięższymi cząsteczkami wolframu. Wszystko to powoduje, że do podłoża dociera znacznie mniej atomów i jonów boru niż wolframu i stechiometria tarczy nie jest zachowana. Podobne zjawisko zostało zaobserwowane przy ablacji tarczy hydroksyapatytu Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ składającej się z atomów o różnych masach [120, 121]. Dodatkowo, może zachodzić wybijanie z powłoki lekkich atomów boru przez ciężkie atomy wolframu.

Analiza pozostałych powłok WB_{4,5}#1064_F=9,3, WB_{4,5}#355_F=5 i WB_{4,5}#355_F=1,7 pokazała, że we wszystkich przypadkach widmo XRD powłok zawiera linie dyfrakcyjne odpowiadające fazie β-WB₃. Symulowane widmo fazy β-WB₃ przedstawiono na rys. 43, a wyniki pomiarów XRD na rys. 44.



Rys. 43. Teoretyczne widmo XRD fazy β-WB₃ wykonane w programie PowderCell, na podstawie danych z pracy [21].



Rys. 44. Widma XRD powłok PLD ze wskaźnikami Millera od fazy β -WB₃; niezidentyfikowane linie dyfrakcyjne pochodzą od podłoża; poziome przerywane linie określają poziom odniesienia dyfraktogramów.

Duże poszerzenie linii dyfrakcyjnych w przypadku powłoki WB_{4,5}#1064_F=9,3 wskazuje na nanokrystaliczną strukturę i wysoki stopień zdefektowania sieci krystalicznej. Ponadto duża różnica szerokości linii dyfrakcyjnej na pozycji $2\theta = 28,57^\circ$ i linii na pozycjach $34,49^\circ$, $45,09^\circ$ i $69,20^\circ$ sugeruje niejednorodną wielkość kryształitów rosnących w różnych kierunkach.

Na dyfraktogramach powłok WB_{4,5}#355_F=5 i WB_{4,5}#355_F=1,7 jest wyraźnie widoczne, że linia dyfrakcyjna na pozycji $2\theta \approx 28,67^\circ$ ma największe natężenie a pozostałe linie dyfrakcyjne są dużo słabsze. Duże natężenie tej linii dyfrakcyjnej wskazuje na uprzywilejowany kierunek wzrostu [002] fazy krystalicznej β -WB₃. Ponadto zauważono, że dyfraktogramy powłok osadzonych falą 355 nm mają podniesione tło w zakresie kątowym $20 \div 50^\circ$ 2θ , co wskazuje na obecność fazy amorficznej. Podniesienie tła jest dużo wyższe dla powłoki osadzonej przy wyższej fluencji.

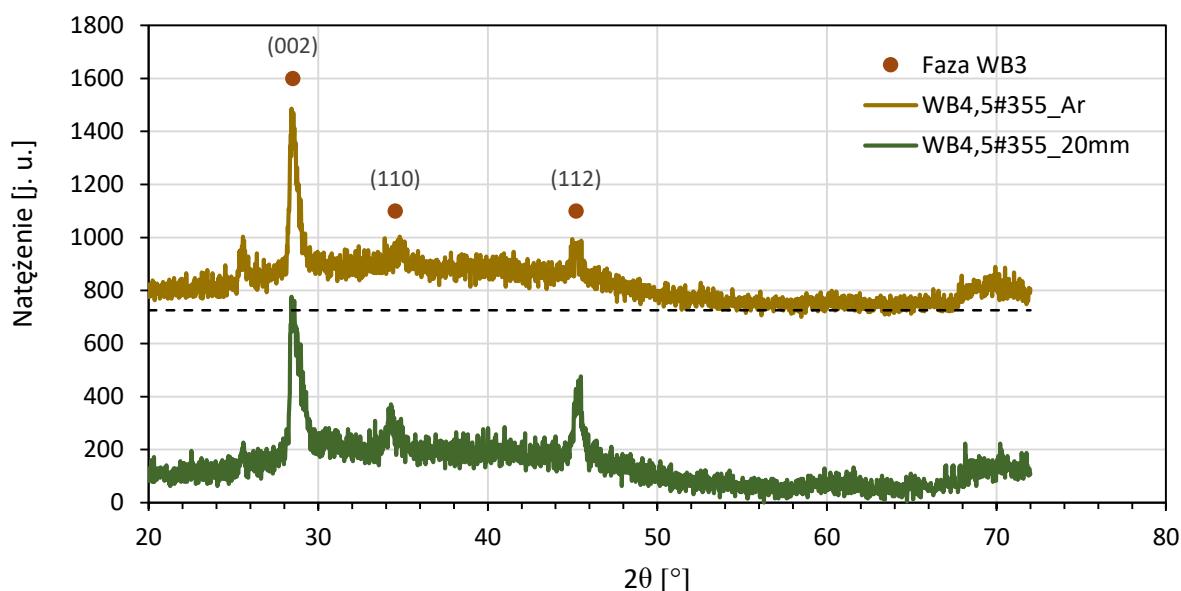
Wyniki analizy XRD powłok osadzonych z tarczy WB_{4,5} przedstawiono w tabeli 13. Wielkość kryształitów dla powłok WB_{4,5}#355_F=5 i WB_{4,5}#355_F=1,7 określono na podstawie linii dyfrakcyjnej na pozycji $2\theta = 28,67^\circ$.

Tab. 13. Porównanie powłok osadzanych z tarczy WB_{4,5}.

	Teoretyczna faza β -WB ₃	WB _{4,5} #1064_F=9,3	WB _{4,5} #355_F=5	WB _{4,5} #355_F=1,7
Średnia wielkość krystalitów [nm]	-	3 – 9	27	43
Charakterystyczne linie dyfrakcyjne [°]	28,28 (002) 34,49 (110) 45,20 (112) 69,30 (302)	28,57 (002) 34,49 (110) 45,09 (112) 69,20 (302)	28,67 (002) 34,44 (110) 45,16 (112) 70,08 (302)	28,34 (002) 34,45 (110) 45,16 (112) 70,08 (302)
Stosunek natężenia linii dyfrakcyjnych (002)/(112)	0,40	0,79	3,48	5,1
Stałe sieci [Å]	a=5,200 c=6,313	a=5,200 c=6,25	a=5,204 c=6,230	a=5,204 c=6,300

Wszystkie powłoki osadzone z tarczy WB_{4,5} zawierają fazę β -WB₃, której stałe mają wartości bliskie wartościom teoretycznym. Największa różnica między osadzonymi powłokami polega na zmianie natężenia i szerokości półkowej poszczególnych linii dyfrakcyjnych.

Okazuje się również, że powłoki WB_{4,5}#355_Ar (osadzona w argonie) i WB_{4,5}#355_20mm (osadzona przy zmniejszonej odległości podkładu) są bardzo podobne do powłoki WB_{4,5}#355_F=5, co widać na dyfraktogramach przedstawionych na rys. 45. Wspomniane powłoki mają linie dyfrakcyjne fazy krystalicznej β -WB₃ i podniesione tło w zakresie kątowym $2\theta \div 50^\circ$.



Rys. 45. Widma XRD powłok WB_{4,5}#355_Ar i WB_{4,5}#355_20mm ze wskaźnikami Millera od fazy β -WB₃; pozioma przerywana linia określa poziom odniesienia dyfraktogramu.

Utworzenie fazy β -WB₃ w przypadku wszystkich powłok osadzonych z tarczy WB_{4,5} może być spowodowane tym, że faza ta jest najbardziej stabilna termodynamicznie, dlatego będzie powstawała pomimo zmian składu stechiometrycznego obłoku plazmowego.

Wszystkie osadzone powłoki są podobne do powłok prezentowanych w publikacji Rau i wsp. [36], gdzie przedstawiono powłoki osadzane laserem femtosekundowym z tarczy o składzie B/W = 4,5 (65% fazy WB₄ i 35% fazy WB₂) oraz o składzie B/W = 2,5 (77% fazy WB₂ i 23% fazy WB₄). Widmo XRD powłok osadzonych przez Rau i wsp. zawierało charakterystyczne linie dyfrakcyjne na pozycjach 34°, 45,5°, 68,5° i 69,6°. Chociaż autorzy pracy [36] zidentyfikowali fazę krystaliczną jako γ -WB₄, to wyżej wymienione pozycje linii dyfrakcyjnych doskonale zgadzają się z pozycją linii dyfrakcyjnych powłok WB_{2,5}#355_F=5, WB_{4,5}#1064_F=9,3, WB_{4,5}#355_F=5 i WB_{4,5}#355_F=1,7. Biorąc pod uwagę, że identyfikacja poszczególnych borków wolframu jest bardzo trudna można uznać, że powłoki przedstawione przez Rau i wsp. [36] oraz opisane w tej pracy mają taką samą fazę krystaliczną.

Analizując dyfraktogramy XRD powłok osadzonych impulsem laserowym nasuwają się dwa pytania: i) dlaczego skład chemiczny i fazowy powłoki i materiału tarczy różnią się oraz ii) co wpływa na stosunek fazy amorficznej do krystalicznej w powłokach.

(i) Zwykle, podczas osadzania powłok metodą PLD, skład powłoki jest taki sam jak tarczy. Przykład takiego procesu przedstawiono w pracy Teghil i wsp. [118], gdzie powłoki TiC i TaC były osadzane laserem nanosekundowym. W przypadku tarcz WB_{2,5} i WB_{4,5} stosunek boru do wolframu był równy odpowiednio B/W = 2,5 i 4,5 i w takiej proporcji powinna parować tarcza, a jej składniki krystalizować na podłożu, jednak widma XRD osadzonych powłok wskazują na obecność borków wolframu o innym składzie stechiometrycznym. W literaturze można spotkać doniesienia o zmianie składu chemicznego powłoki osadzonej z tarczy wieloskładnikowej. Na przykład w pracy Klamt i wsp. [127], gdzie osadzano powłoki z tarczy W₈₀Cu₂₀ zostało pokazane, że zmieniając fluencję można w szerokim zakresie sterować składem powłoki (zawartość wolframu zmieniała się w zakresie 0 – 97 wt%). Jako przyczynę zmian składu osadzonej powłoki wskazano dużą różnicę własności fizycznych odparowywanych składników tarczy, w tym temperatury topnienia, ciśnienia parcyjnego i masy atomowej. W pracy Klamt i wsp. [127] zauważono też, że ze zmniejszeniem fluencji rośnie udział pierwiastka o niższej temperaturze topnienia. Zjawisko to zostało zaobserwowane również w przedstawionych eksperymentach, ponieważ ablacja tarczy WB_{4,5} promieniowaniem o długości 1064 nm przy fluencji 1,7 J/cm² spowodowała odparowanie samego boru (powłoka WB_{4,5}#1064_F=1,7), a przy fluencji 9,3 J/cm² osadzenie powłoki składającej się z fazy β -WB₃ (powłoka WB_{4,5}#1064_F=9,3). W przypadku ablacji tarcz WB_{2,5} i WB_{4,5}, różnica między własnościami składników tarczy jest bardzo duża, co będzie sprzyjać zmianom stechiometrii odparowywanego materiału. Poza fluencją, skład stechiometryczny powłoki będzie zależał od ekspansji kątowej odparowanych składników, czyli od ich masy i pochłaniania promieniowania laserowego przez obłok plazmowy.

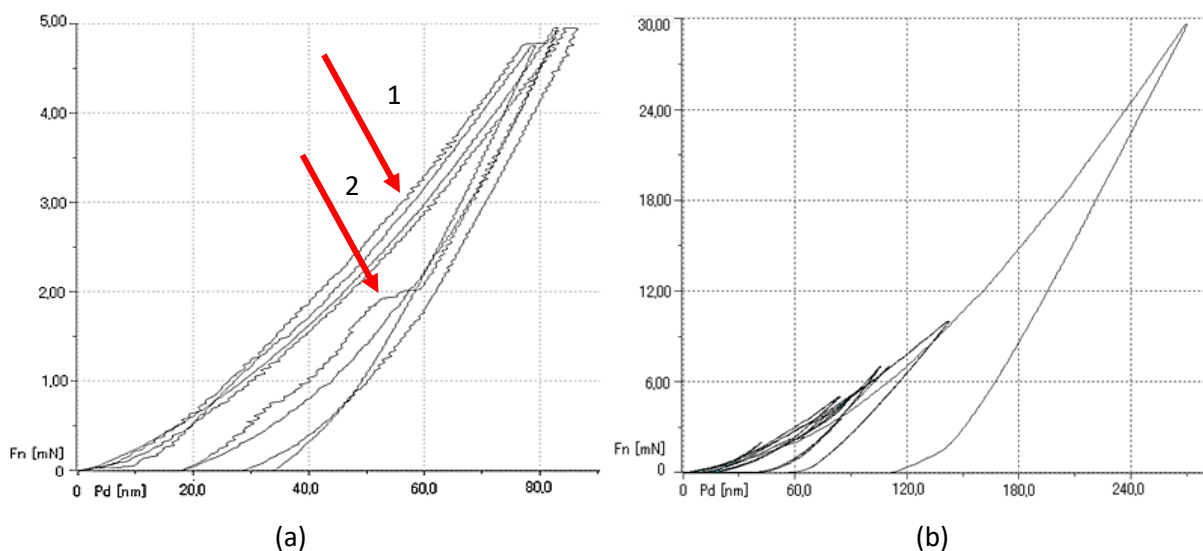
(ii) Faza krystaliczna powłok PLD powstała prawdopodobnie w wyniku kondensacji par, na co wskazuje mniejsze podniesienie tła (wskazujące na udział fazy amorficznej) dla powłok o mniejszej liczbie kropli na powierzchni (porównaj rys. 24 c i rys. 25 c z rys. 44). Podobnie, powłoki związków metali przejściowych z lekkimi pierwiastkami osadzone impulsem laserowym, które nie miały na powierzchni kropli mają strukturę krystaliczną i są pozbawione fazy amorficznej [109, 118]. Co więcej należy zwrócić uwagę, że ze zmianą długości fali i fluencji zmieniają się własności obłoku plazmowego (m. in. prędkość, stopień rozszerzenia obłoku), natomiast krople lecą późno po zakończeniu impulsu laserowego, a ich rozkład prędkości nie zależy od użytych parametrów lasera. Gdyby to krople tworzyły fazę krystaliczną, to nie powinna się ona zmieniać dla żadnej z osadzanych powłok.

Krople mogą mieć strukturę amorficzną, ponieważ gdy następuje przetopienie mikrocząstki, traci ona krystaliczną strukturę i staje się materiałem o nieuporządkowanej strukturze amorficznej. Jeżeli w procesie krzepnięcia ruchliwość atomów jest zbyt niska, aby mogły się one ułożyć w sposób regularny, to materiał zachowuje postać amorficzną. W sytuacji, gdy stopiona mikrocząstka w postaci kropli trafia na powierzchnię podłoża, na skutek dużej różnicy temperatur i małej objętości kropli następuje gwałtowne przechłodzenie materiału, uniemożliwiające formowanie fazy krystalicznej.

3.11. Test nanoindentacji

Test nanoindentacji wykonano na powłokach $WB_{2,5}\#355_F=5$, $WB_{4,5}\#1064_F=9,3$ i $WB_{4,5}\#355_F=5$ osadzonych na podłożu krzemowym. Próbka $WB_{2,5}\#1064_F=9,3$ nie była mierzona ze względu na mały rozmiar próbki i częściową delaminację powłoki.

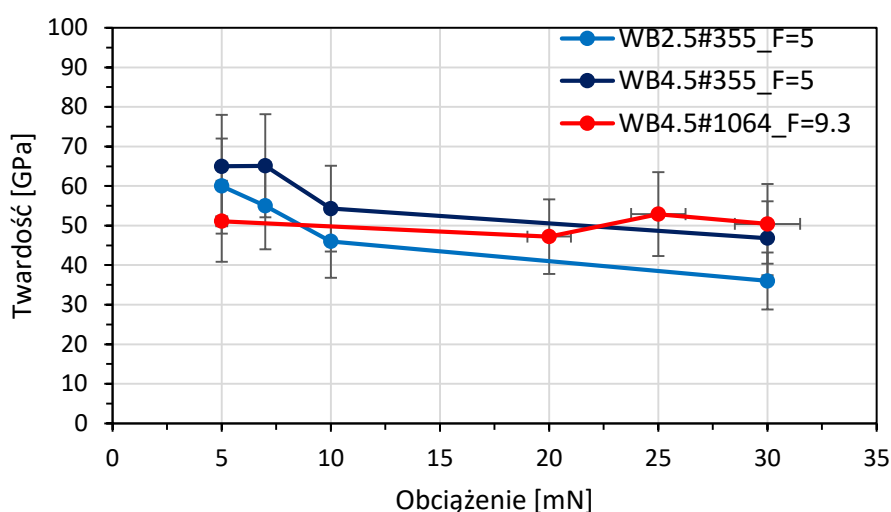
Powłoki zbadano dla czterech obciążeń: 5, 7, 10 i 30 mN za pomocą węgelnika Vickersa na zintegrowanym urządzeniu zawierającym tester nanoindentacji (CSM Open Platform). Wykonano po 5 – 8 odcisków dla każdego obciążenia. Odciski wykonano na obszarach, gdzie znajdowało się najmniej kropli. Ze względu na wysoką chropowatość powłok przed każdym pomiarem wykonano pomiar testowy, którego celem było ustalenie początkowego poziomu badanej powierzchni. Typowa krzywa obciążenie-odkształcenie zarejestrowana podczas testu nanoindentacji została przedstawiona na rys. 46.



Rys. 46. Przykładowe krzywe obciążenie-odkształcenie, a) powłoka $WB_{2,5}\#355$, b) powłoka $WB_{4,5}\#355$. Fn – obciążenie węgelnika, Pd – głębokość odcisku.

Uskok na krzywej obciążania (rys. 46 a, wskaźnik 1) mogą wskazywać na problem z adhezją lub na zmianę powierzchni obszaru węgelnika oddziałującej na materiał wynikającą z obecności kropli, które są głównym źródłem nierówności powierzchni. Dodatkowo, podczas testu nanotwardości z naroży odcisku propagowały pęknięcia, co można zaobserwować na krzywej odciążania (rys. 46 a, wskaźnik 2). Pękanie powłok podczas testu nanotwardości pokazuje, że powłoki są kruche. Niestety ze względu na dużą chropowatość powłok dokładny pomiar długości pęknięć i wyznaczenie współczynnika odporności na pękanie nie było możliwe. Moduł Younga tylko nieznacznie zmieniał się dla badanych powłok i wynosił $479,8 \pm 28,5$ GPa przy obciążeniu 30 mN. Wyniki testu nanotwardości

w zależności od przyłożonego obciążenia przedstawiono na rys. 47. Niepewność pomiaru została określona jako odchylenie standardowe od wartości średniej z pomiarów przy danym obciążeniu.



Rys. 47. Twardość w funkcji obciążenia powłok osadzonych impulsem laserowym.

Powłoki WB_{2,5}#355_F=5, WB_{4,5}#355_F=5 i WB_{4,5}#1064_F=9,3 badane przy obciążeniu wgłębnika równym 30 mN miały twardości równe odpowiednio 36 ± 10, 46,8 ± 11 i 50 ± 10 GPa. Należy zwrócić uwagę, że wynik ten może być zaniżony, ponieważ przy obciążeniu 30 mN głębokość wgłębienia przekraczała 1/10 grubości powłoki (głębokość indentacji ≈ 200 nm przy grubości powłok 0,9 ± 0,1 μm), natomiast twardość podłoża krzemowego była na poziomie 10,7 ± 0,7 GPa.

Otrzymane wyniki twardości powłok WB_{2,5}#355_F=5, WB_{4,5}#355_F=5, WB_{4,5}#1064_F=9,3 są podobne do wyników przedstawionych w pracy Rau i wsp. [36] przedstawionych w tab. 14.

Tab. 14. Wyniki testu twardości powłok PLD prezentowanych w pracy Rau i wsp. [36]

Skład tarczy	Twardość przy obciążeniu 147 mN [GPa]	Obliczona wewnętrzna twardość materiału [GPa]
B/W = 2,5	39 ± 5,1	42 ± 5
B/W = 4,5	40,7 ± 3,3	50 ± 6

Podobnie jak w przypadku powłok prezentowanych w [36], twardość wytworzonych powłok jest w przybliżeniu dwukrotnie większa niż twardość tarcz z których były osadzane. Zjawisko zwiększenia twardości materiału poprzez osadzenie go jako powłoki jest znane w literaturze [10 – 11] i zwykle jest ono związane ze zmniejszeniem rozmiaru ziarna, obecnością naprężeń resztkowych w materiale powłoki i ograniczeniem ruchu dyslokacji. W przypadku fazy krystalicznej osadzonych powłok materiał rzeczywiście ma strukturę drobnoziarnistą, a dodatkowo faza β-WB₃ ma jedną z największych twardości spośród wszystkich związków boru i wolframu (patrz rozdział 2.4).

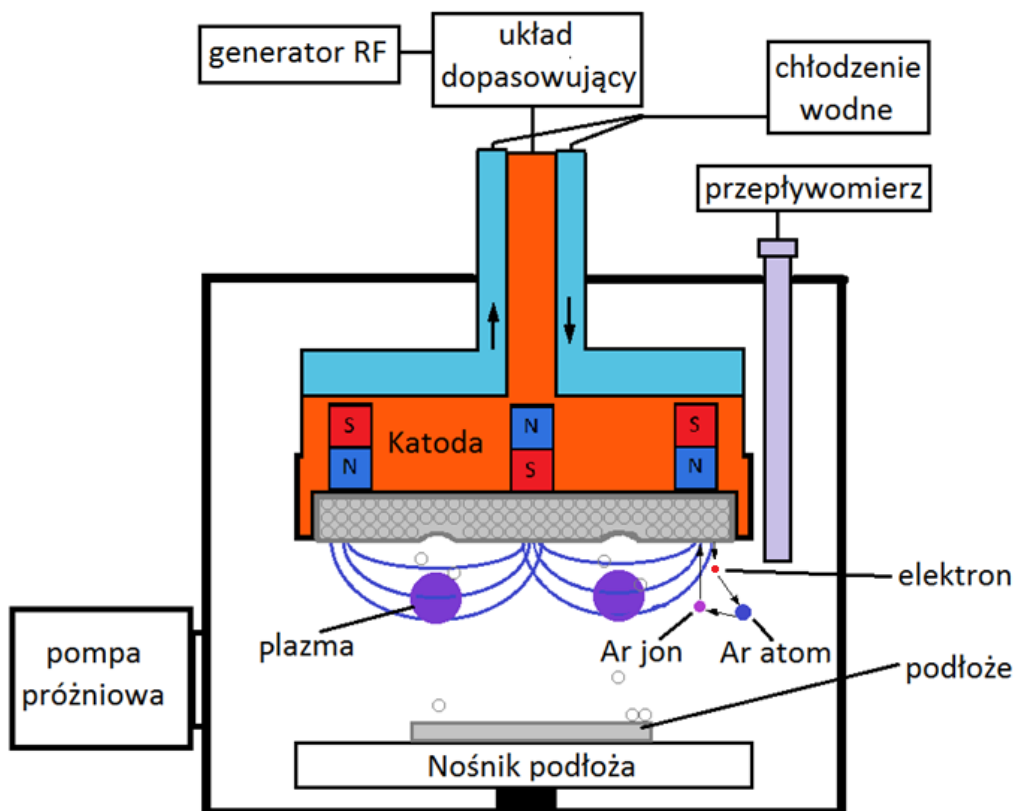
Główną wadą powłok osadzanych impulsem laserowym jest zbyt wysoka chropowatość i niejednorodność powierzchni. Problemy te wynikają głównie z niskiej jakości materiału wyjściowego (tarczy) odparowywanej impulsem laserowym. Komercyjna technika spiekania tarcz z tak innowacyjnych materiałów nie została dotychczas opracowana i tarcze takie nie są dostępne na rynku. To powoduje konieczność podejmowania prób spiekania tarcz WB_x w Polsce. Niestety dotychczas uzyskiwane tarcze (metodą Spark Plasma Sintering) są niedostatecznie jednorodne, poza pożądaną fazą ceramiczną zawierają także duże ilości niezwiązanego boru. Podczas ablacji takich tarcz impulsem laserowym oprócz parowania następuje także gwałtowne wrywanie fragmentów materiału, spowodowane różnicą w progu ablacji ceramiki i amorficznego boru. Chropowatość powłoki maleje wprawdzie ze zmniejszaniem fluencji lasera (energii na jednostkę powierzchni) ale związana z tym wydajność ablacji a co za tym idzie wydajność osadzania maleje w stopniu uniemożliwiającym zastosowania technologiczne tej metody.

Problem niejednorodności tarczy nie stanowi problemu, gdy do rozpylania wykorzystywany jest magnetron.

4. POWŁOKI ROZPYLANE MAGNETRONEM

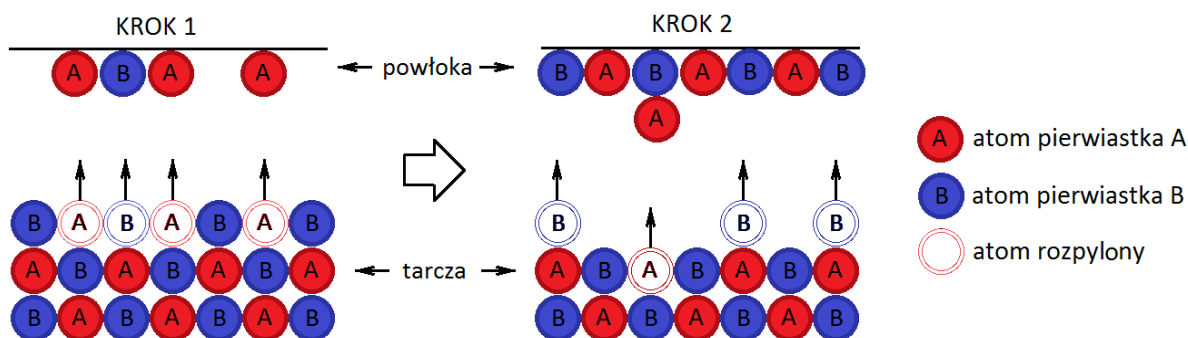
4.1. Opis procesu osadzania

Ze względu na ogromne trudności w osadzeniu jednorodnych powłok z borków wolframu metodą PLD, zdecydowano się na wykorzystanie metody rozpylania magnetronowego. Proces rozpylania magnetronowego materiału tarczy wykorzystuje wyładowanie jarzeniowe w gazie przy obecności pola magnetycznego. Tarcza wykonana z materiału, który ma być rozpylany jest umieszczana w głowicy magnetronu, do której doprowadzana jest energia elektryczna i gaz roboczy (najczęściej argon – Ar przy ciśnieniu ok. 10^{-2} mbar). Pole elektryczne powoduje przyspieszanie elektronów i jonów gazu roboczego. W ten sposób elektrony zyskują energię kinetyczną, wykorzystywaną przy zderzeniach z atomami gazu do ich jonizacji. Z kolei pole magnetyczne magnesów stałych zakrzywia tory ruchu jonów tak, że uderzają one w powierzchnię tarczy [52]. Na skutek przekazania pędu przez jon gazu do sieci krystalicznej tarczy, następuje seria zderzeń między atomami wewnątrz tarczy, których konsekwencją jest wybijanie atomów oraz emisja elektronów wtórnych z tarczy. Elektrony wtórne biorą udział w dalszej jonizacji gazu roboczego i odgrywają przez to dużą rolę w utrzymaniu stabilnych warunków plazmy. Warto dodać, że dzięki polu magnetycznemu i utrzymywaniu dużej gęstości elektronów w pobliżu tarczy możliwe jest obniżenie ciśnienia roboczego do około 10^{-3} mbar (zamiast 10^{-2} mbar jak w przypadku rozpylania katodowego), a przez to również zwiększenie drogi swobodnej cząstek. Schemat procesu osadzania magnetronem pokazany jest na rys. 48.



Rys. 48. Schemat rozpylania magnetronego. Gaz roboczy argon.

Rozpylone atomy tarczy po dotarciu do powierzchni podłoża przekazują część swojej energii kinetycznej nabudowywanej powłoce, jednocześnie podgrzewając ją w niewielkim obszarze - rzędu odległości międzyatomowych. Nagrzewanie narastającej warstwy przez nadlatujące cząstki ma szczególne znaczenie w przypadku rozpylania tarcz wieloskładnikowych. Pozwala ono na przeniesienie składu tarczy na powłokę nawet w przypadku, gdy szybkość rozpylania poszczególnych składników tarczy jest inna. Przykładowo, dla tarczy dwuskładnikowej (składniki A i B), w której składnik A ma większą szybkość rozpylania, w pierwszej fazie rozpylania będzie wybijanych więcej atomów A. Ponieważ dyfuzja w ciele stałym (tarczy) jest niewielka, na powierzchni tarczy po pewnym czasie pozostanie nadmiar składnika B. Gdy na powierzchni wystąpi nadmiar składnika B, to składnik ten będzie częściej bombardowany jonami gazu roboczego i zostanie rozpylonych więcej atomów B, itd. (rys. 49). Mimo zmieniającej się w czasie szybkości rozpylania składników, dzięki nagrzewaniu narastającej powłoki przez rozpylone cząstki, łączą się one ze sobą i tworzą cienką warstwę o składzie analogicznym do składu tarczy.



Rys. 49. Uproszczony schemat przenoszenia składu tarczy dwuskładnikowej na powłokę w procesie rozpylania magnetronowego.

Opisany mechanizm przenoszenia składu tarczy podczas rozpylania magnetronowego niestety często nie znajduje pokrycia w wynikach eksperymentalnych. Jest to spowodowane m. in. rozpraszaniem, zwłaszcza lekkich atomów w obłoku plazmowym, które będzie silnie zależne od ciśnienia podczas procesu osadzania i składu plazmy. Czynniki te będą wpływały na różnicę między składem tarczy i osadzonej powłoki.

Podczas rozpylania magnetronowego katoda może być zasilana prądem stałym (Direct Current - DC), prądem zmiennym o niskiej częstotliwości (Alternating Current – AC), prądem zmiennym o wysokiej częstotliwości w zakresie 1 kHz – 103 MHz (Radio Frequency – RF) lub może być ona zasilana impulsowo. Zasilacze DC mogą być wykorzystane tylko przy rozpylaniu materiałów przewodzących, ponieważ przy zasilaniu prądem stałym następuje kumulacja ładunku na powierzchni nieprzewodzącego materiału tarczy, która powoduje, że dalsze odparowanie jest niemożliwe. Z tego powodu więcej możliwości daje użycie zasilaczy zmiennoprądowych, które dzięki zmianom kierunku prądu zapobiegają kumulowaniu się ładunku na powierzchni tarczy. Jeżeli istnieje możliwość sterowania częstotliwością zmian prądu, to do materiałów o dużej wartości rezystywności stosuje się wyższe częstotliwości. Decydując się na korzystanie z zasilaczy zmiennoprądowych należy pamiętać, że konieczne jest zapewnienie układu dopasowującego zmienną impedancję magnetronu z wyładowaniem gazowym do impedancji generatora RF.

W procesie rozpylania magnetronowego kształtowanie struktury fazowej, struktury krystalicznej, mikrostruktury czy tekstury jest realizowane przez zmianę następujących warunków osadzania [89 – 91]:

- Temperatura podłoża
- Odległość między podłożem i tarczą
- Moc rozpylania, tzn. moc dostarczona do magnetronu
- Częstotliwość zasilania

- Przepływ gazu roboczego
- Ciśnienie i skład chemiczny gazów roboczych
- Rodzaj materiału tarczy
- Geometria głowicy magnetronowej (położenie magnesów i dozownika gazów)

Na szybkość osadzania powłok największy wpływ mają liczba zderzeń jonizacyjnych, energia jonów padających na tarczę i ich kąta padania, masy padających jonów i atomów tarczy oraz energia wiązania atomów w tarczy. Liczba zderzeń jonizacyjnych będzie większa, gdy (i) elektrony będą miały większą energię kinetyczną (a więc będzie na nie działało większe pole elektryczne lub będą miały większą drogę swobodną w danym polu elektrycznym) oraz gdy (ii) będzie występowało więcej elektronów. Zwiększenie mocy rozpylania zwiększa energię kinetyczną nie tylko elektronów ale też jonów uderzających w tarczę. Poprzez przekazanie większego pędu przez jony gazu roboczego następuje rozpylenie większej ilości atomów tarczy jak też elektronów wtórnych, które przyczyniają się do zwiększenia ilości zjonizowanych atomów gazu. Szybkość rozpylania zależy również od ciśnienia gazu roboczego. Ze wzrostem ciśnienia zwiększa się ilość atomów gazu, które mogą zostać zjonizowane i w tej formie wykorzystane do rozpylania tarczy. Z drugiej strony zwiększenie ciśnienia gazów powoduje zmniejszenie drogi swobodnej elektronów i wzrost liczby zderzeń między cząstkami, przez co zmniejsza się ich energia i w konsekwencji liczba zderzeń jonizacyjnych. Zależność między ciśnieniem i napięciem przeskoku określa prawo Paschena. Na koniec warto wspomnieć, że najbardziej efektywne przekazanie pędu przez jon gazu następuje, gdy masa atomowa gazu jest zbliżona do masy atomowej rozpylanego materiału oraz, gdy kąt padania jonów mieści się w zakresie 60 – 70 °.

Zalety rozpylania magnetronowego:

- Łatwość rozpylania różnego rodzaju materiałów
- Możliwość uzyskania wysokotemperaturowych faz bez konieczności grzania podłoża [69]
- Możliwość wytwarzania materiałów o skomplikowanym składzie chemicznym dzięki użyciu tarczy o określonym składzie chemicznym lub przez dobranie gazu reaktywnego
- Możliwość implementacji przemysłowej

WYNIKI POMIARÓW I ICH ANALIZA

4.2. Warunki procesu osadzania

Nanoszenie powłok magnetronem przebiegało w komorze próżniowej (PREVAC) wstępnie pompowanej do ciśnienia 10^{-5} mbar, a następnie wypełnionej argonem. Wydatek argonu był ustalany za pomocą kontrolera przepływu gazu (Aalborg T-32908) i wynosił 19 mL/min, natomiast ciśnienie w trakcie procesu osadzania wynosiło od 3,7 do $9,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Rozpylanie magnetronowe było prowadzone za pomocą głowicy magnetronowej (Kurt J. Lesker TORUS Magnetron Sputtering Cathode) o średnicy 25 mm zasilanej prądem przemiennym w zakresie częstotliwości radiowych (13,56 MHz). Przed każdym nanoszeniem tarcza była oczyszczana, co polegało na pracy magnetronu (około 5 min) przy podniesionym podłożu. Celem tego było rozpylenie wierzchniej warstwy tarczy, która mogła zawierać zanieczyszczenia oraz ustalenie warunków rozpylania przed rozpoczęciem procesu osadzania. Po oczyszczeniu tarczy podłoże opuszczano i ustawiano naprzeciw głowicy magnetronu, a odległość między głowicą magnetronu a podłożem była równa 40 mm. Powłoki osadzano przy mocy rozpylania w zakresie od 50 do 90 W.

Na wstępnym etapie eksperymentu za pomocą wagi kwarcowej MaxTek wyznaczono szybkość osadzania powłok w zależności od mocy rozpylania. Wyznaczona szybkość była podobna dla obu używanych tarcz (WB_{2,5} i WB_{4,5}, opisanych w rozdziale 3.6), dlatego zdecydowano się osadzić tylko parę powłok z tarczy WB_{4,5}. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów określono czas osadzania tak, aby osadzone powłoki miały grubość 1 μm .

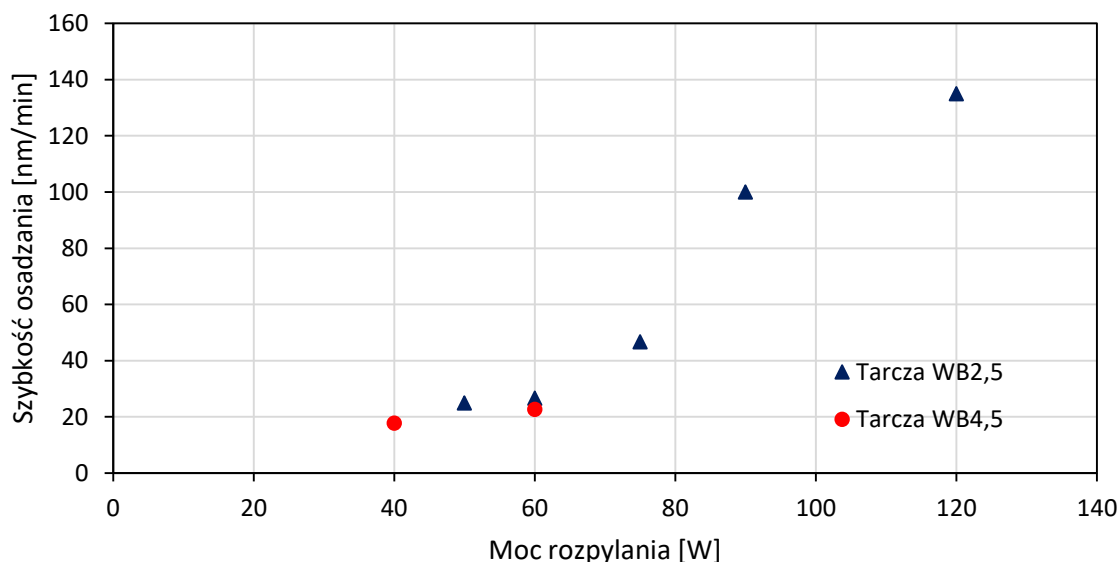
Następnie sprawdzono wpływ temperatury podłoża na własności powłok. Okazało się, że powłoki osadzone na podłożu grzanym poniżej temperatury 320 °C mają strukturę amorficzną, słabiej przylegają do podłoża, pękają i odpadają się od podłoża płatami. Dodatkowo, powłoki osadzone w temperaturze pokojowej i przy gęstości mocy rozpylania poniżej 2,5 W/cm² nie miały metalicznego połysku, ale były szare i matowe i odpadały od podłoża jako drobny proszek. Wymienione cechy zadecydowały o tym, że przedstawiono tu szczegółowy opis własności dla powłok osadzanych na podłożu grzanym do temperatury 540°C.

Szczegółowy opis parametrów wytwarzania powłok osadzonych metodą rozpylania magnetronowego przedstawiono w tabeli 15. Szybkość osadzania określono jako iloraz grubości powłoki przez czas osadzania.

Tab. 15. Zestawienie warunków osadzania – metoda rozpylania magnetronego

Nazwa	Tarcza	Moc rozpylania [W]	Ciśnienie argonu [10^{-3} mbar]	Temperatura podłoża [°C]	Szybkość osadzania [nm/min]
WB _{2,5} #50-9,8	WB _{2,5}	50	9,8	540	25
WB _{2,5} #60-9,8	WB _{2,5}	60	9,8	540	26,7
WB _{2,5} #75-9,8	WB _{2,5}	75	9,8	540	46,7
WB _{2,5} #90-9,8	WB _{2,5}	90	9,8	540	100
WB _{2,5} #120-9,8	WB _{2,5}	120	9,8	540	135
WB _{2,5} #60-6,8	WB _{2,5}	60	6,8	540	21,7
WB _{2,5} #60-3,7	WB _{2,5}	60	3,7	540	22,2
WB _{4,5} #40-9,8	WB _{4,5}	40	9,8	540	17,8
WB _{4,5} #60-9,8	WB _{4,5}	60	9,8	540	22,7

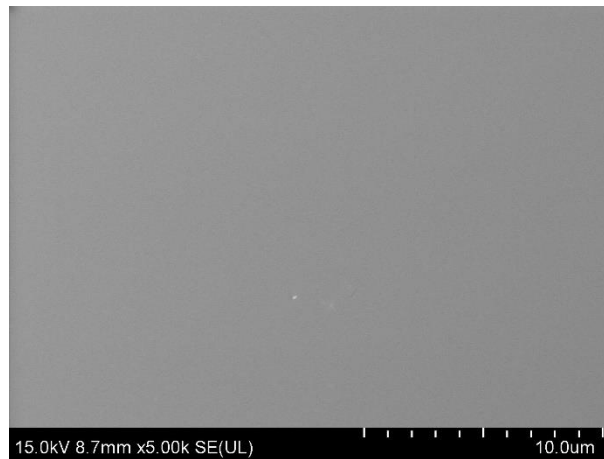
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów nie zaobserwowano znaczącej różnicy szybkości osadzania związanej ze zmianą ciśnienia gazu roboczego. Może to być spowodowane zbyt małym zakresem badanych ciśnień, jednak poszerzenie tego zakresu było niemożliwe ze względu na ograniczenia używanego stanowiska do osadzania. Pomiar grubości powłok potwierdza, że szybkość osadzania magnetronego rośnie wraz z mocą rozpylania (rys. 50). Zjawisko to zostało już zaobserwowane i opisane np. przez Ben Amor i wsp. [124]. Przyczyną tego zjawiska jest zwiększenie energii kinetycznej elektronów i jonów zarówno argonu jak rozpylanego materiału, która powoduje wzrost wydajności rozpylania tarczy, a co za tym idzie, zwiększenie szybkości osadzania.



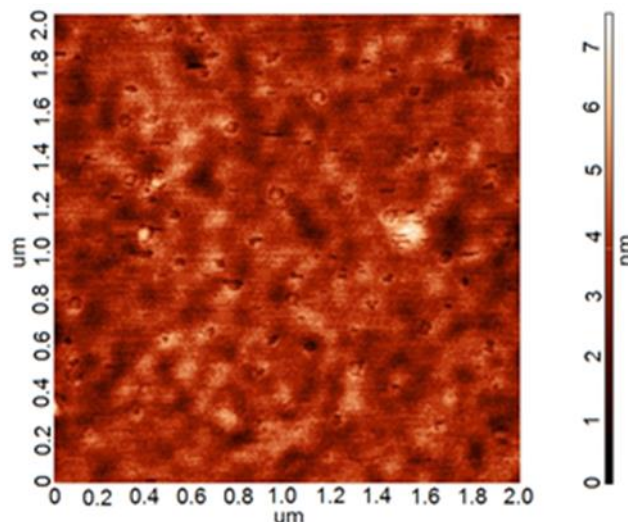
Rys. 50. Szybkość osadzania magnetronego w funkcji mocy rozpylania.

4.3. Mikrostruktura, skład chemiczny i struktura fazowa powłok

Wszystkie wytworzone powłoki cechowała wysoka gładkość powierzchni i mała chropowatość – $R_a = 0,002 \mu\text{m}$. Przykładowy obraz powierzchni powłoki wykonany za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Hitachi SU-8000 przedstawiono na rys. 51, a mapę wysokości nierówności powierzchni z mikroskopu sił atomowym (Atomic Force Microscope – AFM) NT-MDT NTEGRA SPECTRA na rys. 52. Zamieszczono zdjęcia powłoki WB_{2,5}#60-9,8, jednak pozostałe powłoki wyglądały podobnie.



Rys. 51. Obraz SEM powierzchni powłoki WB_{2,5}#60-9,8.

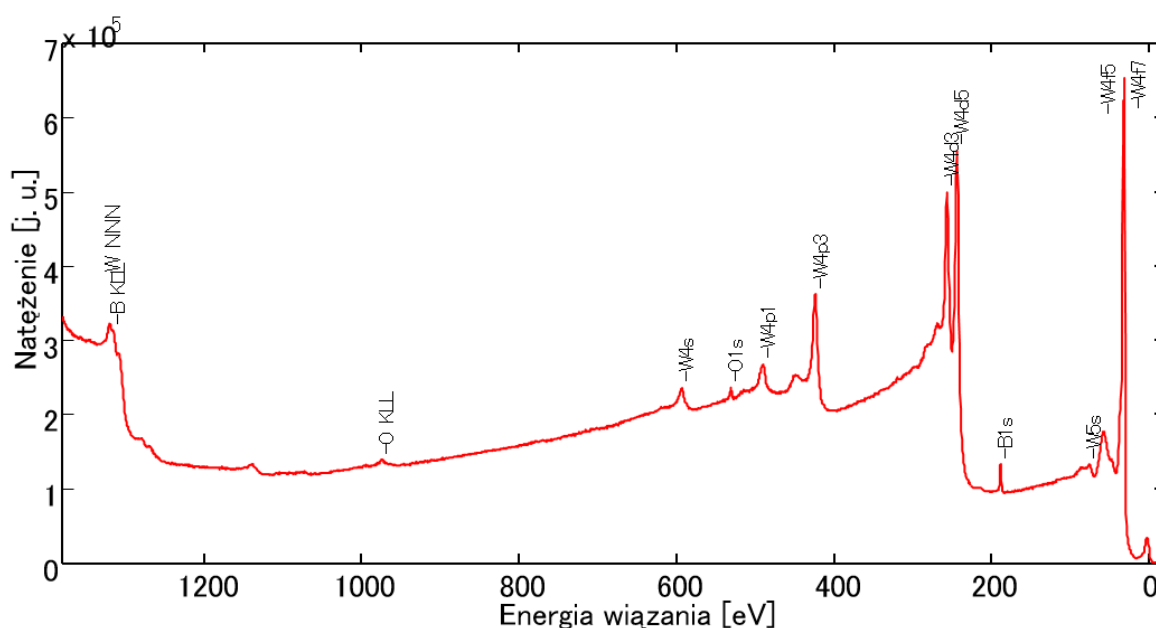


Rys. 52. Mapa wysokości powierzchni powłoki WB_{2,5}#60-9,8 wykonana za pomocą AFM.

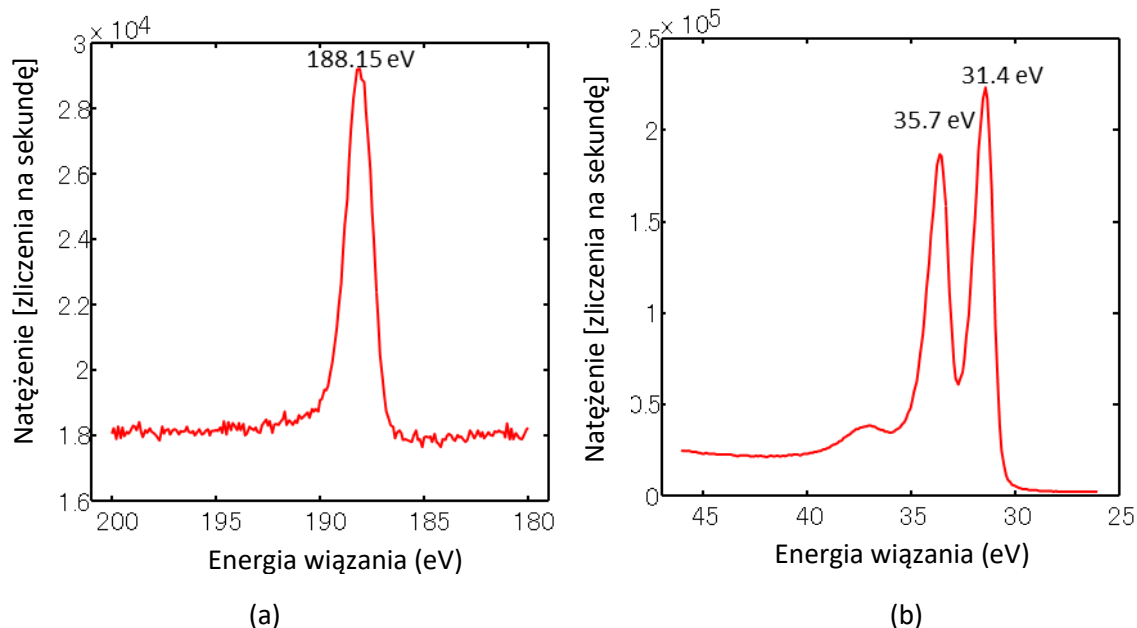
Powłoki osadzone za pomocą magnetronu dobrze przylegały do podłoża i dla żadnej nie zaobserwowano delaminacji lub pęknięć w obszarze kontaktu powłoki i podłoża.

Analiza składu chemicznego powłok została wykonana za pomocą mikroskopu SEM z dostawką EDS i spektroskopii fotoelektronów promieniowania X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS).

Analiza SEM-EDS wskazuje na zawartość boru zmieniającą się od 57 do 62% ze zmianą mocy rozpylania i ciśnienia roboczego. Należy zaznaczyć, że ta technika jest obarczona dużym błędem przy badaniu materiału złożonego z pierwiastków o tak dużej różnicy liczby masowej jak bor i wolfram. Analiza składu chemicznego takich materiałów jest dużo dokładniejsza jeśli zostanie przeprowadzona za pomocą badania spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). Badanie takie wykonano za pomocą urządzenia ULVAC-PHI Quantera SXM. Do pomiaru wykorzystano promieniowanie X o mocy 100 W (20 kV, 5 mA, lampa Al K α mono) i badano obszar próbki o powierzchni 1,4 mm \times 0,1 mm. Przykładowe widma XPS w różnych zakresach energii wiązania przedstawiają rys. 53 i rys. 54.



Rys. 53. Przykładowe widmo przeglądowe XPS, powłoka WB_{2,5}#60-9,8. Na widmie zaznaczono linie pochodzące od niektórych stanów elektronowych i linie Augera KLL boru i tlenu, MNN wolframu.

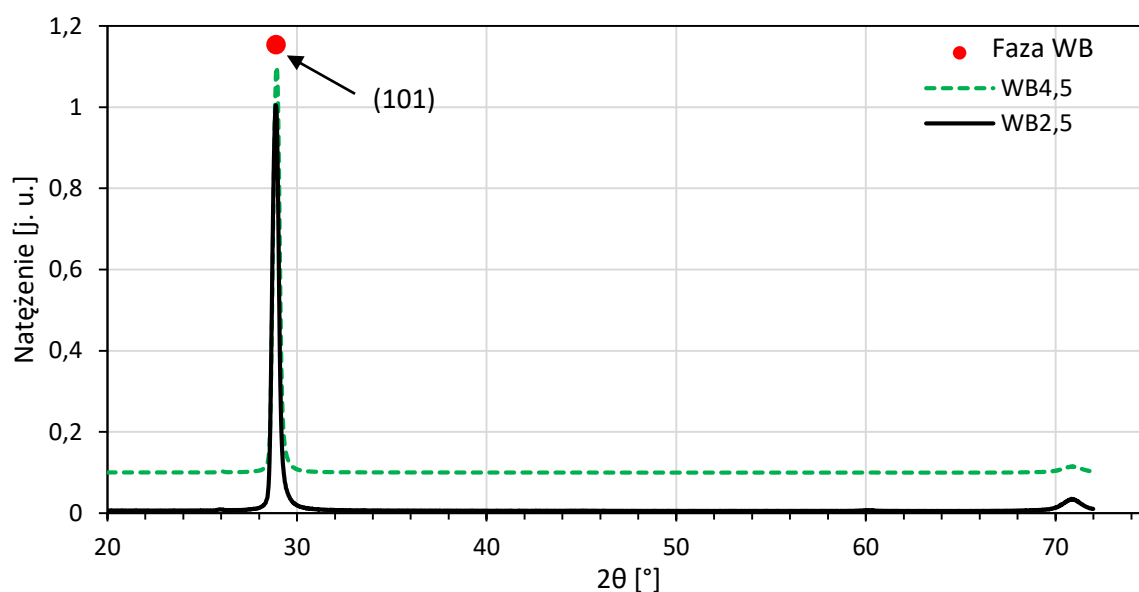


Rys. 54. Widmo XPS wysokiej rozdzielczości powłoki $WB_{2,5}\#60-9,8$ dla zakresu energii wiązania: a) od -200 do -180 eV (przedstawiona linia pochodzi od stanu elektronowego $B 1s$), b) od 45 – -25 eV (linie pochodzą od stanów elektronowych $W 4f$). Próbką była oczyszczana przez 3 min (~ 6 nm).

Na rys. 54 a można zauważyć pik $B 1s$ na pozycji 188,15 eV, natomiast na rys. 54 b podwójny pik $W 4f$ dla przejść $W 4f_{5/2}$ i $W 4f_{7/2}$: jeden na pozycji 31,4 eV a drugi na pozycji 35,7 eV. Położenia pików są przesunięte w porównaniu z energiami wiązania pierwiastków w stanie podstawowym, ponieważ energia wiązania czystego boru wynosi 187,2 eV, a energia wiązania czystego wolframu wynosi 31 eV i 33,15 eV [128]. Zaobserwowane na spektrogramach przesunięcie pików w stronę wyższych energii odzwierciedla przeniesienie ładunku elektronów podczas tworzenia się wiązania, co wskazuje na powstawanie wiązań W-B w materiale. Na podstawie analizy XPS stwierdzono, że materiał powłoki składa się w 46,3% z boru, a ponadto ma niewielką zawartość tlenu (4,7%). Ze względu na wysoki koszt analizy XPS wykonano ją tylko dla próbek $WB_{2,5}\#60-9,8$, $WB_{4,5}\#60-9,8$ i $WB_{2,5}\#50-9,8$. Okazało się, że między badanymi próbkami nie ma znaczących różnic składu chemicznego.

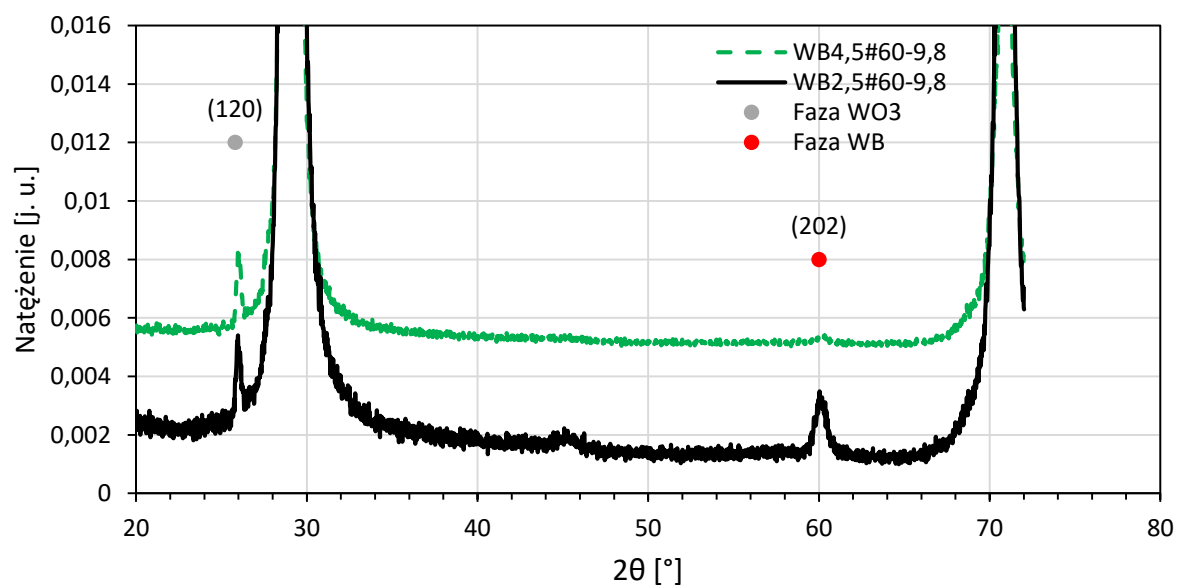
Mikrostruktura i struktura fazowa powłok była określana na podstawie analizy dyfraktogramów promieniowania X i badań elektronowym mikroskopem transmisyjnym. Badania XRD wykonano tak samo jak w przypadku powłok osadzanych impulsem laserowym (dyfraktometr Bruker D8 Discover, tryb skanowania „2 θ ”, źródło promieniowania ustawione pod stałym kątem równym 8°). Widma dyfrakcyjne wszystkich osadzonych powłok były do siebie podobne i zwierały pojedynczą linię dyfrakcyjną na pozycji około 28,89° 2 θ (rys. 55). Odpowiada on płaszczyźnie krystalicznej (101) borku wolframu αWB , co wskazuje na uprzywilejowaną orientację ziaren w tym kierunku. Niestety, ze względu na silną teksturę materiału nie jest możliwe obliczenie stałych sieci komórki krystalicznej.

Natomiast na podstawie widm XRD i używając równania Scherrera obliczono, że wielkość krystalitów jest równa 21 – 30 nm.



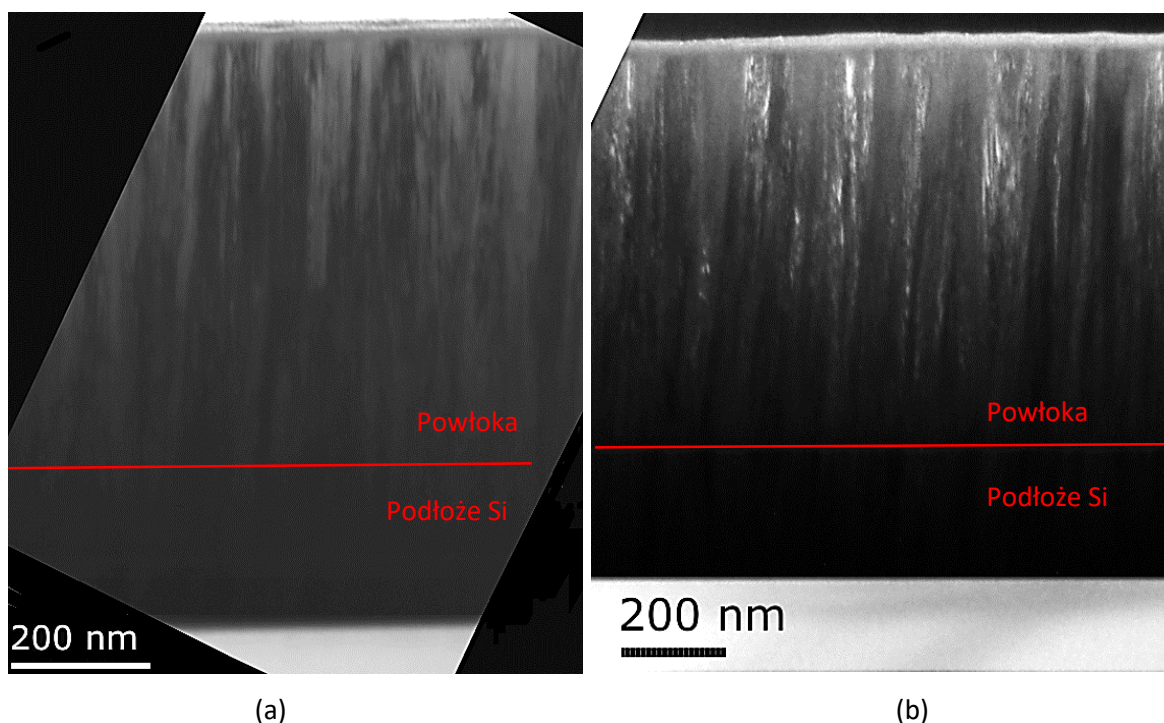
Rys. 55. Typowe widma dyfrakcyjne powłok osadzanych magnetrone. W celu porównania powłok WB_{2,5}#60-9,8 i WB_{4,5}#60-9,8 natężenie linii dyfrakcyjnych zostało znormalizowane.

Dokładna analiza dyfraktogramów wskazuje również na obecność linii dyfrakcyjnej o niskim natężeniu na pozycji 26° 2θ, co możemy zaobserwować na rys. 56. Linia pochodzi od fazy WO₃ (położenie linii dyfrakcyjnych WO₃ sprawdzono w bazie JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, karta 43-1035).



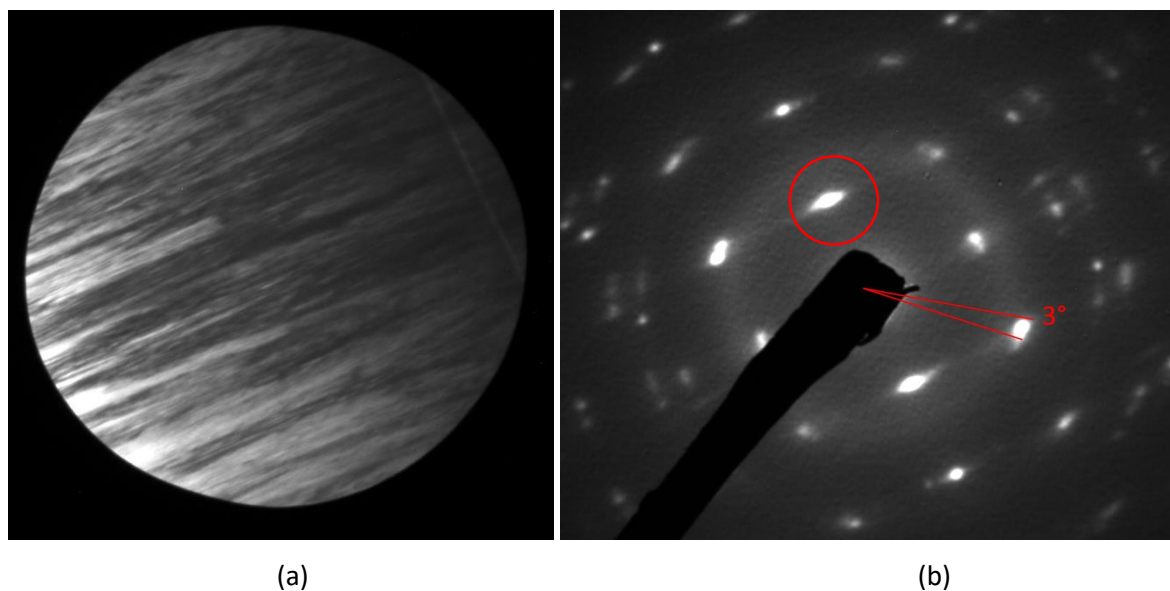
Rys. 56. Porównanie linii dyfrakcyjnych o niskim natężeniu powłok osadzonych magnetrone. Podobnie jak na rys. 55 natężenie linii dyfrakcyjnych zostało znormalizowane.

Przed badaniami elektronowym mikroskopem transmisyjnym wykonano przekroje wybranych powłok. W tym celu powłoki pokryto cienką ochronną warstwą węgla i za pomocą skaningowego mikroskopu jonowego Hitachi FB-2100 wycięto próbki w postaci cienkich warstwek (folii). Folie miały grubość 60 – 80 nm i były badane za pomocą mikroskopu transmisyjnego JEOL JEM-2100 przy napięciu przyspieszającym równym 200 kV. W celu dokładnego zbadania mikrostruktury analizowanych powłok zastosowano następujące tryby pracy mikroskopu: obserwacja w jasnym polu (Bright Field – BF), obserwacja w ciemnym polu (Dark Field- DF) i dyfrakcja elektronów (Selected Area Electron Diffraction – SAED). Dyfrakcja elektronów była wykonana dla przysłony o średnicy 250 nm. Niezależnie od parametrów osadzania i rodzaju rozpylanej tarczy, przekroje wszystkich powłok przedstawiają gęstą strukturę kolumnową, gdzie podłużne ziarna ustawione są zgodnie z kierunkiem wzrostu, czyli prostopadle do podłoża (przykładowy obraz BF TEM pokazano na rys. 57 a). Analiza TEM w jasnym polu nie pozwoliła na identyfikację pojedynczych ziaren, dlatego w tym celu zastosowano obserwację w ciemnym polu (rys. 57 b) z wykorzystaniem refleksu zaznaczonego na rys. 58 b, która umożliwia obserwację kryształów spełniających określone warunki dyfrakcyjne. Na ich podstawie stwierdzono, że powłoki są zbudowane z podłużnych cylindrycznych ziaren o długości rzędu kilkuset nanometrów i średnicy 20 – 40 nm. Wynik ten zgadza się z wcześniej przedstawionymi wynikami z analizy XRD. W odniesieniu do modelu Thorntona powłoki mają strukturę „strefy T” [126].

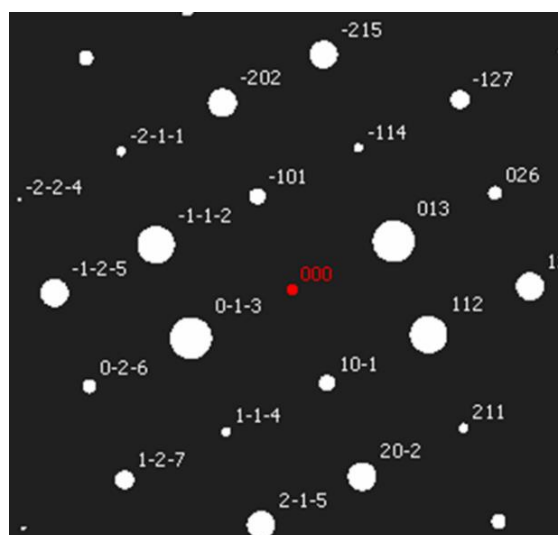


Rys. 57. Typowy obraz TEM a) BF, b) DF, powłoka $WB_{2,5}\#50-9,8$ z zaznaczoną linią między powłoką i podłożem. Trudniejsza identyfikacja ziaren przy podłożu wynika z tego, że grubość folii była tam nieco większa.

Uzupełnieniem obserwacji TEM było wykonanie dyfrakcji elektronów na foliach wyciętych z wybranych próbek. Zarejestrowane dyfraktogramy mają pozycję i natężenie plamek dyfrakcyjnych takie same jak w przypadku związku α -WB (obraz dyfrakcyjny pokazano na rys. 58 a teoretyczny dyfraktogram fazy α -WB na rys. 59).



Rys. 58. Próbką $WB_{2,5}\#50-9,8$, a) wybrany obszar dla którego wykonano dyfrakcję, b) obraz dyfrakcyjny (SAED) z zaznaczonym rozmiarem kątowym plamki dyfrakcyjnej i refleksu dla którego wykonano dyfrakcję w ciemnym polu.



Rys. 59. Teoretyczny dyfraktogram α -WB na kierunku $g = [1\bar{3}1]$ wykonany w programie ReciPro.

Dokładny pomiar odległości międzypłaszczyznowych pozwolił na określenie stałych sieci wytworzonych powłok. Dla próbki $WB_{2,5}\#50-9,8$ odległość międzypłaszczyznowa na kierunku $[101]$ równa się $3,085 \text{ \AA}$, na kierunku $[013]$ - $2,721 \text{ \AA}$, natomiast na kierunku $[112]$ - $2,130 \text{ \AA}$. Na podstawie

tych wartości i równania (3.10.2), obliczono stałe sieci a i c komórki tetragonalnej. Należy zaznaczyć, że rozmiar kątowy plamki dyfrakcyjnej był równy około 3° , co wpłynęło na niską dokładność pomiaru zwłaszcza parametru c , ponieważ w obliczeniach odejmowane są drugie potęgi liczb o zbliżonych wartościach.

Wyniki obliczeń przedstawiają się następująco: $a = 3,128 \pm 0,013 \text{ \AA}$, $c = 16,559 \pm 0,221 \text{ \AA}$. Obliczone wartości stałych sieci porównano do danych prezentowanych w dotychczas opublikowanych pracach (zobacz dane w tabeli 16).

Tab. 16. Dotychczas przedstawione w literaturze wartości stałych sieci fazy α -WB. *- wyniki eksperymentalne.

Autor	Stałe sieciowe	
	a [Å]	c [Å]
Kiessling [23]*	3,096 ÷ 3,120	16,920 ÷ 16,960
Okada i wsp. [26]*	3,101 ÷ 3,128	16,897 ÷ 16,955
Chen i wsp. [25]*	3,114	16,938
Cheng i wsp. [21]	3,139	16,958
Liang i wsp. [17]	3,140	16,967
Zhao i wsp. [14]	3,107	16,826
Gou i wsp. [16]	3,139	16,970

Analizując stałe sieci obliczone dla powłoki $WB_{2,5}\#50-9,8$ można zauważyć, że wartość parametru a jest większa, natomiast parametru c jest mniejsza od średnich wartości prezentowanych przez inne zespoły badawcze. Różnica ta może być spowodowana przez naprężenia własne powłoki i zmianę składu chemicznego. Dodatkowo, warto tu wspomnieć o badaniach wpływu zmiany stechiometrii na zmianę stałych sieci fazy α -WB przeprowadzonych przez Kiesslinga [23]. Zauważył on, że faza α -WB ma rozszerzony zakres jednorodności materiału i występuje dla zawartości boru od 48% do 50,5%, przy czym zmiana zawartości boru skutkuje zmianą stałych sieci od $a = 3,096 \text{ \AA}$ i $c = 16,96 \text{ \AA}$ do $a = 3,120 \text{ \AA}$ i $c = 16,92 \text{ \AA}$. Sugeruje to, że różnice wartości parametrów sieci mogą być związane ze zmianami stechiometrii powłoki.

Podsumowując, jedną z najciekawszych obserwacji jakich dokonano podczas analizy wytworzonych powłok było uzyskanie takiej samej mikrostruktury, składu chemicznego i składu fazowego powłok osadzanych przy tych samych parametrach procesu z tarczy $WB_{2,5}$ oraz $WB_{4,5}$. Ponadto, wszystkie osadzone powłoki mają strukturę krystaliczną fazy α -WB, prostopadłe do powierzchni podłoża ziarna w kształcie kolumn i silną orientację krystalograficzną (101). Trudno jest określić czy orientacja (101) jest typowa dla powłok WB. W literaturze można znaleźć informacje o strukturze WB z preferowaną orientacją krystaliczną (001) [26] i (200) [19], jednak te struktury były wytworzone w innych procesach – krystalizacji w wysokotemperaturowym roztworze stałym i podczas borowania w procesie spiekania SPS. W celu określenia preferowanej tekstury i kierunku wzrostu

powłok z borku wolframu konieczne jest określenie wewnętrznych naprężeń i energii powierzchniowej dla różnych płaszczyzn [127], co jednak wykraczało poza zakres tej pracy.

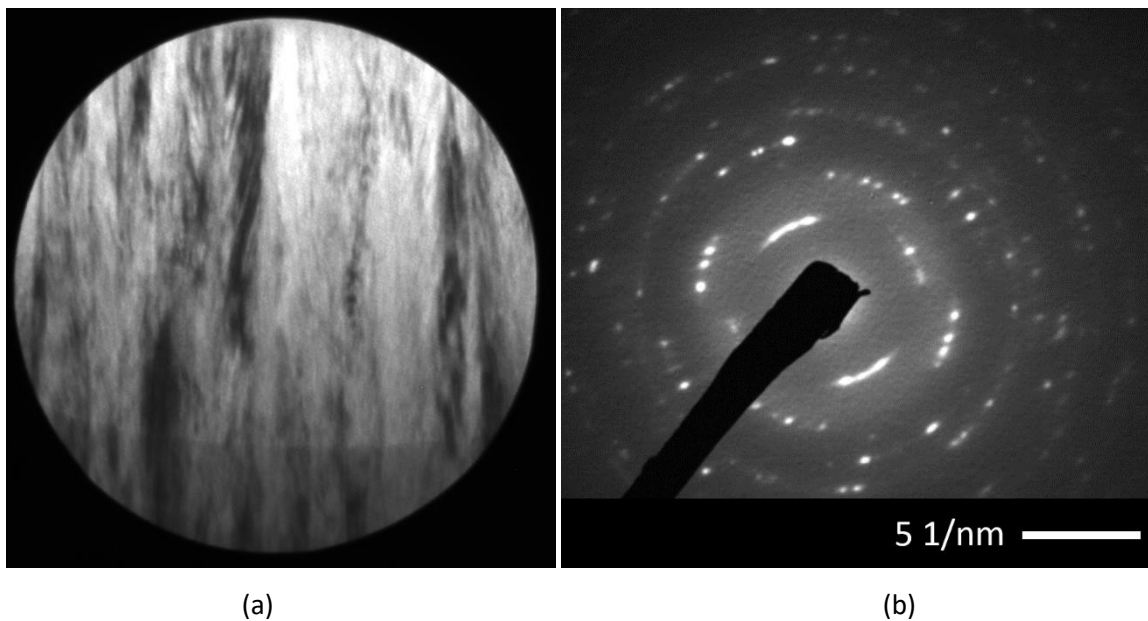
Warto zauważyć, że porównując skład chemiczny tarczy i warstw wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego zaobserwowano zmniejszenie stosunku boru do wolframu (dla przypomnienia proporcja W/B tarczy była równa 2,5 lub 4,5). Takie zjawisko było już zaobserwowane przez Sobola [24], który w swojej pracy, wykonanej w podobnych warunkach, opisał zmniejszenie stosunku B/W wraz ze wzrostem temperatury podkładu: od wartości B/W = 2,17 przy temperaturze pokojowej podkładu do 1,38 w temperaturze 900 °C. Zjawisko to jest wyjaśniane w [24] przez większą dyfuzję na granicach ziaren osadzonej warstwy nanokrystalicznej w głąb warstwy, jednak według autora wyjaśnienie to nie jest wystarczające i nie wyjaśnia wszystkich aspektów zjawiska. Przyczyną może być także zmiana składu obłoku w trakcie rozprężania spowodowana dużą różnicą mas składników obłoku (zagadnienie to było omawiane w rozdziale 3.3).

4.4. Porównanie powłok osadzanych przy różnych parametrach procesu

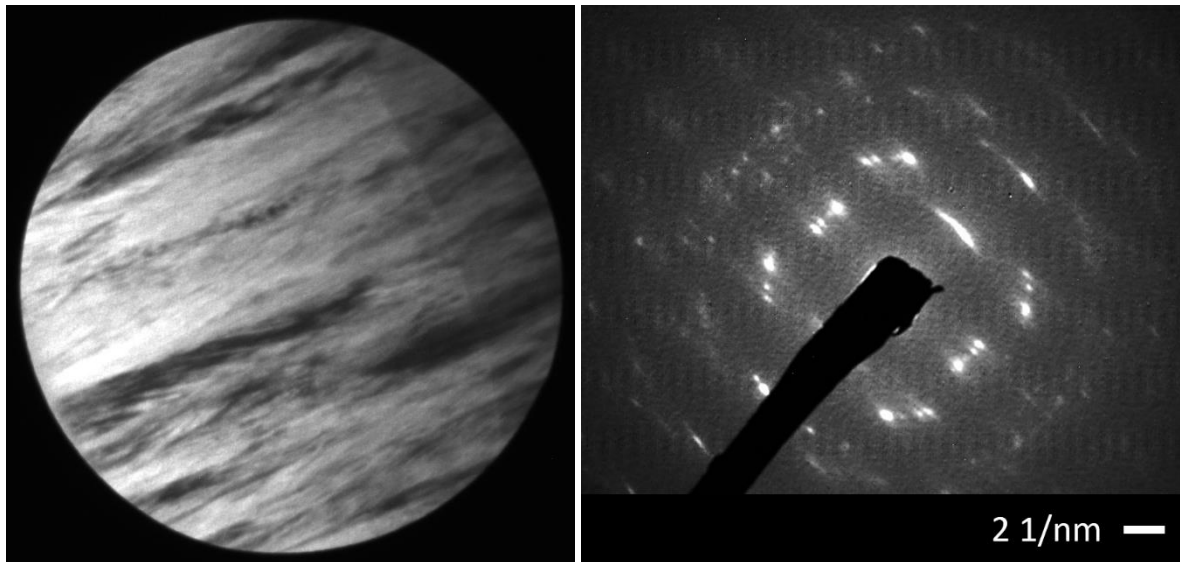
4.4.1. Wpływ ciśnienia i mocy rozpylania magnetronu

Chociaż wszystkie powłoki WB osadzone metodą rozpylania magnetronowego cechuje podobna mikrostruktura, skład chemiczny i fazowy, to zauważono pewne różnice między powłokami osadzonymi w różnych warunkach. Po pierwsze analiza SEM-EDS pokazała, że ze wzrostem mocy rozpylania z 50 do 90 W stosunek B/W wzrasta z 1,4 do 1,66. Odwrotne zachowanie zaobserwowano w przypadku wzrostu ciśnienia argonu: zwiększenie ciśnienia z $3,7 \cdot 10^{-3}$ do $9,8 \cdot 10^{-3}$ mbar spowodowało zmniejszenie stosunku B/W z 1,65 do 1,46. Podane wartości B/W obarczone są znacznym błędem pomiaru, jednak ze względu na to, że wszystkie pomiary wykonano w tych samych warunkach (ten sam detektor i napięcie przyspieszające), to uznano, że można je między sobą porównać jakościowo. Zmiana udziału boru w składzie powłoki odgrywają dużą rolę w zmianie własności materiału, ponieważ mogą powodować zmianę wartości stałych sieci i pojawienie się naprężeń wewnętrznych w powłoce. Oczekiwany jest wzrost wartości parametru a oraz spadek wartości parametru c wraz ze zwiększeniem udziału boru w powłoce [23]. Niestety ze względu na występowanie tylko pojedynczej linii dyfrakcyjnej w widmie XRD oraz pewnej szerokości plamki dyfrakcyjnej na zdjęciach SAED TEM nie było możliwe dokładne określenie zmiany stałych sieci między różnymi powłokami.

Największa zmiana między powłokami osadzonymi w różnych warunkach została zaobserwowana na zdjęciach TEM, gdzie widać zmiany kierunku wzrostu ziaren. W przypadku powłoki $WB_{2,5}\#50-9,8$ (rys. 58) kolumnowe ziarna rosną niemal idealnie prostopadle do podłoża – odchylenie nie przekracza 3° . W odróżnieniu od tej powłoki, płaszczyzny SAED powłok $WB_{2,5}\#60-9,8$ (rys. 60) i $WB_{2,5}\#60-6,8$ SAED (rys. 61) wskazują na to, że pewne ziarna mają znaczące odchylenia od idealnie prostopadłego do powierzchni powłoki kierunku i rosną pod kątem od 70 do 90° do podłoża. Oznacza to, że dla wyższych mocy rozpylania i niższych ciśnień roboczych kierunek wzrostu ziaren jest mniej uporządkowany.



Rys. 60. Próbka $WB_{2,5}\#60-9,8$, a) wybrany obszar dla którego wykonano dyfrakcję, b) obraz dyfrakcyjny (SEAD).

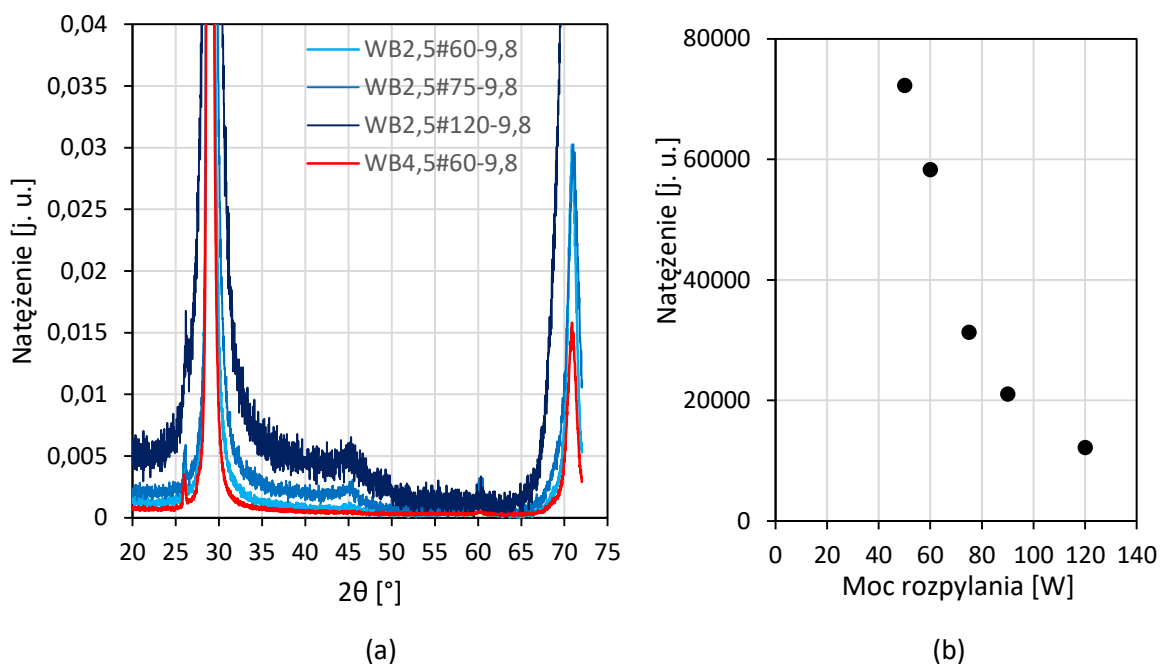


(a)

(b)

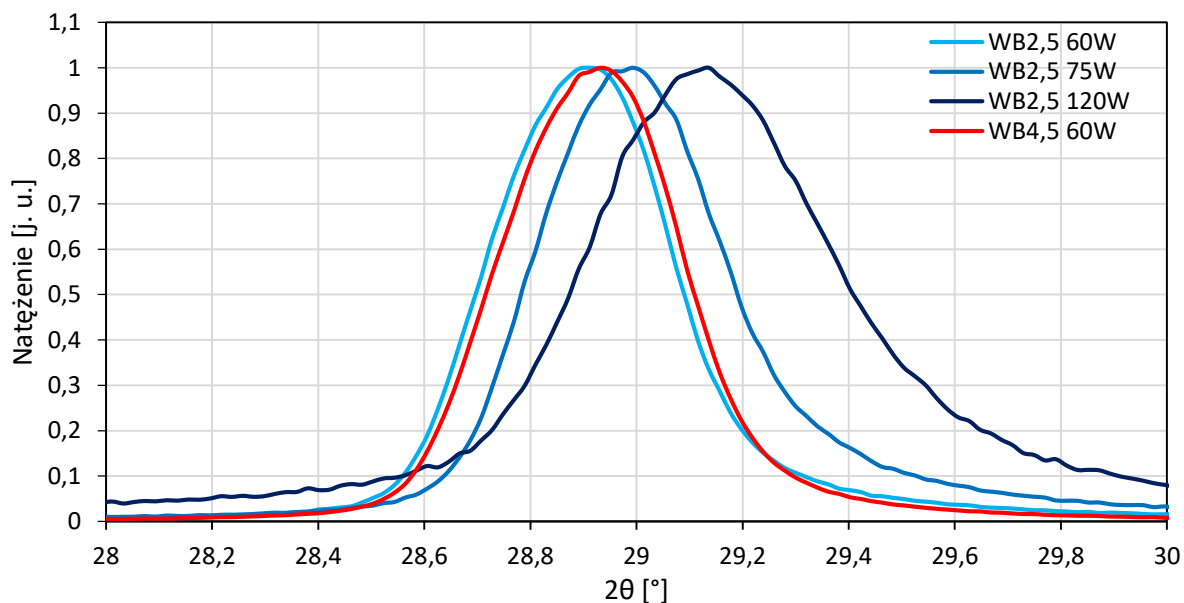
Rys. 61. Próbka $WB_{2,5}\#60-6,8$, a) wybrany obszar dla którego wykonano dyfrakcję, b) obraz dyfrakcyjny (SEAD).

Dokładna analiza XRD przynosi kolejną ciekawą obserwację. Na rys. 62 a pokazano widma XRD powłok osadzonych przy różnych mocach rozpylania, znormalizowanych do natężenia linii dyfrakcyjnej o wskaźniku Millera (101), natomiast rys. 62 b pokazuje zależność między natężeniem linii (101) i mocą rozpylania. Jak można zauważyć, ze zwiększeniem mocy rozpylania zwiększa się natężenie linii dyfrakcyjnej dla kąta Bragga $2\theta = 71^\circ$ (rys. 62. a) i zmniejsza się natężenie pików (101) (rys. 62 b), co może wskazywać na zmniejszenie stopnia uporządkowania. Porównanie natężenia pików (101) dla różnych próbek było możliwe, ponieważ wszystkie były mierzone w przy tych samych parametrach skanowania. Podsumowując, niższa moc rozpylania sprzyja bardziej uporządkowanemu wzrostowi ziaren w płaszczyźnie (101).



**Rys. 62. XRD powłok z borku wolframu przy natężeniu znormalizowanym do pików (101),
b) Zależność natężenia linii dyfrakcyjnej (101) od mocy rozpylania.**

W ramach analizy dyfraktogramów XRD porównano także zmianę położenia i szerokości półkowej linii dyfrakcyjnej (101) powłok osadzanych przy różnej mocy rozpylania (patrz rys. 63).



Rys. 63. Zmiana położenia i kształtu linii dyfrakcyjnej w zależności od mocy rozpylania. Natężenie linii dyfrakcyjnych znormalizowano.

Okazało się, że wraz ze wzrostem mocy rozpylania, położenie linii dyfrakcyjnej przesunęło się w kierunku wyższych kątów, a ich szerokość połówkowa nieznacznie wzrosła. Wyniki analizy XRD powłok osadzanych przy różnej mocy rozpylania przedstawiono w tabeli 17.

Tab. 17. Analiza XRD powłok osadzanych przy różnej mocy rozpylania. W tabeli porównano pozycję i szerokość połówkową linii dyfrakcyjnej od płaszczyzny (101) α -WB.

Nazwa	Moc rozpylania [W]	Pozycja piklu [°]	Odległość między-płaszczyznowa [Å]	Szerokość połówkowa [°]	Rozmiar krystalitów [nm]
WB _{2,5} #50-9,8	50	28,94	3,085	0,30	28,6
WB _{2,5} #60-9,8	60	28,91	3,088	0,33	26,0
WB _{2,5} #75-9,8	75	28,99	3,080	0,34	25,2
WB _{2,5} #120-9,8	120	29,13	3,065	0,45	19,1
WB _{4,5} #40-9,8	40	28,92	3,087	0,33	26,0
WB _{4,5} #60-9,8	60	28,92	3,087	0,35	24,5

Zmiana położenia linii dyfrakcyjnej może być efektem zmiany parametrów sieci krystalicznej związanych z naprężeniami lub zmianą składu chemicznego materiału. Te ostatnie mogą potwierdzać wcześniej przytoczone wyniki analizy SEM-EDS (ze wzrostem mocy rozpylania z 50 do 90 W stosunek B/W wzrasta z 1,4 do 1,66). Zwiększenie szerokości połówkowej oznacza zmniejszenie rozmiaru krystalitów, które może być związane z bombardowaniem powłoki przez wysokoenergetyczne elektrony których obecność będzie konsekwencją użycia wyższych mocy rozpylania. Nie zamieszczono porównania dyfraktogramów XRD powłok osadzanych przy różnym ciśnieniu roboczym, ponieważ nie różniły się one między sobą.

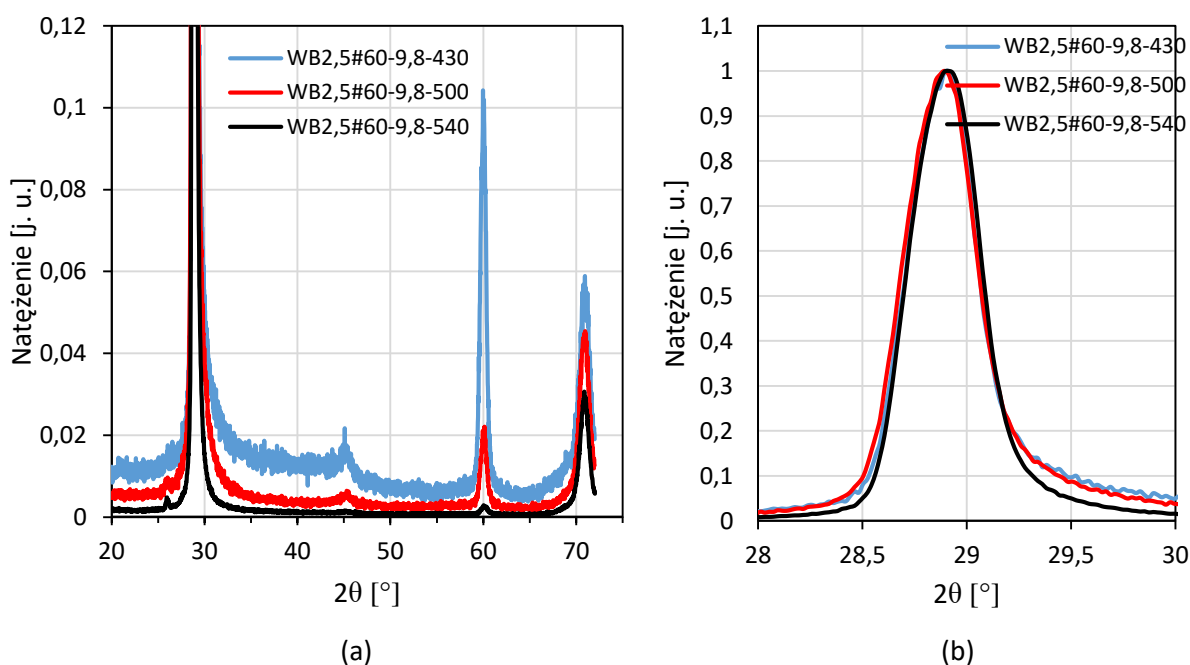
4.4.2. Wpływ temperatury podłoża

W pracy zbadano wpływu temperatury podłoża na własności powłok α -WB osadzanych magnetronem. Zestawienie parametrów osadzania powłok przy różnej temperaturze podłoża pokazano w tabeli 18.

Tab. 18. Zestawienie powłok osadzanych przy różnej temperaturze podłoża.

Nazwa	Tarcza	Moc rozpylania [W]	Ciśnienie argonu [10^{-3} mbar]	Temperatura podłoża [°C]	Szybkość osadzania [nm/min]
WB _{2,5} #60-9,8-500	WB _{2,5}	60	9,8	500	25
WB _{2,5} #60-9,8-430	WB _{2,5}	60	9,8	430	23
WB _{2,5} #60-9,8-320	WB _{2,5}	60	9,8	320	21
WB _{2,5} #60-9,8-RT	WB _{2,5}	60	9,8	RT	-

Zauważono, że wraz ze wzrostem temperatury podłoża z 320 do 540 °C nieznacznie zwiększyła się szybkość osadzania powłok, co może być związane ze wzrostem adhezji. Jak już zostało powiedziane wcześniej powłoki osadzane w temperaturze pokojowej były amorficzne, słabo przylegały do podłoża, pękały i z tego powodu nie będą omawiane. Zwiększenie temperatury podłoża do 320 °C polepszyło adhezję, jednak powłoki pozostały nadal amorficzne. Dopiero, gdy temperatura podłoża osiągnęła wartość 430 °C powłoki miały krystaliczną strukturę α -WB. Dalsze zwiększanie temperatury spowodowało zmniejszenie natężenia linii dyfrakcyjnej na pozycji $60^\circ 2\theta$, która odpowiada płaszczyźnie (202) fazy α -WB (rys. 64), jednak trudno jednoznacznie wskazać przyczynę zmiany natężenia tej linii dyfrakcyjnej. Pozycja linii dyfrakcyjnych powłok osadzanych na podłożu o różnej temperaturze nie zmieniała się, co wskazuje na brak zmian w stechiometrii i naprężeniach własnych porównywanych powłok.



Rys. 64. Porównanie znormalizowanych widm XRD powłok osadzanych magnetonem na podłożu o różnej temperaturze.

4.5. Test nanoindentacji

Własności mechaniczne powłok takie jak twardość i moduł Younga zbadano w teście nanoindentacji, za pomocą systemu NanoTest Vantage®. Badania były wykonane Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku. W trakcie badania wykorzystany był diamentowy wgłębnik Berkovicha za pomocą którego wykonano przynajmniej 8 odcisków przy danym obciążeniu. W przypadku testu indentacji w skali nanometrowej należy uwzględnić dokładny kształt wgłębnika na jego wierzchołku. Dlatego przed procedurą pomiaru używany system był kalibrowany, a dla każdego obciążenia użyto funkcji dopasowania powierzchni wgłębnika.

Odciski były wykonane wzdłuż linii, a odległości między nimi były równe 50 μm . W celu wyeliminowania wpływu pełzania próbki, maksymalne obciążenie było utrzymane na próbce przez 2 s. Każda krzywa obciążania i odciążania była rejestrowana kolejno w trakcie 10 i 5 s. Mierzony podczas pomiarów dryf termiczny mieścił się w zakresie od 0,01 do 0,15 nm/s. Twardość (H) i moduł Younga (E) określono na podstawie krzywych obciążania i odciążania metodą Olivera i Pharra [104] zgodnie ze wzorami

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{\alpha P_{max}}{h_c^2} \quad (4.5.1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4.5.2)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S_k}{\sqrt{A}} \quad (4.5.3)$$

$$S_k = \frac{dP}{dh} \quad (4.5.4)$$

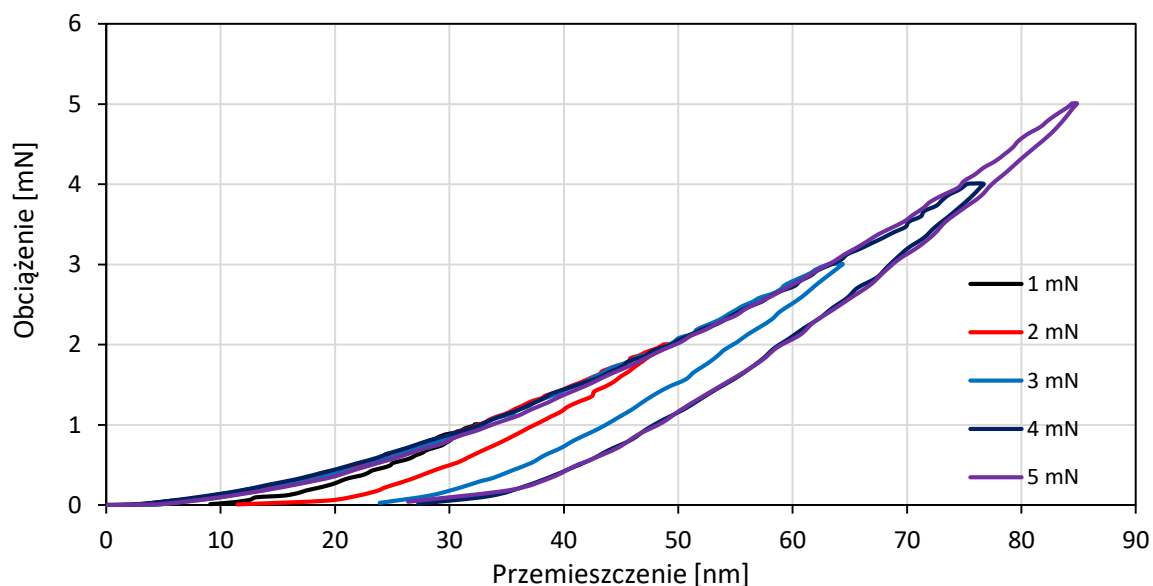
gdzie P_{max} oznacza maksymalne obciążenie wgłębnika, α jest współczynnikiem kształtu wgłębnika, h głębokością wejścia indentera, S_k sztywnością kontaktową wyznaczaną eksperymentalnie na podstawie krzywej odciążania (tangens kąta nachylenia krzywej odciążania), A polem powierzchni styku wgłębnika z badaną powierzchnią (w przypadku wgłębnika Berkovicha i Vickersa $A \approx 24,5 \cdot h^2$), E_r oznacza zredukowany moduł Younga, ν współczynnik Piossona, a indeks i odnosi się do materiału wgłębnika ($E_i \approx 1200$ GPa, $\nu_i = 0,07$). Przy obliczeniach modułu Younga założono, że współczynnik Piossona fazy WB jest równy $\nu = 0,261$ [21].

Prawidłowy pomiar własności mechanicznych powłok i wyeliminowanie wpływu podłoża na wynik pomiaru wymaga, aby maksymalna głębokość indentacji nie przekraczała 1/10 grubości powłoki. Wiedząc, że grubość powłok wynosiła $1 \pm 0,1$ μm , powinny być one badane przy maksymalnym obciążeniu wgłębnika równym 5 mN (wtedy głębokość odcisku nie przekraczała 100 nm). Badania przy

tak małym obciążeniu powodują zawyżenie wyniku twardości zgodnie z prawem wzrostu twardości przy zmniejszaniu głębokości odcisku (Indentation Size Effect – ISE, zależność tą opisano w dodatku), dlatego zostały wykorzystane głównie do porównania twardości powłok osadzanych przy różnych parametrach procesu.

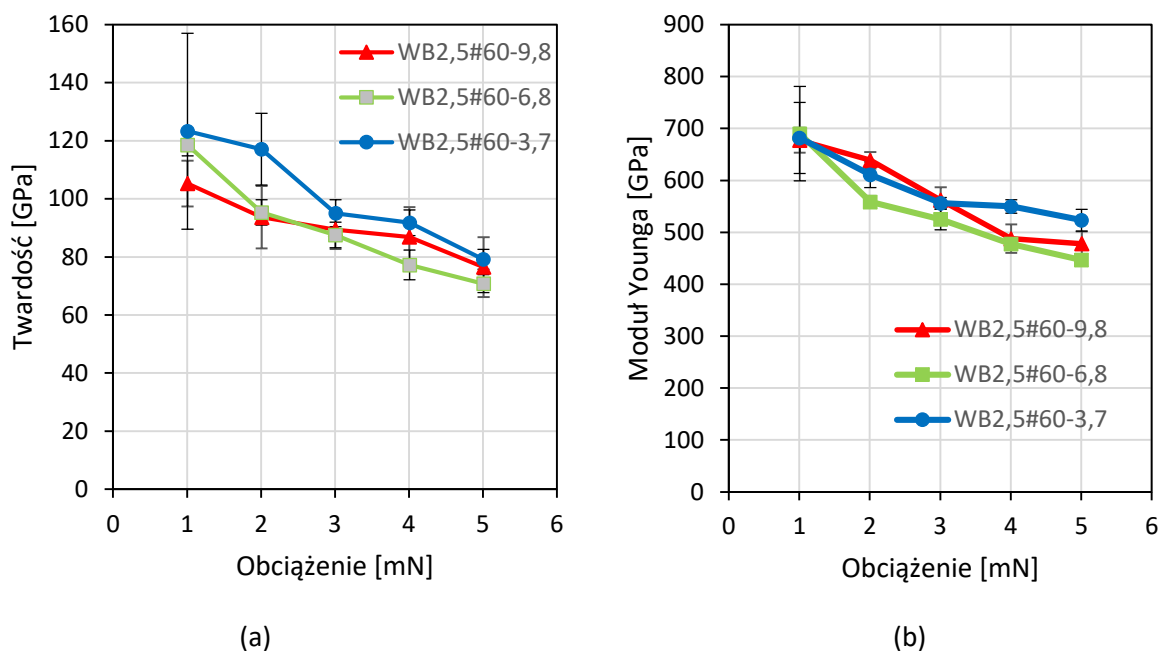
4.5.1. Wyniki twardości i porównanie powłok

Wyniki pomiaru twardości powłok osadzonych magnetronem były bardzo powtarzalne. Ponadto, podczas nanoindentacji nie zaobserwowano pęknięć ani delaminacji powłok, co wskazuje na dobrą adhezję do podłoża. Typowa krzywa obciążenie-odkształcenie zarejestrowana podczas testu nanoindentacji została przedstawiona na rys. 65.



Rys. 65. Typowa krzywa obciążenie-odkształcenie zarejestrowana podczas testu nanoindentacji dla obciążeń od 1 do 5 mN, powłoka WB_{2,5}#60-9,8.

Na podstawie krzywych obciążania-odciążania wyznaczono twardość i moduł Younga powłok. Dzięki temu, że wszystkie próbki były mierzone w tych samych warunkach (tj. na tym samym urządzeniu, za pomocą jednego wgłębnika i przy tych samych obciążeniach), można je porównać między sobą. Rys. 66 a przedstawia zmiany twardości, a rys. 66 b moduł Younga powłok w zależności od przyłożonego obciążenia dla powłok osadzanych przy różnym ciśnieniu roboczym. Maksymalne zagłębienie przy obciążeniu 5 mN wynosiło 82 nm, dlatego twardość podłoża nie ma wpływu na wynik pomiaru.



Rys. 66. Zależność a) twardości i b) modułu Younga od obciążenia węgelnika, powłoki WB osadzone przy mocy rozpylania 60 W.

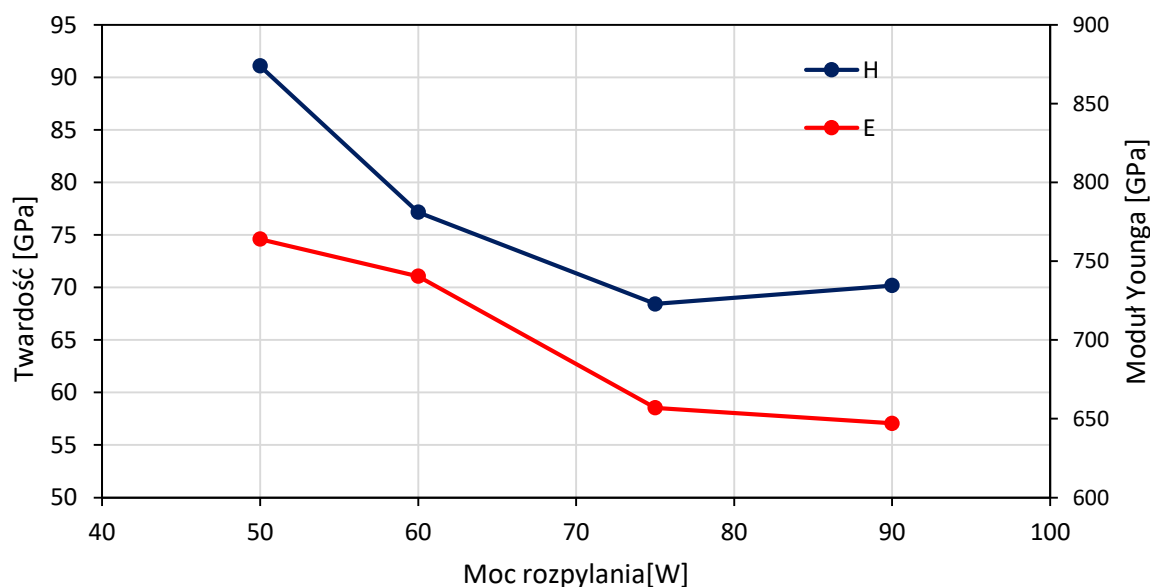
Na podstawie przedstawionych danych widać, że twardość powłok osadzonych przy różnym ciśnieniu gazowego prawie nie zmienia się i wynosi około 80 GPa przy obciążeniu 5 mN.

Widoczne na rys. 66 zwiększenie twardości przy małych obciążeniach jest związane z dobrze znanym ISE wynikającym z błędów określenia powierzchni wgłębienia przy małych obciążeniach [130]. Za niezwykle wysokie wyniki twardości zarejestrowane dla obciążeń 1 – 2 mN odpowiada trudność określenia momentu wystąpienia kontaktu węgelnika z badaną powierzchnią, mała głębokość zagłębienia i w końcu dokładność kształtu węgelnika [131, 52]. Chociaż twardość powłok była mierzona przy kilku obciążeniach najbardziej wiarygodne wyniki uzyskano dla obciążenia 5 mN, ponieważ są one w mniejszym stopniu obciążone błędem ISE, a jednocześnie nie przekraczają głębokości indentacji równej 1/10 grubości powłoki. Z tego powodu wyniki twardości i modułu Younga prezentowane w tabeli 19 przedstawiono tylko dla obciążenia węgelnika równego 5 mN. W tabeli przedstawiono wartości zredukowanego modułu Younga, ponieważ wartość ta była bezpośrednio mierzona.

Tab. 19. Twardość, zredukowany moduł Younga i moduł Younga powłok rozpylonych magnetronem.

Nazwa	Max, głębokość [nm]	Twardość [GPa]	Zredukowany moduł Younga [GPa]	Moduł Younga [GPa]
WB _{2,5} #50-9,8	71,4	91	478	764
WB _{2,5} #60-9,8	78,6	77	469	740
WB _{2,5} #75-9,8	81,9	68	436	657
WB _{2,5} #90-9,8	81,9	70	432	647
WB _{2,5} #60-6,8	80,9	70	446	682
WB _{2,5} #60-3,7	78,6	79	523	897
WB _{2,5} #60-9,8-320	82,6	65,7	435	653
WB _{2,5} #60-9,8-430	79,9	78,1	458	711

Okazało się, że twardość amorficznej powłoki WB_{2,5}#60-9,8-320 osadzonej na podłożu o temperaturze 320 °C jest nieco niższa niż powłok krystalicznych osadzonych na podłożu o temperaturze powyżej 430 °C. Pomimo niższej twardości ten typ powłoki może mieć szerokie zastosowania, ponieważ dzięki niższej temperaturze podłoża może być osadzany na stopach metali lekkich. Powłoki krystaliczne, osadzone na podłożu o temperaturze powyżej 430 °C nie różnią się między sobą twardością. Analiza przedstawionych danych pokazuje również, że zmniejszenie mocy rozpylania skutkuje wzrostem twardości i modułu Younga wytworzonych powłok. Zależność ta została pokazana na rys. 67.



Rys. 67. Twardość (H) i moduł Younga (E) powłok α -WB osadzanych przy ciśnieniu $9,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Obciążenie węglownika 5 mN.

Zmiana twardości powłok osadzonych przy różnej mocy rozpylania może wynikać ze zmian stopnia uporządkowania, składu chemicznego i naprężeń własnych powłok. Twardość i moduł Younga prezentowanych tu powłok osadzonych magnetronem jest wyższa niż wskazywałyby na to obliczenia teoretyczne i dotychczas prezentowane w literaturze wartości twardości i modułu Younga dla fazy α -WB (przedstawione w tabeli 20).

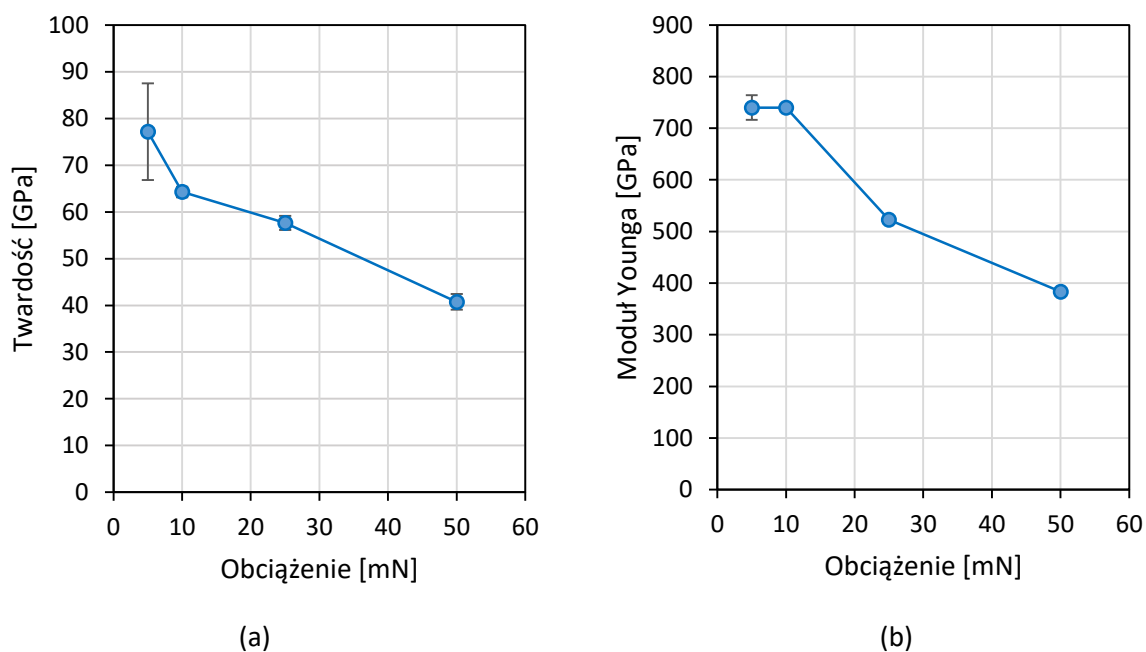
Tab. 20. Dotychczas prezentowane wartości twardości i modułu Younga dla materiału α -WB.

Autorzy	Cechy charakterystyczne WB	Obciążenie [N]	Twardość [GPa]	Moduł Younga [GPa]
Okada i wsp. [26]	Kryształy o orientacji (001), wielkość kryształów $30 \div 50 \mu\text{m}$	0,98	$26,7 \pm 1,2$ (B/W = 0,8) $25,03 \pm 0,4$ (B/W = 11,15)	-
Chen i wsp. [25] Chen i wsp. [98]	Polikrystaliczny materiał objętościowy, wielkość ziaren: $\approx 37 \text{ nm}$	4,9	$28,9 \pm 0,8$	$437,48 \pm 0,52$ ($\nu = 0,227$)
Samsonov i wsp. [133]	Borowany wolfram	-	$33,3 \pm 2,7$	-
Khor i wsp. [66]	Borowany wolfram, materiał krystaliczny o preferowanej orientacji (200)	0,8	$19,01 \pm 1,17$	-
Cheng i wsp. [21]	Obliczenia teoretyczne	-	19,8	502 ($\nu = 0,261$)
Liang i wsp. [17]	Obliczenia teoretyczne	-	21,5	527 ($\nu = 0,253$)
Zhao i wsp. [14]	Obliczenia teoretyczne	-	-	552 ($\nu = 0,25$)
Gou i wsp. [16]	Obliczenia teoretyczne	-	-	505 ($\nu = 0,256$)

Zjawisko wzrostu twardości materiału wytworzonego pod postacią powłoki zostało już zaobserwowane i opisane np. w pracach [105] i [107]. W wytworzonych powłokach wysoka wartość twardości jest prawdopodobnie związana z wysokim stopniem uporządkowania i nanoziarnistą strukturą materiału. W odniesieniu do prawa Halla-Petcha twardość materiału wzrasta ze zmniejszeniem rozmiaru ziaren materiału [63]. Co więcej Goncharov [132] przedstawił obszerną analizę literatury na temat powłok borków metali przejściowych gdzie pokazuje, że twardość dwuborków metali przejściowych o strukturze kolumnowej jest 1,5 – 2 razy wyższa niż tych samych materiałów wytworzonych jako próbki objętościowe lub powłok nieposiadających takiej mikrostruktury. W odniesieniu do rys. 62 b i rys. 67 wraz ze wzrostem orientacji (101), wzrastała twardość i dla najsilniejszej orientacji (101) osiągnęła najwyższą wartość równą 91 GPa. Wyniki te wydają się potwierdzać tezę, że wyższe wartości twardości uzyskiwane są dla materiału o bardziej kierunkowej strukturze.

4.5.2. Ocena wyników testu nanoindentacji

Dotychczas przedstawione wyniki pokazują, że powłoki α -WB osadzone magnetronem są supertwarde, jednak pewne zastrzeżenie może budzić wykonywanie ich przy małym obciążeniu wgłębnika równym 5 mN. Dla przypomnienia, obciążenie to wybrano, ponieważ pozwala na pomiar twardości powłoki bez udziału twardości podłoża. Rozważając wiarygodność przedstawionych wyników zauważono, że problem pomiarów twardości był już wielokrotnie dyskutowany w literaturze, np. [48, 59] i najczęściej proponowanym rozwiązaniem jest wykonywanie pomiarów twardości dla zwiększającego się obciążenia do momentu uzyskania obszaru plateau (wynik twardości niezależny od przyłożonego obciążenia). Na podstawie przedstawionych wstępnych badań twardości (przy obciążeniu do 5 mN) zdecydowano, że powłoka $WB_{2,5}\#60-9,8$ zostanie ponownie zmierzona również przy wyższym obciążeniu równym 10, 25 i 50 mN. Wyniki testu nanoindentacji przedstawiono na rys. 68.



Rys. 68. Wyniki a) twardości i b) modułu Younga powłoki $WB_{2,5}\#60-9,8$.

Analizując wyniki pomiarów twardości przy wyższych obciążeniach 25 i 50 mN należy zwrócić uwagę na to, że maksymalna głębokość wgłębnika znacznie przekraczała 1/10 grubości powłoki (patrz tab. 21), co oznacza że wynik badania przedstawia twardość kompozytu powłoka-podłoże. Dla przypomnienia, twardość podłoża krzemowego była równa $10,7 \pm 0,7$ GPa. Mimo tego zarejestrowane twardości nadal są bardzo wysokie. Dodatkowo, pomimo nagłego spadku twardości dla obciążenia 50 mN spowodowanego udziałem twardości podłoża w ostatecznym wyniku twardości, wyniki twardości nadal przekraczają 40 GPa (tab. 21).

Tab. 21. Twardość, zredukowany moduł Younga i moduł Younga powłoki WB_{2,5}#60-9,8.

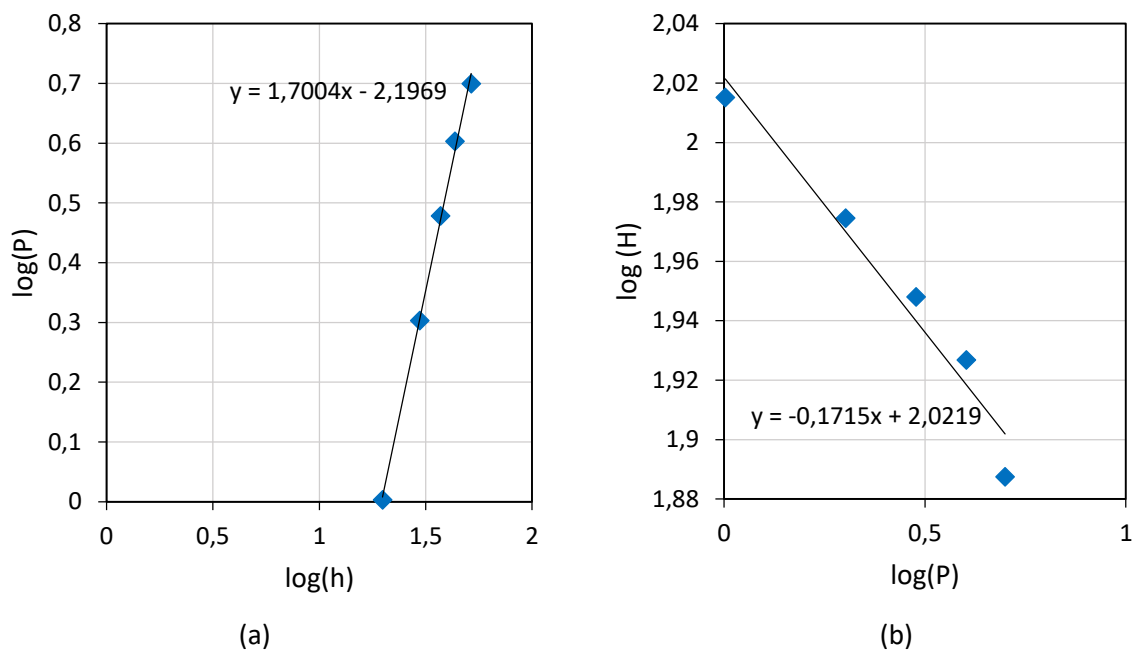
Obciążenie [mN]	Max. głębokość [nm]	Twardość [GPa]	Zredukowany moduł Younga [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Grubość powłoki [nm]
10	114	64	466	740	902
25	198	58	377	523	902
50	320	41	302	383	902

Inną metodą oceny twardości na podstawie testu nanoindentacji jest procedura obliczeniowa przedstawiona w pracy Milman i wsp. [58] i opisana w dodatku. Procedurę tą wykonano dla próbek WB_{2,5}#60-9,8, dla obciążeń wgłębnika od 1 do 5 mN. Dane wykorzystane do obliczeń przedstawiono w tabeli 22.

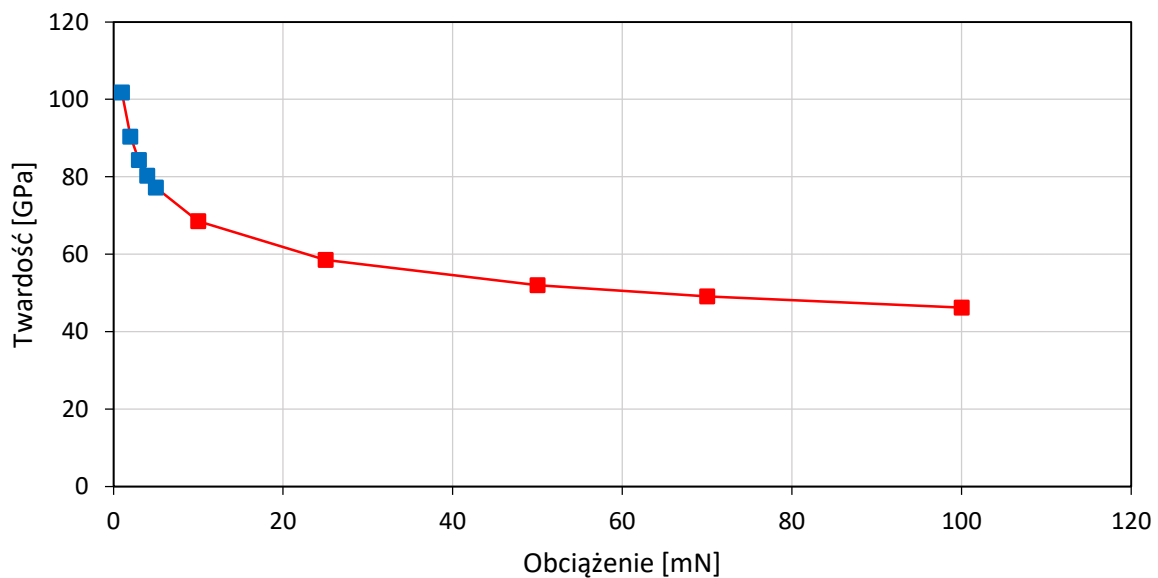
Tab. 22. Dane z testu nanoindentacji próbki WB_{2,5}#60-9,8

Głębokość odkształcenia plastycznego (h) [nm]	Obciążenie (P) [mN]	Twardość (H) [GPa]
19,79	1,01	103,54
29,59	2,01	94,29
37,05	3,01	88,71
43,39	4,01	84,48
51,70	5,01	77,16

Na rys. 69 przedstawiono wykresy na podstawie których wyznaczono współczynniki m i n potrzebne do określenia zmian twardości pod wpływem zmiany obciążenia (P) i głębokości indentacji (h). Rys. 70 przedstawia wyniki obliczeń twardości powłoki dla obciążeń do 100 mN. Przedstawione wyniki potwierdzają niezwykle wysoką twardość powłok osadzonych magnetronem.



Rys. 69. Wykresy $f(\log(h)) = \log(P)$ i $f(\log(P)) = \log(H)$, na podstawie których wyznaczono współczynniki m i n .



Rys. 70. Wyniki obliczeń twardości wewnętrznej materiału na podstawie procedury Milmana [58].

Na niebiesko zaznaczono punkty, które były wykorzystane do obliczeń, na czerwono wyniki obliczeń twardości przy większych obciążeniach wgłębnika.

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok z borków wolframu, które były osadzane z dwóch rodzajów tarcz: $WB_{2,5}$ i $WB_{4,5}$. Powłoki były osadzane nanosekundowym laserem impulsowym o długościach fali 355 i 1064 nm lub magnetronem z zasilaczem RF. Dla powłok osadzanych laserem impulsowym zbadano wpływ długości fali promieniowania laserowego, fluencji i temperatury podłoża na właściwości powłok. W procesie PLD szybkość osadzania zgodnie z oczekiwaniami wzrastała z fluencją i była znacząco większa podczas ablacji promieniowaniem o długości 355 nm. Powłoki osadzone metodą PLD miały na powierzchni liczne krople, które były przyczyną wysokiej chropowatości (średnie odchylenie od profilu R_a było równe $0,23 \mu\text{m}$). Wielkość i liczba kropli była mniejsza w przypadku powłok osadzanych z tarczy $WB_{2,5}$ oraz osadzonych przy użyciu promieniowania o dłuższej fali i niższej fluencji. Jako przyczynę powstawania kropli na powierzchni powłok wskazano obecność w materiale tarczy obszarów bogatych w bor. Bor ma dużo niższą temperaturę krytyczną niż wolfram i borki wolframu, przez co fluencje powyżej 5 J/cm^2 powodowały jego wybuchowe wrzenie (eksplozję fazy). Zmniejszenie fluencji do $1,7 \text{ J/cm}^2$ przy długości fali 355 nm zmniejszyło rozmiar i liczbę kropli, jednak nie całkowicie. Z kolei ablacja tarczy promieniowaniem 1064 nm przy fluencji $1,7 \text{ J/cm}^2$ spowodowała selektywne odparowanie boru, co oznacza, że próg ablacji wolframu promieniowaniem 1064 nm leży powyżej fluencji $1,7 \text{ J/cm}^2$.

Powłoki osadzone metodą PLD bez grzania podłoża były całkowicie amorficzne, a powłoki osadzone na podłożu o temperaturze $570 \text{ }^\circ\text{C}$ składały się z dwóch faz: amorficznej i krystalicznej. Udział fazy amorficznej był najmniejszy w przypadku powłok osadzanych z tarczy $WB_{2,5}$ oraz zmniejszył się ze spadkiem fluencji i wzrostem długości fali. Powłoka osadzona z tarczy $WB_{2,5}$ promieniowaniem o długości 1064 nm przy fluencji $9,3 \text{ J/cm}^2$ składała się z fazy $\beta\text{-W}_2\text{B}$ i fazy $\beta\text{-WB}$, które mają mniejszą zawartość boru. Jako przyczynę zmniejszonej zawartości boru (w porównaniu ze składem chemicznym tarczy) wskazano rozpraszanie lekkich atomów boru na ciężkich atomach wolframu i dużo większą ekspansję radialną atomów i jonów boru niż wolframu. Pozostałe powłoki osadzone impulsem laserowym miały strukturę nanoziarnistą i składały się z fazy krystalicznej $\beta\text{-WB}_3$. Ponadto, przy osadzaniu tarczy $WB_{4,5}$ falą 355 nm powłoki miały teksturę (002). Okazało się również, że wszystkie powłoki o fazie krystalicznej $\beta\text{-WB}_3$ pomimo obecności licznych kropli na ich powierzchni mają bardzo wysoką twardość. Zmieniała się ona od 36 ± 10 do $50 \pm 10 \text{ GPa}$ przy obciążeniu 30 mN, zależnie od właściwości powłoki. Wyniki twardości krystalicznych powłok $\beta\text{-WB}_3$ są podobne do prezentowanych przez Rau i wsp. [36].

Dla powłok osadzanych magnetronem określono wpływ mocy rozpylania, ciśnienia roboczego i temperatury podłoża na właściwości powłok. W przypadku tej techniki nie zaobserwowano wpływu

niejednorodności rozpylanych tarcz na gładkość i jednorodność powłok. Powłoki osadzone magnetronem miały bardzo gładką powierzchnię (średnie odchylenie od profilu było równe $R_a=0,002 \mu\text{m}$). Szybkość osadzania tych powłok była przynajmniej dwukrotnie większa niż powłok osadzanych laserem. Zwiększała się ona ze wzrostem mocy rozpylania, natomiast nie zauważono, aby wpływ na nią miało ciśnienie robocze. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że powłoki osadzone na podłożu o temperaturze $320 \text{ }^\circ\text{C}$ i niższej są amorficzne. Powłoki osadzone na podłożu grzanym do temperatury $430 \text{ }^\circ\text{C}$ i wyższej miały drobnoziarnistą strukturę kolumnową, gdzie kolumny rosty prostopadle do powierzchni podłoża a ich średnica wynosiła około $30 - 40 \text{ nm}$. Wszystkie powłoki, niezależnie od tego czy były osadzone z tarcz $\text{WB}_{2,5}$ czy $\text{WB}_{4,5}$, miały strukturę krystaliczną $\alpha\text{-WB}$ o kierunku $[101]$ rosnącym prostopadle do podłoża w całym zakresie badanych ciśnień (od $3,7 \cdot 10^{-3}$ do $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) i badanych mocy rozpylania magnetronu (od 50 do 120 W). Jedną z najważniejszych cech powłok osadzanych magnetronem była bardzo wysoka twardość przekraczającą 40 GPa przy obciążeniu 50 mN . Twardość powłok $\alpha\text{-WB}$ jest wyższa niż przewidywana twardość tego materiału [21] i dotychczas prezentowane wyniki [26], co może być związane z silną orientacją (101) i drobnoziarnistą strukturą powłok.

Porównując powłoki osadzone impulsem laserowym oraz magnetronem można zauważyć, że istnieje między nimi wiele różnic. Przede wszystkim, szybkość osadzania magnetronem jest dużo większa niż w procesie PLD przy użyciu posiadanego lasera. Jednakże użycie lasera o innych parametrach, np. większej częstotliwości repetycji impulsów lub większej energii impulsu (umożliwiającej ablację z większej powierzchni tarczy) może umożliwić zwiększenie szybkości osadzania.

Po drugie, właściwości powłok osadzanych magnetronem są mniej zależne od jednorodności tarczy z której są osadzone. W przypadku osadzania powłok impulsem laserowym z niejednorodnej tarczy wieloskładnikowej proporcje odparowania składników w dużym stopniu zależą od ich własności optycznych, w tym współczynnika odbicia i współczynnika absorpcji promieniowania. Rozważając uproszczony model ablacji tarczy $\text{WB}_{2,5}$ i $\text{WB}_{4,5}$ jako ablacji tarcz złożonych z boru i wolframu zauważymy, że podczas ablacji długością fali 355 i 1064 nm współczynnik odbicia dla wolframu był około dwukrotnie większy niż dla boru a temperatura topnienia wolframu była wyższa niż boru. Oznacza to, że podczas ablacji kolejnych miejsc tarczy odparowywane są porcje materiału o różnym składzie chemicznym i o różnej objętości, przez co osadzenie jednorodnej powłoki jest bardzo utrudnione. Ponadto, niejednorodność tarczy będzie stanowiła duży problem przy określaniu progu eksplozji fazy materiału, skutkując osadzeniem kropli na powierzchni powłoki. Przy rozpylaniu tarczy magnetronem w trakcie całego procesu wybijane są atomy z dużej powierzchni tarczy, co uśrednia skład obłoku plazmowego.

Badane techniki osadzania różnią się również przenoszeniem składu chemicznego materiału tarczy. Może to wynikać z różnicy energii osadzanych cząstek i różnicy rozpraszania cząstek w plazmie laserowej i magnetronowej, jednak nie wykonano badań mogących zweryfikować tą tezę.

Wśród wspólnych cech powłok osadzanych impulsem laserowym i magnetronem możemy wskazać powstawanie powłok o małej adhezji i strukturze amorficznej, gdy są one osadzone na podłożu o temperaturze pokojowej. W przypadku powłok osadzanych na podłożu grzanym do temperatury powyżej 540 °C obie metody osadzania pozwalają na uzyskanie powłok krystalicznych o strukturze drobnoziarnistej i bardzo wysokiej twardości, około dwukrotnie większej niż twardość tarcz, z których były osadzone. Wyniki te są bardzo obiecujące i skłaniają do dalszych badań właściwości borków wolframu i optymalizacji procesu wytwarzania podobnych powłok.

Przedstawione wyniki wskazują możliwości dalszych badań w celu optymalizacji procesu osadzania powłok z borków wolframu:

- W celu osadzenia gładkich powłok z borków wolframu metodą ablacji impulsem laserowym należy dysponować jednofazową tarczą o wysokiej jednorodności, dlatego konieczne są prace nad optymalizacją procesu ich wytwarzania. Alternatywą dla użycia takich tarcz może być ablacja z dwóch tarcz (jedna z boru, druga z wolframu) za pomocą dwóch laserów lub jednego lasera i beamsplitera. Wtedy dla każdej z tarcz możliwe byłoby dobranie fluencji nie przekraczających progu eksplozji fazy oraz sterowanie objętością odparowania każdego ze składników. Niestety, wykorzystywane stanowisko do osadzania powłok nie pozwala na przeprowadzenie eksperymentu z osadzeniem dwóch tarcz metodą ablacji laserowej.
- Dzięki bardzo dużej twardości i gładkości powłoki osadzone magnetronem mogą mieć zastosowanie jako pokrycia przeciwzużyciowe, jednak konieczne są dalsze badania tego materiału. Należy zbadać czy właściwości materiału zmieniają się przy zmianie materiału podłoża, jaka jest adhezja powłok, odporność na zużycie cierne, stabilność cieplna i odporność na korozję.

SPIS PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

Praca zawiera wyniki wielu eksperymentów, których szczegółowa analiza została przeprowadzona przez autora pracy. Poniżej przedstawiono spis wykonawców poszczególnych badań i miejsca ich wykonania. Chciałabym wszystkim serdecznie podziękować za pomoc w powstaniu tej pracy.

Nazwa badania	Wykonawca	Miejsce
Zdjęcia z mikroskopu SEM, pomiar SEM-EDS	mgr inż. Maciej Giżyński	Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
	mgr inż. Justyna Chrzanowska	
Przygotowanie folii FIB i zdjęcia z mikroskopu TEM	mgr inż. Maciej Giżyński	National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japonia
Dyfraktogramy XRD	mgr inż. Piotr Denis	Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Pracownia Fizyki Polimerów
	mgr inż. Justyna Chrzanowska	National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japonia
Test nanoindentacji powłok PLD	dr Neonila Levintant-Zayonts	Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Pracownia Warstwy Wierzchniej
Test nanoindentacji powłok MS	dr inż. Łukasz Kurpaska	Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Laboratorium Badań Materiałowych
Badanie XPS	dr Masahiro Tosa, mgr inż. Justyna Chrzanowska	National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japonia
Skany powierzchni mikroskopem AFM	mgr inż. Krzysztof Zembrzycki	Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Pracownia Modelowania w Biologii i Medycynie
Wykonanie tarczy WB _{2,5} i WB _{4,5}	dr Dariusz Garbiec	Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań

WYKAZ PUBLIKACJI AUTORA

I. Publikacje związane z tematem doktoratu

LISTA A

1. Chrzanowska J., Kurpaska Ł., Giżyński M., Hoffman J., Szymański Z., Mościcki T., Fabrication and characterization of superhard tungsten boride layers deposited by radio frequency magnetron sputtering, CERAMICS INTERNATIONAL, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.166, Vol.42, No.10, pp.12221-12230, 2016
2. Mościcki T., Radziejewska J., Hoffman J., Chrzanowska J., Levintant-Zayonts N., Garbiec D., Szymański Z., WB₂ to WB₃ phase change during reactive spark plasma sintering and pulsed laser ablation/deposition processes, CERAMICS INTERNATIONAL, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.042, Vol.41, pp.8273-8281, 2015
3. Chrzanowska J., Hoffman J., Denis P., Giżyński M., Mościcki T., The effect of process parameters on rhenium diboride films deposited by PLD, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.024, Vol.277, pp.15-22, 2015
4. Mościcki T., Hoffman J., Chrzanowska J., The absorption and radiation of a tungsten plasma plume during nanosecond laser ablation, PHYSICS OF PLASMAS, ISSN: 1070-664X, DOI: 10.1063/1.4933214, Vol.22, pp.103303-1-7, 2015

Prace konferencyjne

5. Chrzanowska J., Denis P., Mościcki T., Hoffman J., Garbiec D., Frąś L., Szymański Z., Characterization of tungsten boride layers deposited in pulsed laser ablation process, SOLMECH 2016, 40TH SOLID MECHANICS CONFERENCE, 2016-08-29/09-02, WARSZAWA (PL), No.P257, pp.1-2, 2016
6. T. Mościcki, J. Chrzanowska, Hydrodynamic Model of Nanosecond Laser Ablation of Tungsten and Boron, THE 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLUID FLOW TECHNOLOGIES BUDAPEST, HUNGARY, SEPTEMBER 1-4, pp.#27-1-8, 2015
7. J. Chrzanowska, T. Mościcki, J. Hoffman, D. Garbiec, Radiofrequency assisted pulsed laser deposition of WBN and ReBN thin films, EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES EUROMAT 2015, WARSAW, POLAND, SEPTEMBER 20-24, pp.1-2, 2015
8. T. Mościcki, D. Garbiec, J. Chrzanowska, J. Hoffman, Pulsed laser deposition of superhard rhenium and tungsten borides, 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIONS IN THIN

FILM PROCESSING AND CHARACTERIZATION ITFPC'2015, 16-20 NOVEMBER, NANCY, FRANCE, pp.99-99, 2015

9. J. Chrzanowska, J. Hoffman, P. Denis, T. Mościcki, The effect of substrate heating on the ReB₂ layers deposited by PLD method, 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIONS IN THIN FILM PROCESSING AND CHARACTERIZATION ITFPC'2015, 16-20 NOVEMBER, NANCY, FRANCE, pp.93-93, 2015
10. J. Hoffman, J. Chrzanowska, T. Mościcki, Comparison of WB_{2.5} thin films deposited by pulsed laser deposition and magnetron sputtering, 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIONS IN THIN FILM PROCESSING AND CHARACTERIZATION ITFPC'2015, 16-20 NOVEMBER, NANCY, FRANCE, pp.94-94, 2015
11. J. Chrzanowska, J. Hoffman. M. Giżyński, T. Mościcki, Investigation of wavelength influence on rhenium diboride films prepared by PLD method, Abstract of international conference „Modern laser applications” 4th edition- INDLAS 2014, 19-23 May, Bran, Romania, pp.24-25, 2014
12. T. Mościcki, J. Hoffman, J. Radziejewska, J. Chrzanowska, N. Levintant- Zayonts, D. Garbiec, Formation of WB₄ thin films using nanosecond Nd-YAG laser, Book of abstracts, 4th National Conference on nano- and micromechanics, Wrocław, Poland, 8-10 July, pp.152-154, 2014

II. Inne publikacje

1. Hoffman J., Chrzanowska J., Mościcki T., Radziejewska J., Stobinski L., Szymański Z., Plasma generated during underwater pulsed laser processing, APPLIED SURFACE SCIENCE, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.185, pp.1-6, 2017
2. Chrzanowska J., Hoffman J., Małolepszy A., Mazurkiewicz M., Kowalewski T.A., Szymański Z., Stobiński L., Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength, PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS, ISSN: 0370-1972, DOI: 10.1002/pssb.201451614, Vol.252, No.8, pp.1860-1867, 2015
3. Hoffman J., Chrzanowska J., Kucharski S., Mościcki T., Mihailescu I.N., Ristoscu C., Szymański Z., The effect of laser wavelength on the ablation rate of carbon, APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE AND PROCESSING, ISSN: 0947-8396, DOI: 10.1007/s00339-014-8506-0, Vol.117, pp.395-400, 2014

BIBLIOGRAFIA

1. J. B. Levine, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3519-3533
2. Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int. J. Refract. Met H* 33 (2012) 93-106
3. H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Preparation of diamond, *Nature* 184 (1959) 1094-1098
4. K. Nassau, J. Nassau, The history and present status of synthetic diamond, *J. Cryst. Growth* 46 (2) (1979) 157-172
5. L. Vel, G. Demazeau, J. Etoutneau, Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications, *Mater. Sci. Eng. B* 10 (2) (1991) 149-164
6. J. F. Shackelford, W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, Floryda 2000
7. L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications, *Mater. Sci. Eng. B* 10 (1991) 149-164
8. M. Griepentrog, B. Mackrodt, G. Mark, T. Linz, Properties of TiN coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering and cathodic arc deposition using a uni- and bipolar pulsed bias voltage, *Surface and Coatins Technology*, 74-75 326, 1995
9. V. L. Solozhenko, E. Gregoryanz, Synthesis of superhard materials, *Mater. Today* 8 (2005) 44-51
10. S. Vepřek, The search for novel, superhard materials, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (5) (1999)
11. B. Xu, Y. Tian, Superhard materials: recent research progress and prospects, *Sci. China Mater* 58 (2015) 132-142
12. H. Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, R. W. Cumberland, A. Kavner, J. M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure, *Science* 316 (5823) (2007) 436-439
13. R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, Osmium diboride, an ultra-incompressible, hard material, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (20) (2005) 7264-7265
14. E. Zhao, J. Meng, Y. Ma, Z. Wu, Phase stability and mechanical properties of tungsten borides from first principles calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13158-1316
15. M. Wang, Y. Li, T. Cui, Y. Ma, G. Zou, Origin of hardness in WB₄ and its implications for ReB₂, TaB₄, MoB₄, TcB₄, and OsB₄, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 101905

16. H. Gou, Z. Li, J. Zhang, H. Niu, F. Gao, R. C. Ewing, J. Lian, Origin of the rigidity in tetragonal MB (M = Cr, Mo and W) and softening of defective WB: First- principles investigations, *Comput. Mater. Sci.* 53 (2012) 460-463
17. Y. Liang, Y. Gou, X. Yuan, Z. Zhong, W. Zhang, Unexpectedly hard and highly stable WB₃ with a noncompact structure, *Chemical Physics Letters* 580 (2013) 48-52
18. H. Gou, Z. Li, L. -M. Wang, J. Lian, Y. Wang, Peculiar structure and tensile strength of WB₄: nonstoichiometric origin, *AIP Advances* 2 (2012) 012171
19. Q. Li, D. Zhou, W. Zheng, Y. Ma, C. Chen, Global structural optimization of tungsten borides, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 136403
20. Y. -F. Wang, Q. -L Xia, Y. Y., First principles calculation on electronic structure, chemical bonding, elastic and optical properties of novel tungsten triboride, *J. Cent. South Univ.* 21 (2014) 500-505
21. X. -Y. Cheng, X. -Q. Chen, D. -Z. Li, Y. -Y. Li, Computational materials Discovery: the case of the W-B system, *Acta Cryst. C* C70 (2014) 85-103
22. R. Kiessling, The crystal structures of molybdenum and tungsten borides, *Acta Chem. Scand.* 1 (1947) 892-916
23. R. Kiessling, The Borides of Some Transition Elements, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 209-227
24. O. V. Sobol, Influence of deposition conditions and annealing temperature on phase composition and structure of W-B system ion-plasma condensates, *Funct. Mater.* 13 (3) (2006) 387-392
25. Y. Chen, D. He, J. Qin, Z. Kou, S. Wang, J. Wang, Ultrahigh-pressure densification of nanocrystalline WB ceramics, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 637-640
26. S. Okada, K. Kudou, T. Lundström, Preparations and Some Properties of W₂B, δ-WB and WB₂ Crystals from High-Temperature Metal Solutions, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 226-231
27. M. Frotscher, W. Klein, J. Bauer, C. -M. Fang, J. -F. Halet, A. Senyshyn, C. Baehtz, B. Albert, M₂B₂ or M₂B₄? A reinvestigation of the Mo/B and W/B system, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 2626-2630
28. T. Mościcki, J. Radziejewska, J. Hoffman, J. Chrzanowska, N. Levintant- Zayonts, D. Garbiec, Z. Szymański, WB₂ to WB₃ phase change during reactive spark plasma sintering and pulsed laser ablation/deposition processes, *Ceramics International* 41 (7) (2015) 8273-8281
29. Q. Gu, G. Krauss, W. Steurer, Transition metal borides: superhard versus ultra-incompressible, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3620-3626
30. R. Mohammadi, A. T. Lech, M. Vie, B. E. Weaver, M. T. Yeung, S. H. Tolbert, R. Kaner, Tungsten tetraboride, an inexpensive superhard material, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108 (2011) 10958-10962

31. X. Cheng, W. Zhang, X. –Q. Chen, H. Niu, P. Liu, K. Du, G. Liu, D. Li, H. –M. Cheng, H. Ye, Y. Li, Interstitial- boron solution strengthened WB_{3+x} , *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 171903
32. J. Chrzanowska, Ł. Kurpaska, M. Giżyński, J. Hoffman, Z. Szymański, T. Mościcki, Fabrication and characterization of superhard tungsten boride layers deposited by radio frequency magnetron sputtering, *Ceramics International* 10 (2016) 12221-12230
33. H. H. Itoh, T. Matsudaira, S. Naka, H. Hamamoto, M. Obayashi, Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2811-2815
34. H.N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, R. Chandra, Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 518 (20) (2010) 5762-5768
35. N. Martin, D. Baretti, C. Rousselot, J. -Y. Rauch, The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r. f. magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 107 (2-3) (198) 172-182
36. J. V. Rau, A. Latini, R. Teghil, A. De Bonis, M. Fosca, R. Caminiti, V. R. Albertini, Superhard tungsten tetraboride films prepared by pulsed laser deposition method, *Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 3738-3743
37. C. Jiang, Z. Pei, Y. Liu, J. Xiao, J. Gong, C. Sun, Preparation and characterization of superhard AlB_2 -type WB_2 nanocomposite coatings, *Phys. Status Solidi A* 210 (6) (2013) 1221-1227
38. Y. M. Liu, C. L. Jiang, Z. L. Pei, H. Lei, J. Gong, C. Sun, Microstructure and properties of AlB_2 -type WB_2 thin films deposited by direct- current magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technolog.* 245 (2014) 108-116
39. T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995
40. Y. Pauleau, *Materials Surface processing by directed Energy techniques*, Elsevier, Great Britain 2006
41. P. Sherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1918)
42. J. J. Gilman, R. W. Cumberland, R. B. Kaner, Design of hard crystals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 1-5
43. J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 125 (1-3)(2000) 322-330
44. A. R. Olszyna, *Ceramika supertwarda*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011

45. J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková, Relationship between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 304-313
46. D. M. Teter, R. J. Hemley, Low- compressibility carbon nitrides, *Science* 271 (5245) (1996) 53-55
47. A. L. Ivanovski, The search for novel superhard and incompressible materials on the basis of higher borides of s, p, d metals, *J. Superhard Mater.* 33 (2) (2011) 73-87
48. Y. Zhao, D. W. He, L. L. Daemen, T. D. Shen, R. B. Schwarz, Y. Zhu, D. L. Bish, Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 3139-3145
49. R. A. Andrievski, Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: achievements and perspectives, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19 (4-6) (2001) 447-452
50. H. Gou, L. Hou, J. Zhang, H. Li, G. Sun, F. Gao, First-principles Study of Low compressibility Osmium Borides, *Appl. Phys. Lett.* 88 (22) (2006) 1904
51. H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB_2 , OsB_2 , and ReB_2 , *Appl. Phys. Lett.* 92 (261904) (2008)
52. J. Musil, J. Vlček, Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surf. Coat. Technol.* 142 (2001) 557-566
53. J. Musil (2006) Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering. A. Cavaleiro, J. T. de Hosson (red.), *Nanostructured coatings*, Springer, 407-463
54. R. D. Adams, *Adhesive bonding: science, technology and applications*, Woodhead Publishing Limited, Abington 2005
55. M. L. Cohen, The theory of real materials, *Ann. Rev. Mate. Sci.* 30, (2000) 1-26
56. F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian, Hardness of covalent crystals, *Phys. Rev. Lett.* 91 (1) (2003) 015502
57. J. Quin, D. He, J. Wang, L. Fang, L. Lei, Y. Li, J. Hu, Z. Kou, Y. Bi, Is Rhenium Diboride a Superhard Material?, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4780-4783
58. Yu.V. Milman, A.A. Golubenko, S.N. Dub, Indentation size effect in nanohardness, *Acta Mater* 59 (2011) 7480- 7487
59. H. -Y. Chung, M. B. Weinberger, J. -M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB_2 , OsB_2 , and ReB_2 , *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 261904
60. J. Haines, J. M. Léger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1-23

61. J. E. Carsley, J. Ning, W. W. Milligan S. A. Hackney, E. C. Aifantis, A simple, mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals, *NanoStructured Materials* 5 (4) (1995) 441-448
62. T. Gray, Periodic table [online]. Periodic table- properties [dostęp: 19 maja 2016]. Dostępny w internecie: <http://www.periodictable.com/Properties/A/BulkModulus.html>
63. E. O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proc. Phys. Soc. London*, B64 (1951) 747-753
64. M. Kayhan, E. Hildebrandt, M. Frotscher, A. Senyshyn, K. Hofmann, L. Alff, B. Albert, Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W₂B₄, *Solid State Sci* 14 (2012) 1656-1659
65. M. Bariş, T. Şimşek, H. Gökmeşe, A. Akkurt, Characterization of W₂B nanocrystals synthesized by mechanochemical method, *Boron* 1 (1) (2016) 45-51
66. K. A. Khor, L. G. Yu, G. Sundararajan, Formation of hard tungsten boride layers by spark plasma sintering boriding, *Thin solid Films* 478 (2005) 232-237
67. M. Usta, I. Ozbek, M. Ipek, C. Bindal, A. H. Ucisik, The characterization of borided tungsten, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 330-334
68. F. O. Goodman, Thermal accommodation coefficients, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1431-1445
69. S. Zhang, *Nanostructured thin films and coatings: mechanical properties*, Tom 1, CRC Press, Boca Raton, 2010
70. E. A. Brandes, G. B. Brook (Eds.), *Smithells Metals Reference Book* (7th edition) (1992), 11–110
71. J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Valvoda, New results in DC reactive magnetron deposition of thin films, *Thin Solid Films* 167 (1988) 107-119
72. R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications – Led Growth of Functional Materials*, John Wiley & Sons Inc. , Hoboken, New Jersey 2007
73. S. Xiao, B. Schöps, A. Ostendorf, Selective ablation of thin films by ultrashort laser pulses, *Phys. Procedia* 39 (2012) 594-602
74. B. Major, *Ablacja i osadzanie laserem impulsowym*, Wydawnictwo naukowe AKAPIT, Kraków 2002
75. H. U. Krebs, *Characterisctic Properties of Laser- Deposited Metallic Systems*, *International Journal of Non- Equilibrium Processing* 10 (1997) 3
76. M. Stafe, C. Negutu, I. M. Popescu, Theoretical determination of the ablation rate of metals in multiple-nanosecond laser pulses irradiation regime, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6353-6358
77. D. W. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, Springer-Verlang, Berlin 1996
78. V. I. Mazhukin, V. V. Nossov, M. G. Nickiforov, I. Smurov, Optical breakdown in aluminium vapor induced by ultraviolet laser radiation, *J. Appl. Phys.* 93 (1) (2003) 56-66

79. B. Thestrup, B. Toftmann, J. Schou, B. Doggett, J. G. Lunney, Ion dynamics in laser ablation plumes from selected metals at 355 nm, *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 175-180
80. A. M. Elsied, N. C. Termini, P. K. Diwakar, A. Hassanein, Characteristics of ions emission from ultrashort laser produced plasma, *Sci. Rep.* 6 (2016) 38256
81. E. Buttini, A. Thum-Jager, K. Rohr, The mass dependence of the jet formation in laser-produced particle beams, *J. Phys. D* 31 (17) (1998) 2165
82. S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, Selected problems of laser ablation theory, *Phys. Usp.* 45 (2002) 293
83. T. Mościcki, J. Hoffman, Z. Szymański, The effect of laser wavelength on laser-induced carbon plasma, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 083306
84. Hoffman J., Chrzanowska J., Kucharski S., Mościcki T., Mihailescu I.N., Ristoscu C., Szymański Z., The effect of laser wavelength on the ablation rate of carbon, *Appl. Phys. A* 117 (2014) 395-400
85. J. Hoffma, T. Mościcki, Z. Szymański, The effect of laser wavelength on heating of ablated carbon plume, *Appl. Phys. A* 104 (3) (2011) 815-819
86. J. R. McKinnon, The fundamental mechanism involved in the production of thin films pulsed laser, PhD Thesis, University of Wollongong 2003
87. V. P. Skripov, *Metastable liquids*, John Wiley & Sons, Inc. , Hoboken, New York 1974
88. N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion, *Applied Physics A Materials Science & Processing* 73 (2001) 199-208
89. P. I. Ignatenko, Phase composition and structure of boride, nitride, and silicide films produced by ion deposition, *Inorg. Mater.* 44 (11) (2008) 1335-1341
90. P. I. Ignatenko, A. A. Goncharov, D. N. Terpii, Texture of transition-metal boride, nitride, and silicide films produced by ion deposition, *Inorg. Mater.* 43 (4) (2007) 344-348
91. P. I. Ignatenko, Deposition of boride, nitride, and silicide coatings with desired crystal morphology and perfection, *Tech. Phys.* 56 (2) 264-268
92. P. I. Ignatenko, Factors determining the formation of nanostructures of transition metal boride and nitride films, *Phys. Sol. St.* 51 (8) (2009) 1730-1737
93. P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172
94. M. Knudsen, Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient, *Ann. Phys.* 339 (4) (1911) 593-656
95. J. Musil, A. J. Bell, J. Vlček, T. Hurkmans, Formation of high temperature phases in sputter deposited Ti-based films below 100°C, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (4) (1996) 2247-2250

96. M. Frotscher, W. Klein, J. Bauer, C. –M. Fang, J. –F. Halet, A. Senyshyn, C. Baetz, B. Albert, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 235501A. Y. Liu, M. L. Cohen, Prediction of new low compressibility solids, Science 245 (4920) (1989) 841-842
97. S. A. Gromilov, S. A. Kinelovskii, A. V. Alekseev, Investigation of W_2B and β -WB high-temperature phases in coatings produced by a shaped charge explosion, J. Struct. Chem. 51 (2010) 1126-1131
98. X. -Q. Chen, C. L. Fu, M. Krčmar, G. S. Painter, Electronic and structural origin of ultraincompressible transition- metal diborides MB_2 ($M=W, Re, Os$), Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 196403
99. J. J. Gilman, Physical chemistry of intrinsic hardness, Mater. Sci. Eng. A 209 (1996) 74-81
100. L. G. Bodrova, M. S. Koval'chenko, T. I. Serebryakova, Preparation of tungsten tetraboride, Sov. Powder Metal. Met. Ceram. 13 (1) (1974) (1-3)
101. N. Gonzalez Szwacki, Unraveling the hardness od $W_{1-y}B_{3+x}$ – the highest boride of tungsten, Cond. Mat. Mtrl. Sci. 1611.01703 (2016)
102. L. Gmelin, Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, Springer, Berlin 1993
103. H. Bückle, Science of hardness testing and its research applications, Ohio 1971, 453-491
104. W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564-1583
105. N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, V. L. Solozhenko, Comment on “Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure”, Science 318 (2007) 1550c
106. V. Brazhkin, N. Dubrovinskaia, M. Nocol, N. Novikov, R. Riedel, V. Solozhenko, Y. Zhao, Nat. Mater. 3 (2004) 576-577
107. A. M. Locci, R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, Reactive Spark Plasma Sintering of rhenium diboride, Ceramics International 35 (2009) 397-400
108. J. Chrzanowska, J. Hoffma, P. Denis, M. Giżyński, T. Mościcki, The effect of process parameters on rhenium diboride films deposited by PLD, Surf. Coat. Technol. 277 (2015) 15-22
109. A. Latini, J. V. Rau, D. Ferro, R. Teghil, V. R. Albertini, S. M. Barinov, Superhard rhenium diboride films: preparation and characterization, Chem. Mater. 20 (2008) 4507-4511
110. J. Hoffman, The effect of recoil pressure in the ablation of polycrystalline graphite by a nanosecond laser pulse, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 235201

111. T. Mościcki, J. Chrzanowska, Hydrodynamic model of nanosecond laser ablation of tungsten and boron, 16th International Conference on Fluid Flow Technologies, 2015.09.01-09.04, Budpeszt, (2015) 27-1-8
112. T. Mościcki, Differences in nanosecond laser ablation and deposition of tungsten, boron and WB₂/B composite due to optical properties, *Int. J. Opt.* 5438721 (2016)
113. N. Morita, A. Yamamoto, Optical and electrical properties of boron, *JJAP* 14 (6) (1975) 825- 831
114. W. S. M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambroschch-Draxl, Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 38 (4) (2009) 1013-1092
115. M. Maździarz, T. Mościcki, Structural, mechanical and optical properties of potentially superhard WB_x polymorphs from first principle calculations, *Mater. Chem. Phys.* 179 (2016) 92-102
116. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, M. L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, *Appl. Opt.* 37 (22) (1998) 5271-5283
117. S. Blairs, M. H. Abbasi, Correlation between surface tension and critical temperatures of liquid metals, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2) (2006) 549-553
118. R. Teghil, L. D'Alessio, M. Zaccagnino, D. Ferro, V. Marotta, G. De Maria, TiC and TaC deposition by pulsed laser ablation: a comparative approach, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 233-241
119. A. M. Słowicka, Z. A. Walenta, Z. Szymański, Expansion of a multi-component laser-ablated plume, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 56 (2011) 11101
120. D. M. Packwood, S. Shiraki, T. Hitosugi, Effect of atomic collisions on the stoichiometry of thin films prepared by pulsed laser deposition, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 036101
121. J. Schou, Physical aspects of the Pulsed laser Deposition technique: the stoichiometric transfer of material from target to film, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5191-5198
122. C. Porneala, D.A. Willis, Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminium, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 211121
123. J. Berlin, Analysis of boron with energy dispersive x-ray spectrometry, *Imaging Microsc.* 13 (2011) 19-21
124. S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M. Naedin, Characterization of zirconia films deposited by r. f. magnetron sputtering, *Mat. Sci. Eng. B* 57 (1998) 28-39
125. R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, Revised structure zone model for thin films physical structure, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 500 (1984)

126. J. A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (4) (1974) 666
127. C. Klamt, A. Dittrich, B. Jaquet, C. Eberl, F. Döring, H. U. Krebs, Largest possible deviations from stoichiometry transfer during pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 701
128. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mulinberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perking-Elmer Corporation, Minnesota 1979
129. Q. N. Meng, M. Wen, C. Q. Qu, C. Q. Hu, W. T. Zheng, Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 2865-2870
130. S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H. –D. Männling, J. L. He, K. Moto, J. Prochazka, A. S. Argon, Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (3) (2003) 532-544, *Boron* 1 (1) (2016) 45- 51
131. A. C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4153-4165
132. A. A. Goncharov, Physical Processes of the Formation of Structure and Properties of Films of Transition- Metal Diborides, *Phys. Met. Metallogr.* 111 (3) (2011) 314-324
133. G. V. Samsonov, G. L. Zhunkovskii, Mechanism of the reaction of refractory metals with boron in vacuum boriding, *Powder Metall. Met. Ceram.* 9 (6) (1970) 472–478

DODATEK:

BADANIE TWARDOŚCI CIENKICH WARSTW

W niniejszej pracy zdecydowano się przedstawić szczegółowo zagadnienie badań twardości, ponieważ w literaturze występuje duża różnorodność analizy i sposobu przedstawiania wyników twardości. Jest to widoczne zwłaszcza w przypadku cienkich powłok, gdzie na wynik pomiaru silnie wpływa głębokość indentacji. Okazuje się, że porównanie wyników badań twardości uzyskanych przez różne grupy badawcze jest prawie niemożliwe, ponieważ wykorzystują one różne typy wgłębników (porównanie różnych typów wgłębników zwiera tabela 1), różne obciążenia i w różny sposób uwzględniają efekt ISE (metody uwzględnienia efektu ISE przedstawiono pod koniec rozdziału, w punktach a – c). W związku z tym konieczny wydaje się komentarz dotyczący możliwych sposobów wykonywania testu twardości oraz tego, w jaki sposób można ujednoczyć i ujednoznaczyć wyniki badania twardości przedstawiane w literaturze.

Twardość jest to właściwość ciał stałych, która określa miarę odporności materiału na odkształcenie trwałe spowodowane działaniem sił skupionych działających na małej powierzchni. Twardość jest jedną z cech materiału, która ma wkład w odporność na zużycie np. przez ścieranie, zarysowanie czy zgniecenie. Zależy ona od rodzaju i gęstości wiązań między atomami, struktury krystalicznej materiału, mikrostruktury oraz naprężeń wewnętrznych. Twardość jest najczęściej mierzoną właściwością mechaniczną i można wyróżnić trzy metody jej pomiaru:

- a) Statyczna próba twardości, która polega ona na wciskaniu w badany materiał wgłębnika wzorcowego. Celem badania jest pomiar odkształceń trwałych badanego materiału spowodowanych oddziaływaniem wgłębnika. W statycznej próbie twardości wykorzystywane są wgłębniki Rockwella, Brinnella, Knoop, Vickersa i Berkovicha.
- b) Twardość dynamiczna, która pozwala na określenie własności sprężystych materiału i związana jest z odkształceniem udarowym. Polega ona na pomiarze strat energii przy odbiciu się wzorcowego bijaka od badanej powierzchni. Wśród metod badania twardości dynamicznej możemy wymienić np. metodę Leeba.
- c) Badania odporności na zarysowanie, które polega na pomiarze rysy, jaką na wyszlifowanej powierzchni badanego materiału robi diamentowy rysik obciążony określonym ciężarem (np. metoda Mohsa).

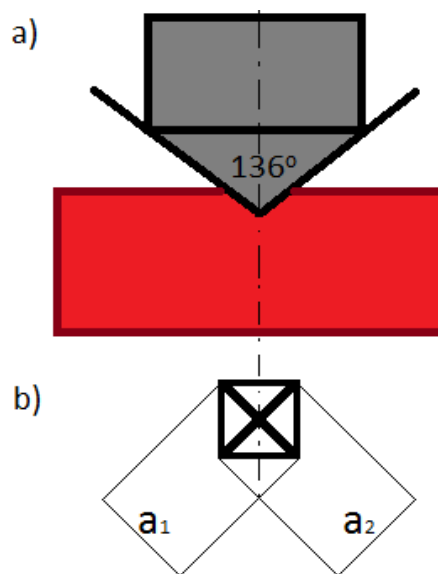
Twardość nie jest stałą materiałową, dlatego porównanie twardości różnych materiałów możliwe jest tylko w obrębie jednej metody i to z pewnymi zastrzeżeniami. Na przykład w przypadku statycznej próby twardości, która jest najbardziej popularną metodą pomiaru twardości, należy

porównywać pomiary wykonywane przy podobnych obciążeniach oraz wykonane węgelnikiem o takiej samej geometrii. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie cech węgelników używanych w statycznej próbie twardości.

Tabela 1. Porównanie cech węgelników używanych w pomiarach twardości [1]

Typ węgelnika	Rockwell	Brinnell	Knoop	Vickers
Oznaczenie	HRB/ HRC	HB	HK	HV
Kształt i materiał	Stożek diamentowy o kącie wierzchołkowym 120° i promieniu zaokrąglenia 0,2 mm (HRC) lub stalowa hartowana kulka o średnicy 1/16'' (HRB)	Kulka stalowa (do badania metali do 450 HB) lub wykonana z węgliku wolframu (do badania metali do 650 HB); średnice kulki: 1, 2,5, 5 lub 10 mm	Diamentowa piramida w kształcie rombu, gdzie stosunek przekątnych jest równy 7:1	Diamentowa piramida o podstawie kwadratu i kącie wierzchołkowym 136°
Siła docisku	3 – 150 kG	1 – 3000 kG	0,01 – 50 kG	0,01 – 100 kG
Metoda pomiaru	Pomiar różnicy zagłębienia węgelnika przy dwu obciążeniach testowych	Pomiar średnicy odcisku	Pomiar dłuższej przekątnej odcisku	Pomiar przekątnych odcisku w kształcie kwadratu
Badane materiały	Metale, twarde polimery	Metale	Metale, cienkie powłoki, materiały kruche (szkło, ceramika)	Metale, cienkie powłoki
Cechy szczególne	Czujniki pomiaru są wyskalowane bezpośrednio w jednostkach twardości; niemożliwość pomiaru twardości cienkich przedmiotów i warstw; wiele skali twardości, co utrudnia porównanie wyników między różnymi skalami	Konieczność uwzględnienia odkształcenia węgelnika w trakcie indentacji; duży rozmiar odcisku, przez co metoda należy do prób niszczących	Możliwość zastosowania mniejszych nacisków niż w metodzie Vickersa; możliwość zmierzenia odcisków mniejszej głębokości	Dzięki temu, że węgelnik jest diamentowy, to w bardzo niewielkim stopniu ulega on odkształceniu

Najczęściej wykorzystywanym wgłębnikiem jest wgłębnik Vickersa, ponieważ pozwala on na wykonanie dokładnych pomiarów w szerokim zakresie obciążeń. Wgłębnik Vickersa wykonywany jest z diamentu, co zapewnia wysoką odporność na odkształcenia. Ma on kształt piramidy o podstawie kwadratu z kątem wierzchołkowym 136° . Kąt ten dobrano tak, aby w tym samym materiale twardość Brinnella przy $d/D = 0,375$ (d - średnica odcisku, D - średnica hartowanej kulki użytej w próbie twardości Brinnella) i twardość Vickersa były równe. Dzięki temu możliwe jest porównanie między sobą twardości Vickersa i Brinnella w zakresie do 250 HBV przy $d/D = 0,375$. Na rysunku 1 przedstawiono charakterystyczny kształt odcisku, który pozostawia wgłębnik Vickersa.



Rysunek 1. a) Schemat pomiaru twardości Vickersa. b) Odcisk wgłębnika Vickersa z zaznaczonymi długościami przekątnych

Wgłębnik Vickersa dzięki swojej geometrii pozostawia na badanym materiale podobny geometrycznie odcisk niezależnie od obciążenia wgłębnika i rozmiaru odcisku. Twardość w skali Vickersa oznacza się symbolem HV i oblicza zgodnie ze wzorem:

$$HV = \frac{P}{A} = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

$$A = \frac{d^2}{1,8544} \quad (2)$$

Gdzie: P - siła nacisku wgłębnika, d - średnia długość przekątnych a_1 i a_2 , A - rzeczywiste pole powierzchni obszaru wgłębnika oddziałujące na materiał

Ponieważ pomiar twardości można wykonywać w bardzo szerokim zakresie obciążeń, możemy wyróżnić następujące typy pomiarów: w skali makro (dla obciążeń powyżej 1 kG), twardość pod małymi obciążeniami (obciążenie od 0,2 do 1 kG), pomiary mikro twardości (dla obciążeń od 0,001 do 0,2 kG)

oraz nanotwardości. W ostatnich latach znacząco wzrosło zainteresowanie badaniami w skali mikro i nano, co wynika m. in. z rozwoju technik charakteryzacji w tej skali. Badania mikro i nanotwardości są szczególnie trudne, ponieważ zachowanie materiałów jest zależne od wielkości odcisku. Przyjmuje się, że wyniki twardości Vickersa są niezależne od obciążenia dla obciążeń powyżej 0,2 kG [1]. Wraz ze zmniejszeniem tej wartości obserwowana jest zależność twardości od głębokości odcisku a także zwiększa się ilość warunków koniecznych do uwzględnienia w celu zapewnienia prawidłowego pomiaru (tabela 2).

Tabela 2. Czynniki wpływające na dokładność pomiaru w badaniach mikro indentacji

Czynniki wynikające z używania danego systemu pomiarowego	Czynniki materiałowe
1. Dokładność przyłożonego obciążenia.	1. Niejednorodność składu materiałowego lub mikrostruktury 2. Tekstura materiału 3. Jakość przygotowania powierzchni 4. Utlenienie powierzchni materiału
2. Efekty inercji, szybkość obciążania.	
3. Kąt przyłożenia obciążenia.	
4. Ruchy poprzeczne węgelnika i próbki.	
5. Czas obciążania.	
6. Dokładność wykonania węgelnika.	
7. Uszkodzenia węgelnika.	
8. Czynniki środowiskowe - wibracje i temperatura.	
9. Nieodpowiednie odległości pomiędzy odciskami lub odległość od krawędzi próbki.	
10. Zbyt duża głębokość odcisku w porównaniu z grubością mierzonego materiału	
11. Kalibracja systemu pomiarowego	

W badaniach małych objętości materiału (szczególnie w teście nanoindentacji) bardzo ważną rolę odgrywa dokładność wykonania węgelnika, zwłaszcza jego wierzchołka. Ponieważ wierzchołek węgelnika Vickersa tworzą cztery płaszczyzny, to wykonanie ostrego wierzchołka jest bardzo trudne. W związku z tym, w teście nanoindentacji zastępowany jest on węgelnikiem Berkovicha, który ma kształt trójściennej piramidy, co ułatwia wykonanie ostrego wierzchołka. Aby wyobrazić sobie różnicę dokładności wykonania wierzchołka analizowanych węgelników warto zaznaczyć, że typowy promień zaokrąglenia wierzchołka węgelnika Berkovicha mieści się w zakresie od 50 do 100 nm, natomiast dla węgelnika Vickersa promień zaokrąglenia > 100 nm. Zgodność wyników pomiarów wykonanych za pomocą węgelnika Vickersa i Berkovicha jest zapewniona przez odpowiednią geometrię tych węgelników: stosunek A/h (gdzie h - głębokość wejścia węgelnika w badany materiał) jest taki sam dla obu węgelników. Warto również zaznaczyć, że węgelnik Berkovicha ma bardzo płaski profil (kąt

wierzchołkowy wynosi $142,3^\circ$), dzięki czemu możliwe jest wykonanie badania twardości przy bardzo małych zagłębieniach. Ma to szczególnie duże znaczenie w pomiarach cienkich powłok, ponieważ umożliwia pomiar twardości materiału powłoki przy zmniejszonym wpływie twardości podłoża.

Twardość jako wynik testu nanoindentacji może być określona na trzy sposoby: (I) jako iloraz maksymalnego obciążenia i powierzchni odcisku, (II) na podstawie metody Olivera i Pharra [2], która wykorzystuje krzywą obciążenie-odkształcenie, (III) jako iloraz pracy odkształcenia plastycznego i pracy odcisku.

(I) Metoda pomiaru powierzchni odcisku

Metoda ta polega na wyznaczaniu powierzchni odcisku pozostawionego przez wgłębnik (wzory (1) i (2)). Dla małych obciążeń wymaga zastosowania mikroskopu sił atomowych (AFM). Dzięki AFM możliwe jest uzyskanie obrazu 3D odcisku, na podstawie którego obliczany jest obszar odcisku. W metodzie tej, podczas pomiaru odcisku należy uwzględnić wypiętrzenie (efekt „pile up”) lub zapadanie się (efekt „sink in”) materiału wokół odcisku.

(II) Metoda Olivera i Pharra

Najczęściej stosowaną metodą analizy krzywej obciążenie-odkształcenie jest metoda Olivera i Pharra [2], która łączy relację powierzchni kontaktu dla maksymalnego obciążenia z wzorami Sneddon [3]. W teście nanoindentacji bardzo trudno zmierzyć wielkość odcisku pozostawionego przez wgłębnik, dlatego wykonywany jest pomiar głębokości zagłębienia wgłębника wykonywany automatycznie w trakcie obciążania. Na podstawie znajomości geometrii wgłębnika określa się powierzchnię styku wgłębnika z badanym materiałem. Metoda ta pozwala również na określenie modułu sprężystości. Poniżej przedstawiono wzory, które pozwalają określić twardość (3) i moduł Younga (4) w metodzie Olivera i Pharra.

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{\alpha P_{max}}{h_c^2} \quad (3)$$

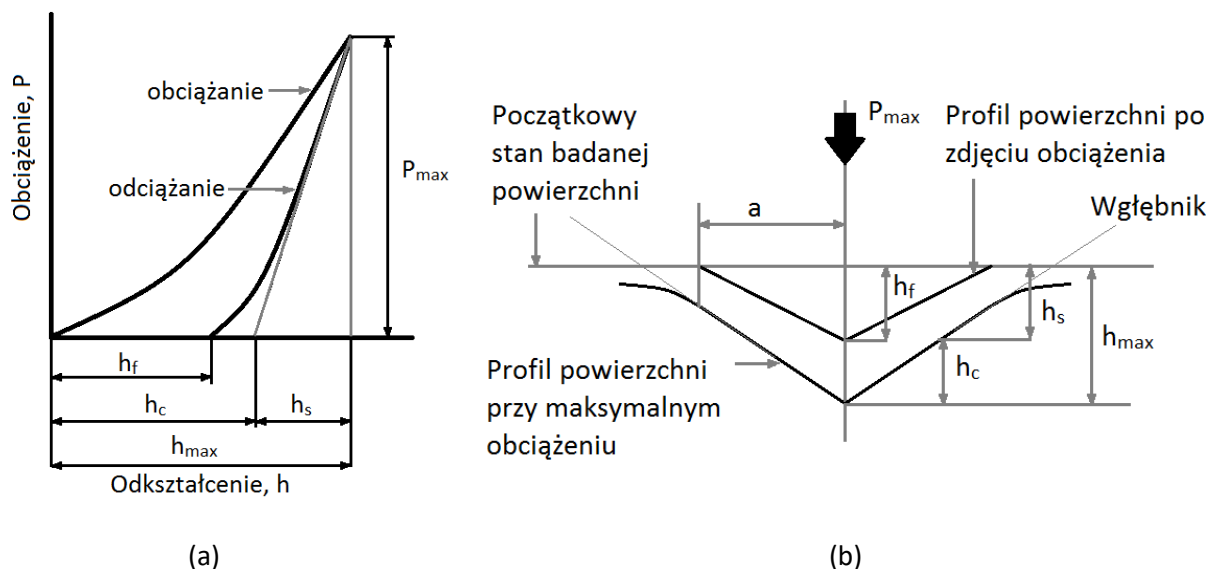
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S_k}{\sqrt{A}} \quad (5)$$

$$S_k = \frac{dP}{dh} \quad (6)$$

Gdzie: α - współczynnik kształtu wgłębnika, h - głębokość wejścia indentera, S_k - sztywność kontaktowa wyznaczana eksperymentalnie na podstawie krzywej odciążania (tangens kąta nachylenia krzywej odciążania), A - pole powierzchni styku wgłębnika z badaną powierzchnią, wymaga kalibracji polegającej na pomiarze dokładnego kształtu wgłębnika (w przypadku wgłębnika Berkovicha i Vickersa $A \approx 24,5 \cdot h^2$), E - moduł Younga, E_r - zredukowany moduł Younga, ν - współczynnik Piossona, indeks i odnosi się do materiału wgłębnika ($E_{diamentu} \approx 1200 \text{ GPa}$, $\nu_{diamentu} = 0,07$)

Dzięki wykorzystaniu krzywej obciążenie-odkształcenie nie jest konieczny pomiar odcisku pozostawionego w badanym materiale. Jest to bardzo wygodne zwłaszcza w przypadku bardzo małych odcisków, których pomiar jest obarczony dużym błędem i pochłania wiele czasu. Na rysunku 2 przedstawiono typową krzywą obciążenie-odkształcenie uzyskiwaną podczas testu nanoindentacji.



Rysunek 2. a) Typowa krzywa obciążenie- odkształcenie, b) przekrój badanej powierzchni (na podstawie [4]), h_{max} - maksymalne odkształcenie, h_s - odkształcenie sprężyste, h_c - odkształcenie plastyczne, a - przekątna odcisku pozostawionego przez wgłębniak.

(III) Metoda ilorazu pracy odkształcenia plastycznego przez pracę odcisku

Metoda ta wykorzystuje krzywą obciążenie-odkształcenie do opisu twardości i modułu sprężystości. Energie są określane na podstawie krzywych obciążania i odciążania. Powierzchnia pod krzywą obciążania określa całkowitą pracę W_t , jaką wykonało urządzenie w trakcie testu indentacji. Odkształcenie sprężyste W_e określane jest, jako powierzchnia pod krzywą odciążania. Wtedy energia odkształcenia plastycznego będzie określone jako różnica wcześniej wymienionych, tj. $W_p = W - W_e$, natomiast twardość określa wzór

$$H = \frac{3 \cdot \alpha \cdot W_p}{h_c} \quad (7)$$

Gdzie: α - współczynnik kształtu wgłębnika

W statycznej próbie twardości ze zmniejszeniem głębokości odcisku jest obserwowany wzrost wyniku twardości materiału, a efekt ten nazywany jest Indentation Size Effect (ISE) [2]. Ponieważ ISE jest obserwowany głównie w teście nanoindentacji oraz dla materiałów, które są badane wgłębnikiem o kształcie samopodobnym, jak np. piramida czy stożek, to uwzględnienie ISE w teście nanotwardości jest konieczne. Test nanotwardości jest popularną techniką pomiaru między innymi cienkich powłok i warstw. Niestety jest on bardzo trudny, ponieważ w celu zmierzenia twardości powłoki bez udziału podłoża wymaga, aby maksymalna głębokość wejścia wgłębnika nie przekraczała 1/10 grubości powłoki [5]. Powoduje to, że prawidłowy pomiar wymaga wykonania odcisku o małej głębokości i uwzględnienia efektu ISE lub wykonania odcisku o większej głębokości i uwzględnienia twardości podłoża. Czynniki te powodują, że prawidłowa interpretacja wyników twardości powłok jest zagadnieniem wyjątkowo trudnym i w literaturze nadal można spotkać różną metodykę pomiarów i analizy twardości powłok. Poniżej krótko przedstawiono niektóre z nich.

a) Test mikroindentacji z uwzględnieniem twardości podłoża.

Podczas pomiaru twardości cienkich powłoki metodą wgłębnikową maksymalna głębokość indentacji powinna być mniejsza niż 1/10 grubości powłoki. Gdy głębokość indentacji przekracza 1/10 grubości powłoki, wtedy uzyskany wynik dotyczy twardości kompozytu powłoka – podłoże. Proporcje między składową pochodzącą od materiału powłoki i materiału podłoża zależą od głębokości indentacji, grubości powłoki i własności mechanicznych badanej powłoki oraz podłoża. Dlatego, aby móc określić twardość samej powłoki, należy dokładnie zmierzyć grubość powłoki, głębokość indentacji i twardość materiału podłoża. Wyżej przedstawiona metoda została opisana m. in. w pracach [6, 7], natomiast równania (8 – 9) pozwalają wyznaczyć twardość materiału powłoki z uwzględnieniem twardości podłoża. Równania (10 – 11) służą do uwzględnienia efektu ISE.

$$H_c = \frac{A_f}{A} \cdot H_f + \frac{A_s}{A} \cdot H_s \quad (8)$$

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2c \frac{t}{h_c} - c^2 \left(\frac{t}{h_c}\right)^2} \quad (9)$$

$$H_c = H_{0s} + \frac{B_c}{a} \quad (10)$$

$$B_c = B_s + ct(H_{0f} + H_{0s}) \quad (11)$$

Gdzie: H - twardość, A - powierzchnia odcisku, a - przekątna odcisku, B_c - stała zależna od geometrii wgłębnika i twardości kompozytu podłoże – powłoka, t - grubość powłoki, h_c - głębokość indentacji, c - stała zależna od materiału powłoki i podłoża ($c = 2\sin^2 11^\circ$ dla twardego kruchego materiału powłoki na miękkim podłożu, kiedy nie występują pęknięcia powłoki, $c = 2\sin^2 22^\circ$, gdy powstają pęknięcia), indeksy f, s, c odnoszą się odpowiednio do powłoki, podłoża i kompozytu (podłoże + powłoka), H_{s0} - twardość podłoża przy dużym obciążeniu (gdzie efekt ISE jest pomijalny).

Wyżej przedstawione równania dobrze opisują twardość powłoki w sytuacji, gdy głębokość indentacji jest znacznie większa niż grubość powłoki i gdy powłoka pęka na obrzeżu odcisku powodując, że powłoka odkształca się razem z podłożem. Jeżeli pomiar twardości podłoża i kompozytu powłoka – podłoże wykonywany jest przy obciążeniach wgłębnika poniżej 0,2 kG, w obliczeniach twardości należy uwzględnić efekt ISE. Korsunsky i wsp. [8] oraz Iost i wsp. [9] przedstawili walidację metody w szerokim zakresie obciążeń i z uwzględnieniem czy materiał jest kruchy czy plastyczny. Iost i wsp. [9] zauważa, że w równaniach (8 – 9) efekt ISE powinien być uwzględniony przez rozszerzenie równania (10) do postaci:

$$H_c = H_{0s} + \frac{B_s}{a} + \left(H_{0f} + \frac{B_f}{a} - H_{0s} - \frac{B_s}{a} \right) \frac{2ct}{a} \quad (12)$$

Gdzie: B_s, B_f - stałe

Korsunsky i wsp. [8] za pomocą równań (13 – 14) uwzględnia charakter pęknięcia materiału (czy materiał jest kruchy czy plastyczny).

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \beta_H^2 \cdot \frac{t}{\alpha_H}} \quad (13)$$

$$\beta_H = \frac{h_c}{t} \quad (14)$$

Gdzie: α_H - współczynnik zależny od geometrii wgłębnika, adhezji powłoki do podłoża, umocnienia materiału podłoża podczas testu twardości i pęknięcia kompozytu powłoka – podłoże

Przedstawione modele pozwalają na wyznaczenie twardości warstw oraz powłok z testu mikroindentacji, jednak wymagają wykonania wielu pomiarów dla pojedynczego elementu tak, aby można było wyznaczyć współczynniki α_H, B_s, B_f i B_c .

b) Test nanoindentacji uzupełniony o model uwzględniający ISE

Metoda polega na pomiarze twardości powłoki przy małym obciążeniu wgnębnika tak, aby głębokość indentacji nie przekraczała 1/10 grubości powłoki. W związku z małą głębokością indentacji w pomiarach konieczne jest uwzględnienie efektu ISE. Pierwsze modele uwzględniające ISE polegały na analizie zmian twardości wraz ze zwiększającą się głębokością indentacji i przewidzeniu na ich podstawie twardości materiału niezależnej od głębokości indentacji. Model taki zaproponowali m. in. Nix i Gao [10] (patrz równania 15 – 18).

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (15)$$

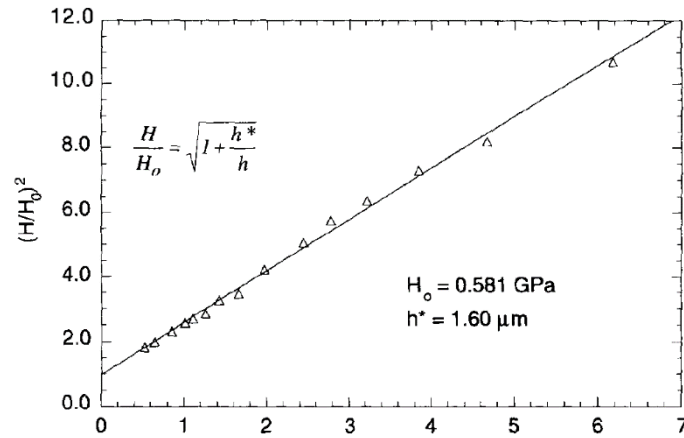
$$H_0 = 3\sqrt{3}\alpha_{NG}Gb\sqrt{\rho_s} \quad (16)$$

$$h^* = \frac{81}{2}b\alpha_{NG}^2 \tan^2\theta \left(\frac{G}{H_0}\right)^2 \quad (17)$$

$$\tan\theta = \frac{a}{h} \quad (18)$$

Gdzie: H - twardość dla głębokości indentacji równej h , α_{NG} - stała ($\alpha_{NG} = 0,5$), ρ_s - gęstość dyslokacji statystycznie zmagazynowanych, b - wektor Burgera

Metoda Nix-Gao wymaga znajomości zachowania sieci krystalicznej pod obciążeniem, ponieważ wykorzystuje wartości gęstości dyslokacji i wektora Burgera. Współczynniki H_0 i h^* mogą być też wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych z wykresu $(H/H_0)^2$ w funkcji $(1/h)$, gdzie tangens kąta nachylenia krzywej określa h^* , natomiast punkt przecięcia z osią y wyznacza H_0 (patrz rys. 3). Eksperymentalne wyznaczenie H_0 i h^* wymaga wykonania serii pomiarów w celu wyznaczenia krzywej $(H/H_0)^2=f(1/h)$. Niestety dla zmieniającej się głębokości indentacji krzywa $(H/H_0)^2=f(1/h)$ ma dwuliniowy charakter, przez co oszacowana twardość z uwzględnieniem efektu ISE może być obarczona znacznym błędem.



Rysunek 3. Zależność twardości od głębokości indentacji, wykres powstał na podstawie równania (15) [10]

Inny fenomenologiczny opis zmian twardości pod wpływem zmiany obciążenia (P) i głębokości indentacji (h) proponuje Milman i wsp. [11] (równania 19 – 23).

$$H = H_0 \left(\frac{h}{h_0}\right)^i \quad (19)$$

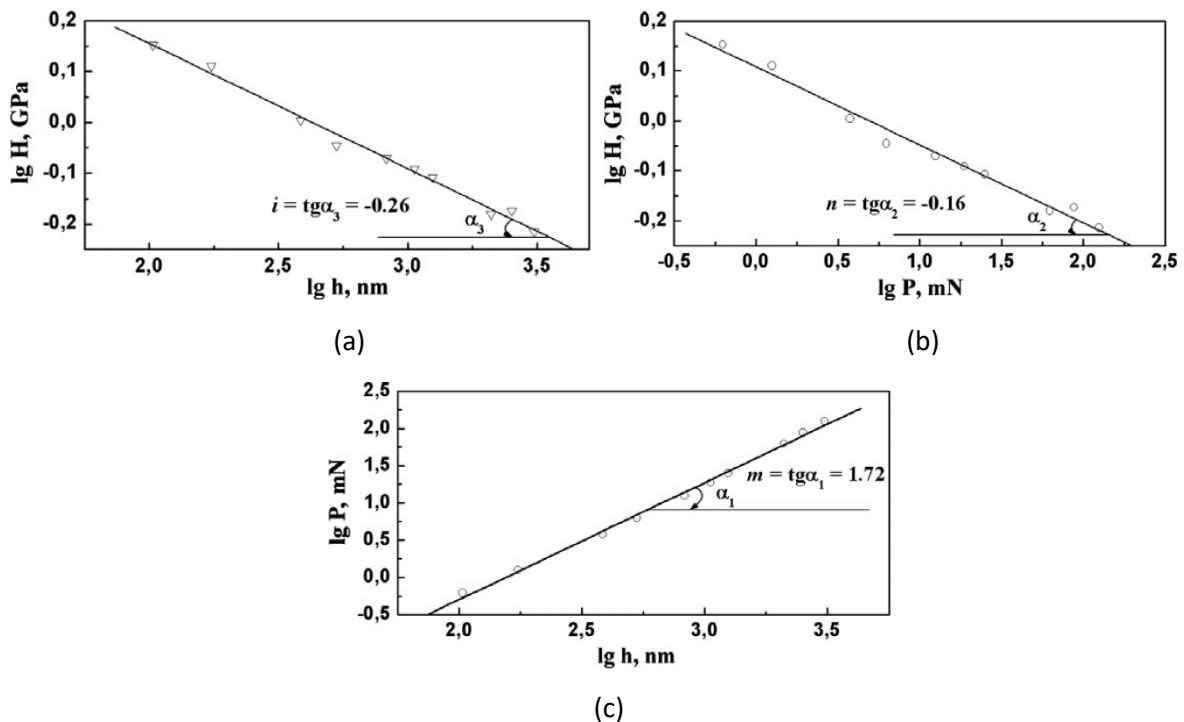
$$i = \frac{\log H}{\log h} = m - 2 \quad (20)$$

$$H = H_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^n \quad (21)$$

$$n = \frac{\log H}{\log P} = 1 - \frac{2}{m} \quad (22)$$

$$m = \frac{\log P}{\log h} \quad (23)$$

Współczynniki m , n oraz i wyznaczone są eksperymentalnie na podstawie współczynników kierunkowych wykresów $\log H = f(\log h)$ (rysunek 5 a), $\log H = f(\log P)$ (rysunek 4 b) oraz $\log P = f(\log h)$ (rysunek 5 c).



Rysunek 5. Wykresy pozwalające wyznaczyć współczynniki i , n , m a) zależność twardości od głębokości indentacji, b) zależność twardości od przyłożonej siły, c) zależność siły od głębokości indentacji [11]

Dodatkowo, Milman i wsp. [11] w celu porównania wyników testu twardości uzyskanych w różnych ośrodkach badawczych i na różnych urządzeniach proponują, żeby test nanoindentacji zawsze był wykonywany dla stałych głębokości indentacji równych $h = 1000$ nm w przypadku metali oraz $h = 100$ nm dla twardych materiałów.

c) Test nanoindentacji dla rosnącego obciążenia wgłębnika do momentu uzyskania obszaru plateau

Jednym z największych problemów testu nanoindentacji jest trudność porównania wyników twardości wykonanych w różnych ośrodkach badawczych. Wynika to z tego, że publikowane wyniki testu twardości w różny sposób uwzględniają efekt ISE, wykonywane są przy różnych obciążeniach i typach wgłębnika. Dodatkowo, w przypadku pomiaru twardości supertwardych materiałów wynik twardości zależy nie tylko od wielkości odkształcenia plastycznego, ale również od odporności na pękanie i odkształceń wgłębnika wykorzystanego w teście indentacji [12]. Czynniki te powodują zmianę twardości materiału w zależności od przyłożonego obciążenia i powodują, że pomiar twardości można uznać za wiarygodny tylko dla wystarczająco dużych obciążeń, gdzie twardość osiąga plateau.

Metoda testu nanoindentacji dla rosnącego obciążenia wgłębnika polega na stopniowym zwiększaniu obciążenia wgłębnika podczas testu twardości aż do momentu, kiedy zmiana obciążenia nie będzie powodowała zmiany wyniku twardości. Propozycja stosowania tej techniki była

przedstawiona m. in. przez Dubrovinskaia i wsp. [13] i Brazhkin i wsp. [14]. Dzięki wykonaniu serii pomiarów twardości przy różnych obciążeniach możliwa jest ocena twardości materiału z uwzględnieniem efektu ISE oraz porównanie zachowania różnych materiałów przy zmiennym obciążeniu wgłębnika. Technika ta ma niestety ograniczone zastosowanie w przypadku badania cienkich warstw, ponieważ należy w niej zapewnić, aby maksymalna głębokość indentacji nie przekraczała 1/10 grubość powłoki.

Bibliografia

1. Instron [online]. Test types: Hardness-test [dostęp: 11 kwietnia 2016]. Dostępny w Internecie: <http://www.instron.us/our-company/library/test-types/hardness-test>
2. W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583
3. I. N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47
4. E. V. Dirote, *New developments in nanotechnology research*, Nova Science Publishers, New York 2006
5. H. Bückle, *Science of hardness testing and its research applications*, Ohio 1971, 453- 491
6. B. Jönsson, S. Hogmark, Hardness measurements of thin films, *Thin Solid Films* 114 (1984) 257
7. A. Thomas, Microhardness Measurement as a quality control technique for thin, hard coatings, *Surf. Eng.* 3 (1987) 117
8. A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, On the hardness of coated systems, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 171-183
9. A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, *Surface and Coatings Technology* 80 (1996) 117-120
10. W. D. Nix, H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity, *J. Mech. Phys. Solids* 46 (3) (1998) 411-425
11. Yu.V. Milman, A.A. Golubenko, S.N. Dub, Indentation size effect in nanohardness, *Acta Mater* 59 (2011) 7480- 7487
12. H. -Y. Chung, M. B. Weinberger, J. -M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB₂, OsB₂, and ReB₂, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 261904
13. N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, V. L. Solozhenko, Comment on "Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure", *Science* 318 (2007) 1550c
14. V. Brazhkin, N. Dubrovinskaia, M. Nocol, N. Novikov, R. Riedel, V. Solozhenko, Y. Zhao, *Nat. Mater.* 3 (2004) 576-577