

Tenké kovové filmy, jejich příprava a vlastnosti

Úvod

Transportní procesy v přípravě kovů

Studium struktury a dějů v kovových povlácích

Úvod

- povlékání základních materiálů

Proč povlak na materiálu?

- Příprava materiálu se speciálními vlastnostmi
 - - optické
 - - elektrické
 - - magnetické
- Ochrana proti mechanickému opotřebení
- Ochrana proti interakci s prostředím
 - - ochrana proti korozi
 - - ochrana proti oxidaci

optické

- reflexní vrstvy na zrcadlech (Cr, Ni, TiO₂)
- antireflexní vrstvy na objektivě (MgF₂)
- optoelektronické materiály (ZnS, SnO₂, CaF₂, Se)

elektrické

- polovodiče (Si, Ge, GaAs, (Ga,In)As, (Ga,In)As,P)
- izolátory (SiO_2 , Al_2O_3)
- dielektrika (Al_2O_3 , TiO_2)

magnetické

- supravodiče (Nb_3Si , Nb_3Ge , Nb_3Sn , Nb_3Ga , V_3Si)
- záznamové vrstvy s paměťovými vlastnostmi (slitiny Fe-Ni, Fe-Ni-Mo)

proti mechanickému opotřebení

- Ochrana ocelových a jiných materiálů povrchovým
 - - boridováním (TiB)
 - - karbidováním (TiC)
 - - nitridováním (TiN)
 - - silicidováním (TiSi₂)
 - - kombinace Ti (C,N), (B₄C)
-

proti korozi

- ochrana kovů chromováním nebo silicidováním

proti oxidaci

- ochrana kovů pasivováním oxidovou vrstvou nebo vytvářením povlaků (SiC, BN, Si₃N₄)
-

Transportní procesy v přípravě kovů

- metody přípravy kovových povlaků
-

Metody pro tvorbu povlaků

- Depozice

- - katodická

- - anodická

- Difúzní procesy

- termická oxidace

- tvorba karbidů, nitridů a karbonitridů

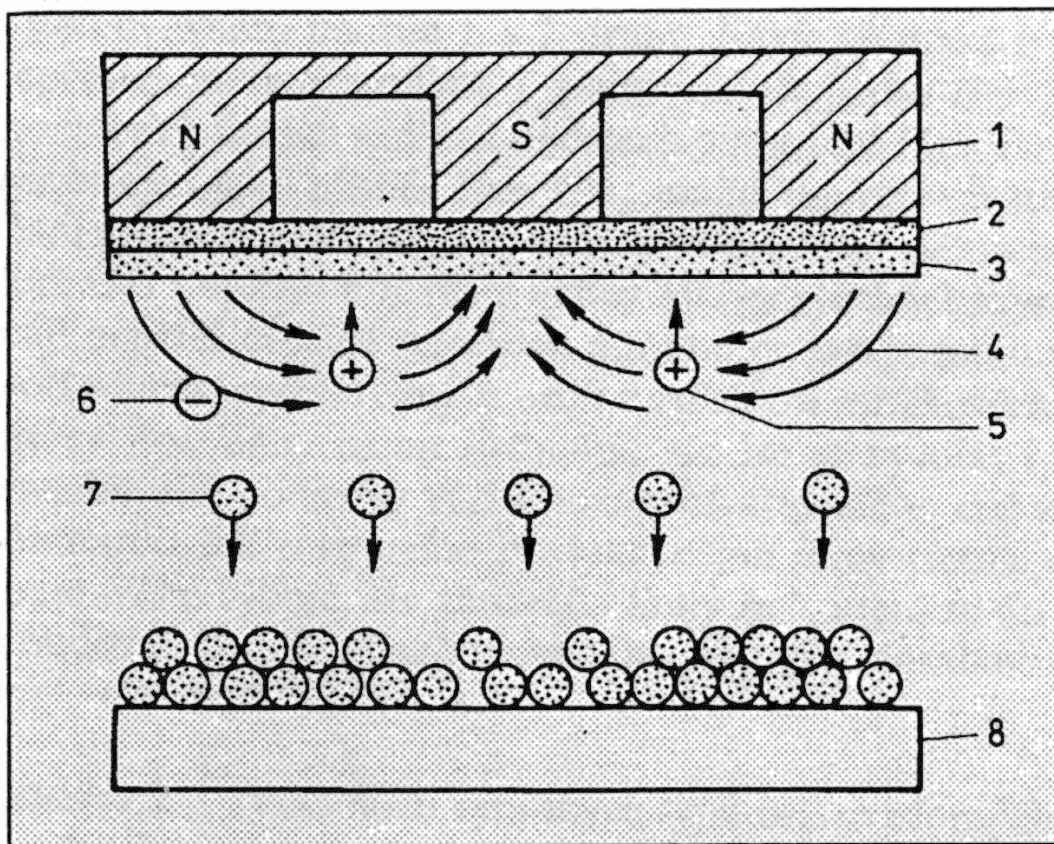
- Metody PVD

- Metody CVD

- Plazmatické nástřiky

- Speciální techniky

Princip metody PVD

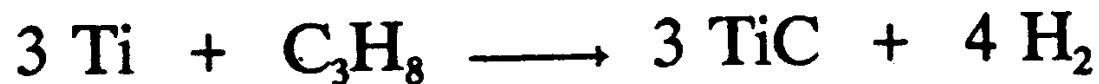
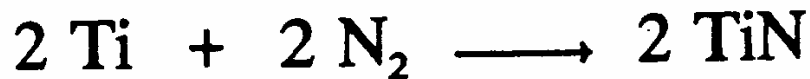


Obr. 2. Schéma naprašování pomocí magnetronu
1 - magnetický systém,
2 - katoda chlazená vodou,
3 - rozprašovaný materiál povlaku,
4 - siločáry magnetického pole,
5 - ionty inertního plynu,
6 - volné elektrony,
7 - odprášené částice povlaku,
8 - podložka s tvořícím se povlakem

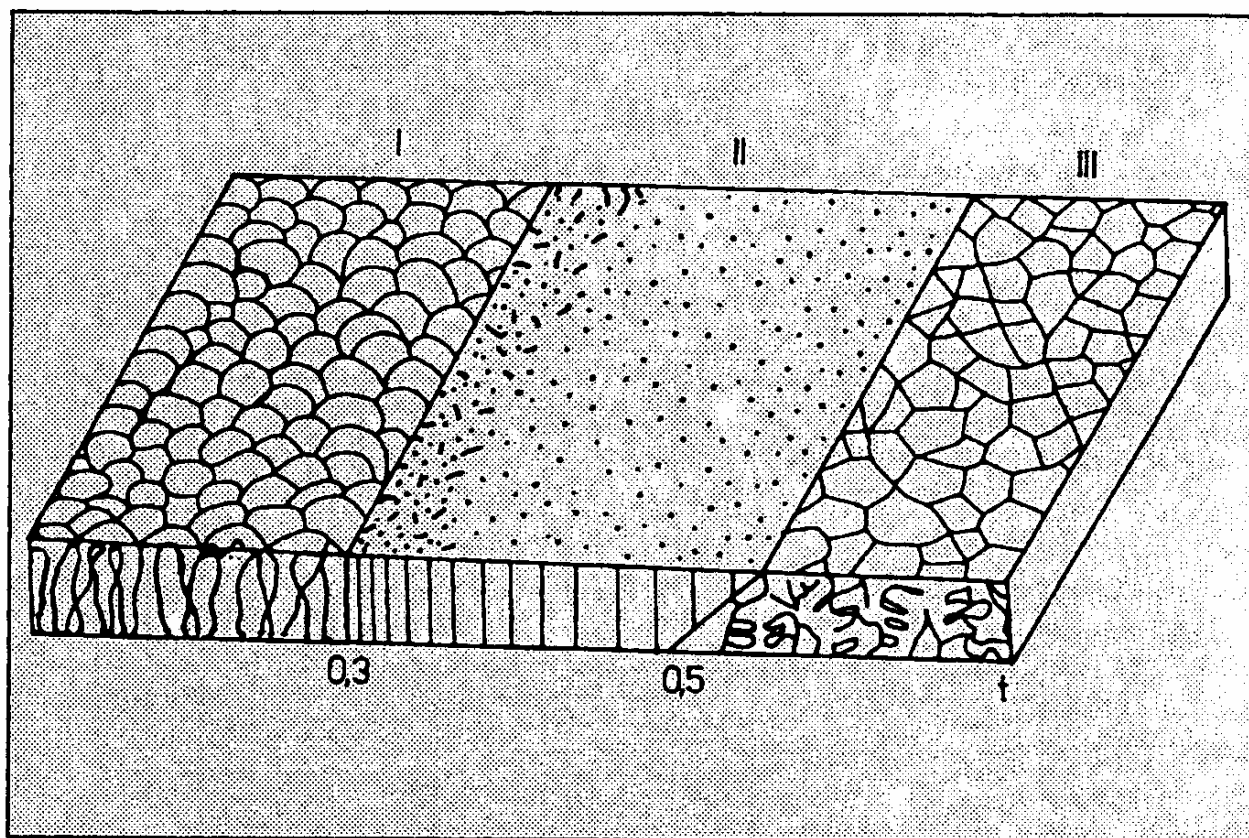
Převod materiálu do plynné fáze:

- Termickým ohřevem
- Rozprášením pomocí urychlených iontů

příklady reaktivní depozice



výsledek



Obr. Závislost krystalitiny povlaku deponovaného ve vakuu na teplotě podložky [4]. Teplota $t = T_p/T_M$, T_p je teplota podložky, T_M je teplota tání materiálu povlaku.

Vyznačené oblasti jsou:

- I - oblast izolovaných krystalů
- II - oblast blížící se amorfní
- III - oblast rekrystalovaného povlaku

Základní typy deponovaných látek

- Často využíván povlak TiN, ale i jiné (viz. tabulka)
- Titan = relativně levný, atraktivní zbarvení povlaku (zlatý)

Tabulka Mikrotvrdot a fázové složení nitridů a karbidů kovů vedlejší podskupiny IV až VI [2]

KARBIDY		NITRIDY	
fáze	mikrotvrdot	fáze	mikrotvrdot
	HV		HV
TiC	2 900	Ti ₂ N, TiN	2 000
ZrC	2 600	ZrN	1 500
HfC	2 700	HfN	1 600
V ₂ C, VC	2 900	V ₂ N, VN	1 500
Nb ₂ C, NbC	2 400	Nb ₂ N, Nb ₄ N ₃ , NbN	1 400
Ta ₂ C, TaC	2 500	Ta ₂ N, TaN, Ta ₃ N ₅	1 000
Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂	1 300	Cr ₂ N, CrN	1 100
Mo ₂ C, Mo ₃ C ₂ , MoC _{1-x}	1 500	MoN	-
W ₂ C, W ₃ C ₂ , WC	2 100	W ₂ N, WN	-

Tabulka

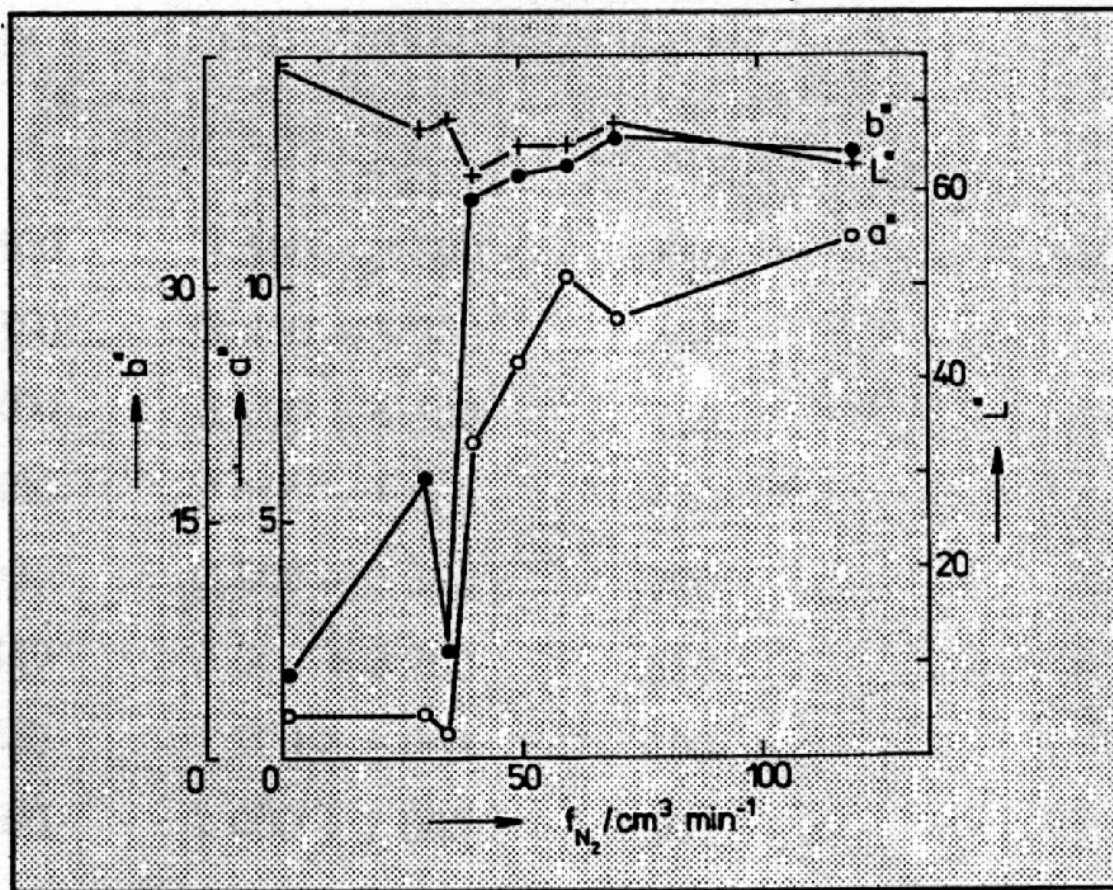
Porovnání koeficientů lineární roztažnosti k karbidů a nitridů kovů a základního materiálu nástrojů [3]

Povlak	$\frac{k \cdot 10^6}{K^{-1}}$	Základní materiál	$\frac{k \cdot 10^6}{K^{-1}}$
TiC	7,4	nízkolegovaná ocel	15
ZrC	6,7	rychlořezná ocel	12
HfC	6,6	slinutý karbid	
NbC	6,6	WC - 5,5 % Co	5,4
TaC	6,3	WC - 12,2 % Co	6,1
Cr ₃ C ₂	10,3		
WC	4,2 + 5,0 ¹⁾		
ZrN	7,2		
TiN	9,4		
HfN	6,9		
VN	8,1		
NbN	10,1		
TaN	3,6		
CrN	2,3		

¹⁾ Podle orientace hexagonální struktury

Vlastnosti hlavních typů povlaků

Obr. Závislost barevných souřadnic CIELab na průtoku dusíku f_{N_2} do aparatury v průběhu depozice povlaku TiN_x [11]. Odpovídající barevné souřadnice pro ryzí zlato jsou $L^* = 89$, $a^* = 3,0$ a $b^* = 40$

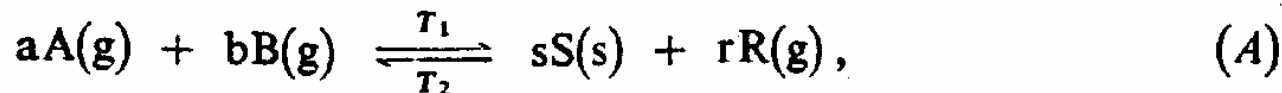


Povlak	Depoziční teplota	Mikrotvrdość	Max. pracovní teplota
	°C	H _v	°C
TiN	400 ÷ 500	2 500 ÷ 2 800	550
TiC	450 ÷ 550	2 800 ÷ 3 700	400
TiC _x N _y	350 ÷ 400	3 500 ÷ 4 500	450
TiAl ₁₆ V ₄ N	400 ÷ 500	2 100 ÷ 3 600	600
TiAl N	400 ÷ 500	2 200 ÷ 2 300	700
CrN	200 ÷ 350	2 000 ÷ 2 200	650
WN	280 ÷ 300	2 500 ÷ 4 000	400
i-C ¹⁾	150 ÷ 200	1 000 ÷ 2 000	300

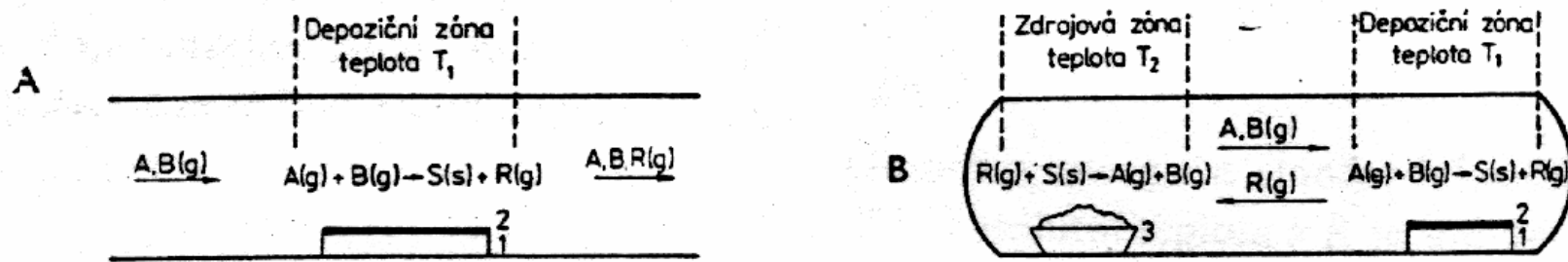
¹⁾ Jako i-C (tzn. iontově deponovaný uhlík) se označuje zvláštní metastabilní modifikace uhlíku, která se získává ve formě povlaku plazmochemickým rozkladem uhlovodíků. Takovýto povlak je kvaziamorfní, uspořádání atomů uhlíku a fyzikální vlastnosti povlaku (malá elektrická vodivost, transparentnost, vysoká tvrdost) jsou obdobné vlastnostem diamantu.

Princip metody CVD

Vzniká-li tuhá látka S chemickou reakcí z plynných výchozích látek A a B



Ize této reakce užít pro přípravu látky S metodou CVD. Rovnováha reakce (A) však musí být při teplotě T_1 výrazně posunuta ve prospěch produktů a její rychlost musí být dostatečně velká.



Obr. 1. Schématické znázornění průběhu procesu CVD v otevřené (A) a uzavřené (B) soustavě; tuhá látka S vzniká vratnou chemickou reakcí $A(g) + B(g) \rightleftharpoons S(s) + R(g)$

- 1 — podložka, na které dochází k vylučování tuhé látky S,
- 2 — vrstva tuhé látky S vytvořená v průběhu procesu CVD,
- 3 — lodička s látkou S

Přehled některých systémů CVD, pro něž byly výsledky rovnovážných výpočtů publikovány v literatuře

Vylučovaná tuhá látka	Prvky, které tvoří příslušný systém	Vylučovaná tuhá látka	Prvky, které tvoří příslušný systém	Vylučovaná tuhá látka	Prvky, které tvoří příslušný systém
AlAs	Al-As-I	(Ga, In) As	Ga-In-As-Cl-H	SnS ₂	Sn-S-I
(Al, Ga) As	Al-Ga-As-Cl-H	(Ga, In) P	Ga-In-As-I	TeO ₂	Te-O-Cl(-H)
(Al, Ga, In) P	Al-Ga-In-P-Cl-H	(Ga, In) Sb	Ga-In-P-Cl-H		Te-O-Br(-H)
AlN	Al-N-H-X, (X = Cl, Br)	(Ga, In) (As, P)	Ga-In-Sb-Cl-H	TiB ₂	Ti-B-Cl-H
Al ₂ O ₃	Al-O-Cl-H-C	GaP	Ga-In-As-P-Cl-H	TiC	Ti-C-Cl-H
B	B-H-X, (X = Cl, Br)	GaS	Ga-P-Cl-H	TiC _x	Ti-C-Cl-H
BA ₃	B-As-I	Ge	Ga-S-I	TiO _x	Ti-O-Te-Cl
B ₄ C	B-C-H-Cl	GeAs	Ge-Cl-H		Ti-O-Hg-Cl
CdS	Cd-S-H	GeO ₂	Ge-As-I	TiS ₂	Ti-S-I
CdSe	Cd-Se		Ge-O-H	VO _x	V-O-Te-Cl
CdTe	Cd-Te-I-H-N	GeSe	Ge-O-W-H	VO ₂	V-O-Cl(-H)
	Cd-Te-H-X, (X = Cl, Br, I)	InAs	Ge-Se-I	V ₂ O ₃	V-O-Te-Cl
			In-As-I	W	W-O-H-X,
			In-As-Cl-H		(X = Cl, Br, I)
CdCr ₂ S ₄	Cd-Cr-S-Cl-H	In(As, P)	In-As-P-Cl-H		W-Cl(-H)
CdCr ₂ Se ₄	Cd-Cr-Se-Cl	InP	In-P-Cl-H	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Y-Fe-O-Cl-C
(Cd, Zn) S	Cd-Zn-S-I		In-P-O-H	ZnO	Zn-O-Cl-H(-Ar)
CoS _x	Co-S-I(-H)	InSb	In-Sb-I	Zn(S, Se)	Zn-S-Se-H
	Co-S-Ge-I	In ₂ Se ₃	In-Se-I	ZnSe	Zn-Se-H-X,
(Co, Fe) S _x	Co-Fe-S-I	(Mn, Cd) Se	Mn-Cd-Se-Cl(-H)		(X = Cl, Br, I)
Cu ₂ O	Cu-O-Cl-H-N	(Mn, Hg) Se	Mn-Hg-Se-Cl(-H)		Zn-Se-Ga-As-H
Cu ₂ Se	Cu-Se-I	MnS	Mn-S-Al-Cl		Zn-Se-Ga-As-H-O
Cu ₂ Te	Cu-Te-I	MnSe	Mn-Se-Al-Cl	ZnTe	Zn-Te-I
FeBO ₃	Fe-B-O-Cl-H	MnTe	Mn-Te-Al-Cl		
FeCr ₂ O ₄	Fe-Cr-S-Cl-H	Nb	Nn-Cl-H		
FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Fe-O-Te-Cl		Nb-Cl-W		
	Fe-O-Cl-H	Nb ₃ Ga	Nb-Ga-Cl-H-Si-O-Ar		
Fe, FeS, FeS ₂	Fe-S-X, (X = Cl, I)	Nb ₃ Ge	Nb-Ge-Cl-H-Ar		
	Fe-S-Cl-H	NbN	Nb-N-F-H		
FeS	Fe-S-H-X,	NiFe ₂ O ₄	Ni-Fe-O-Cl		
	(X = Cl, Br, I)	PbMo ₆ S ₈	Pb-Mo-S-Br		
	Fe-S-Ge-X,	Re, ReO ₂ , ReO ₃	Re-O-I		
	(X = Cl, Br, I)		Re-S-I		
	Fe-S-I	ReS ₂	Sb-S-I		
FeS _x	Fe-S-I	Sb ₂ S ₃	Si-Cl-H		
GaAs	Ga-As-Cl-H	Si	Si-H-X, (X = Br, I)		
	Ga-As-Cl(-Ar)	SiC	Si-C-H		
	Ga-As-I(-He)		Si-C-Cl-H		
	Ga-As-C-H	SiO ₂	Si-O-N-Cl-H		
Ga(As, P)	Ga-As-P-Cl-H	Si ₃ N ₄	Si-N-Cl-H		
GaN	Ga-N-Cl-H	SnO ₂	Sn-O-Br-H		
Ga ₂ O ₃	Ga-O-Te-Cl		Sn-O-Cl-H		
			Sn-O-I		

Princip plasmatického nástřiku

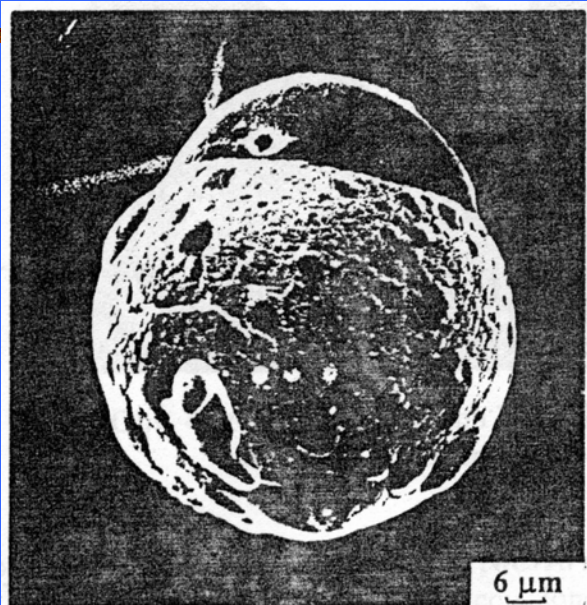
- Přívod práškového materiálu do plazmového paprsku (H_2 , Ar)
 - Ohřev materiálu v plazmě na teplotu tání
 - Urychlování roztavených částic zplodinami plazmových plynů
 - Dopad materiálu na podložku
-

Faktory ovlivňující charakter

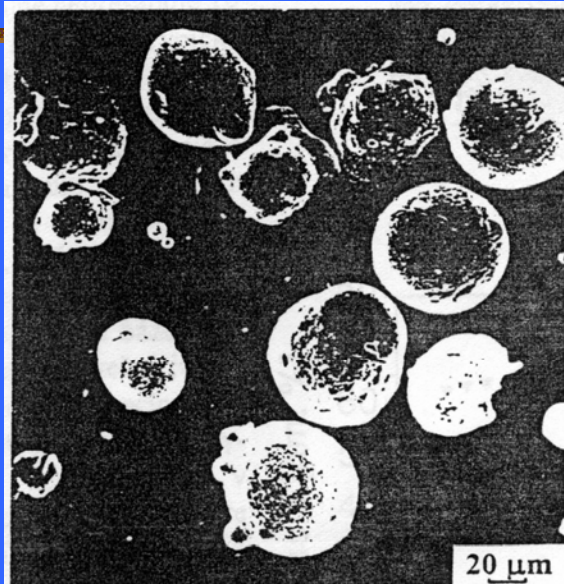
- Různá velikost částic
- Teplotní gradient plazmového svazku
⇒ tání až vypařování částic ⇒ různý tvar částic

Výsledek

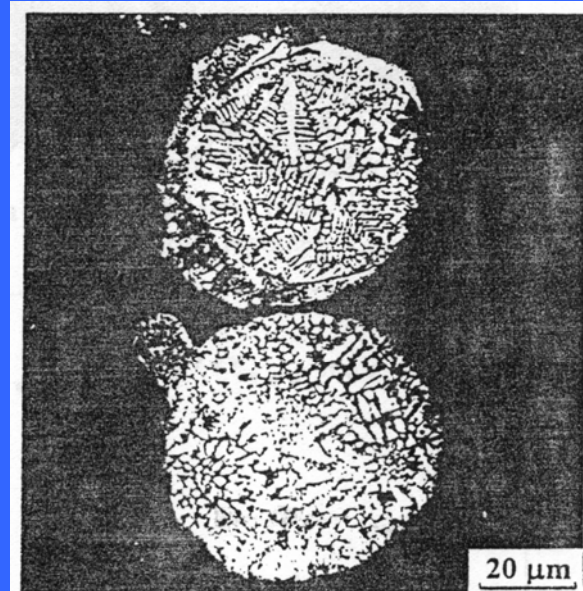
- Strukturní nehomogenita a poruchy v povlaku



Obr. Prášok typu NiCrAlY po prechode plazmovým lúčom (REM)



Obr. Prášky typu NiCrAlY po plazmovom nástreku do vody (REM)



Obr. Štruktúra práškov typu NiCrAlY po plazmovom nástreku do vody (svetelná mikroskopia)

Fyzikální metody pro přípravu tenkých filmů

- Cathode sputtering (pokovování rozprašováním katody ve vakuu)
 - Thermal vacuum evaporation (termické vakuové vypařování)
 - Molecular beam epitaxy (MBE)
 - Photoepitaxy (PE)
 - Laserová ablace
-

Studium struktury a dějů v kovových povlácích

- povlaky na Ni superslitinách (příklad)
-

Soustava substrát - povlak

Výchozí: - základní = superslitina IN100 (NiAlCrCoTi)

materiál - povlak - 1. vrstva (NiCoCrAlY – *metalická*)
- 2. vrstva (ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ – *keramická*)

Příprava: **EB – PVD** (Electron Beam-Physical Vapour Deposition)

povlaků

(výsledek)

Mikrostruktura:

po žíhání

- TEM – identifikace fází

- SEM – složení fází

(výsledek)

EB-PVD

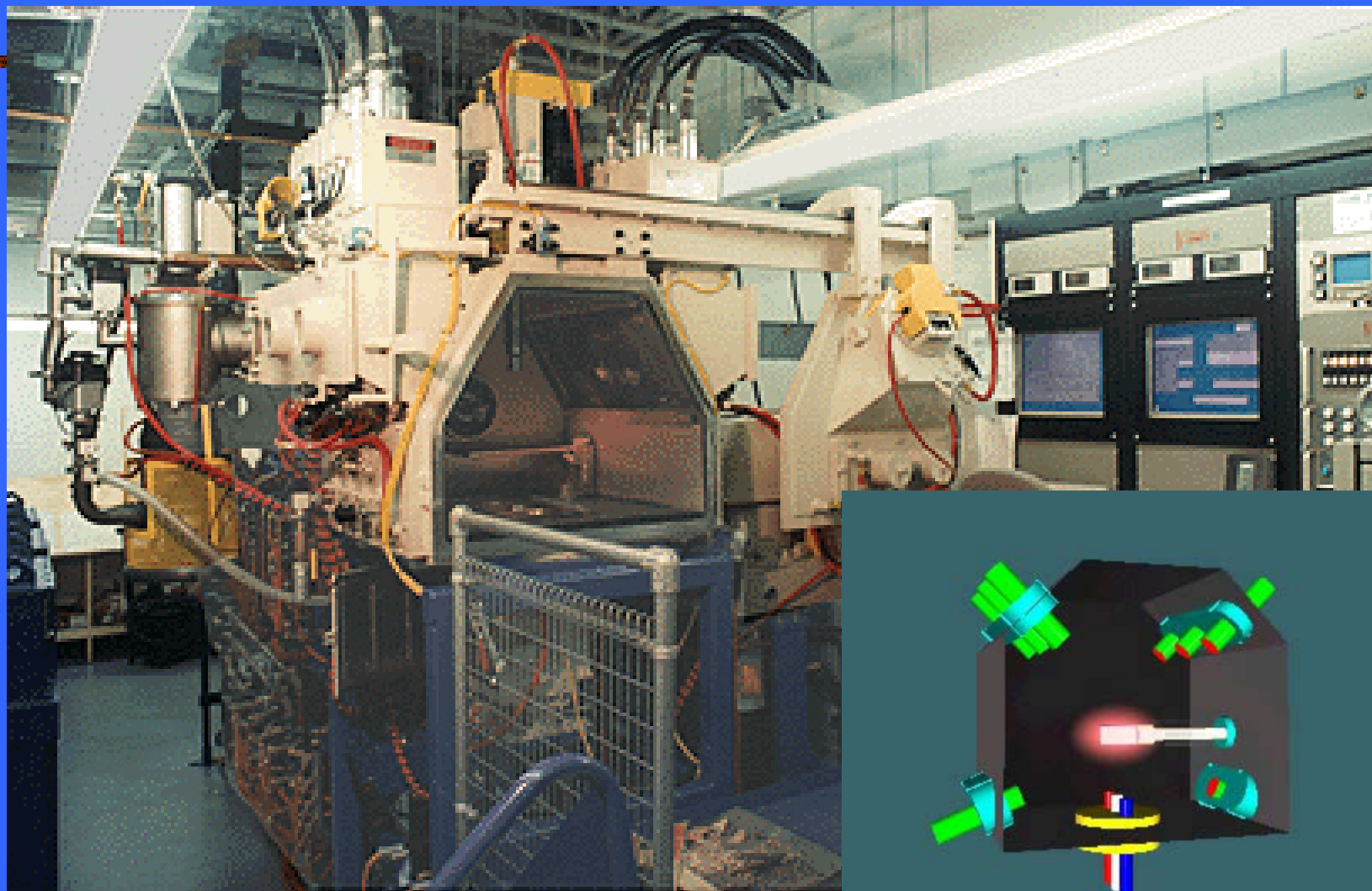
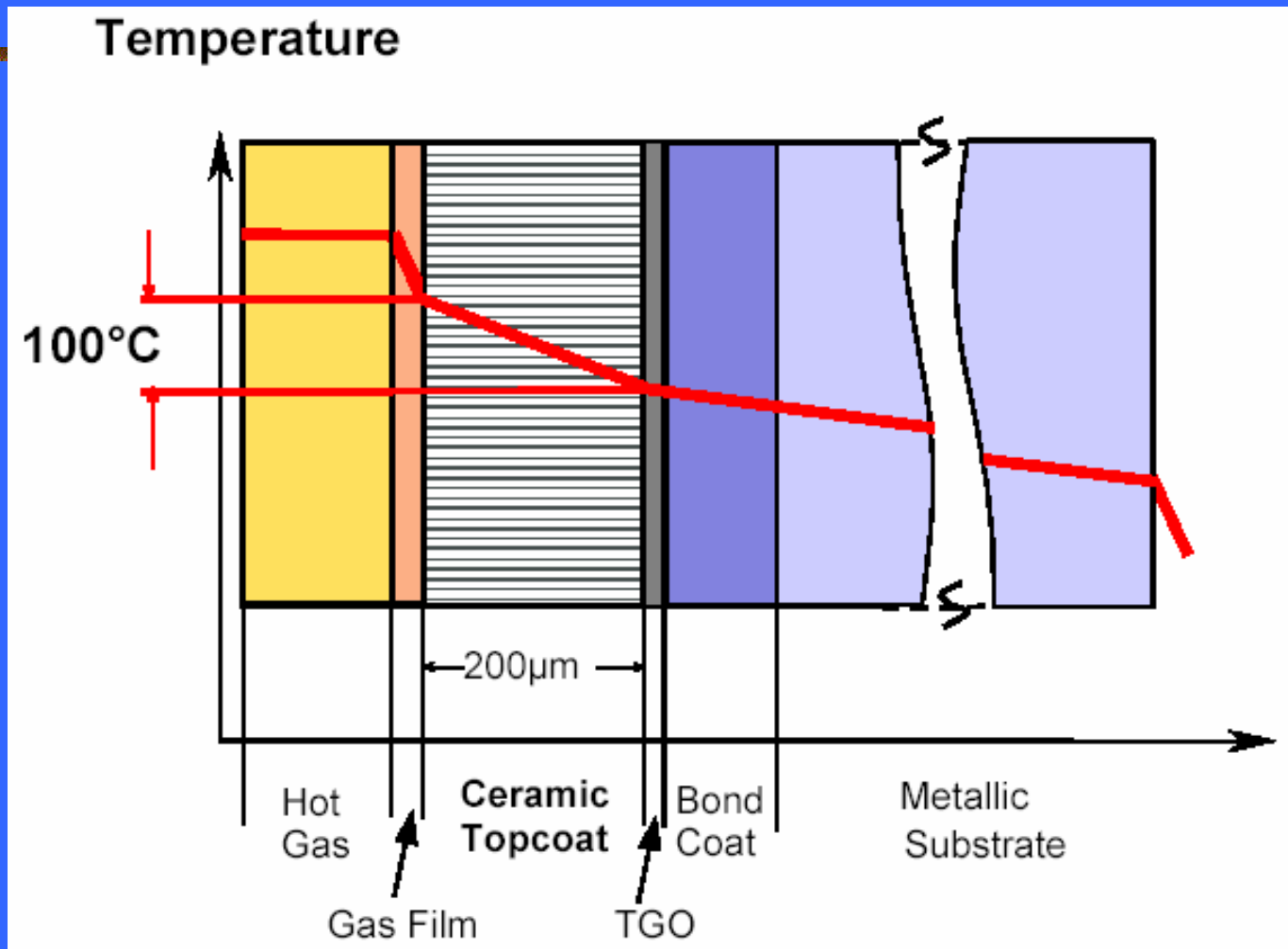


Schéma výsledného materiálu

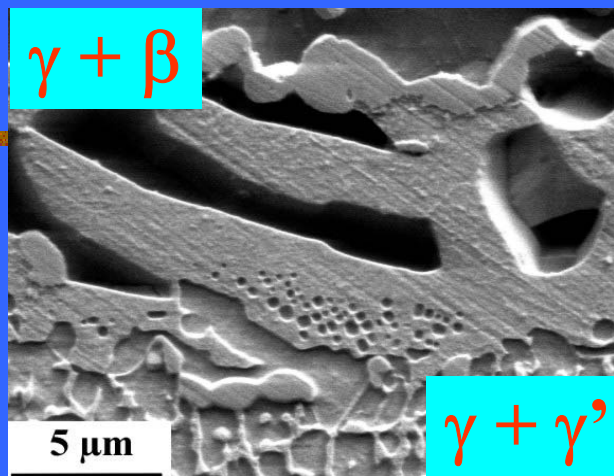


Materiál

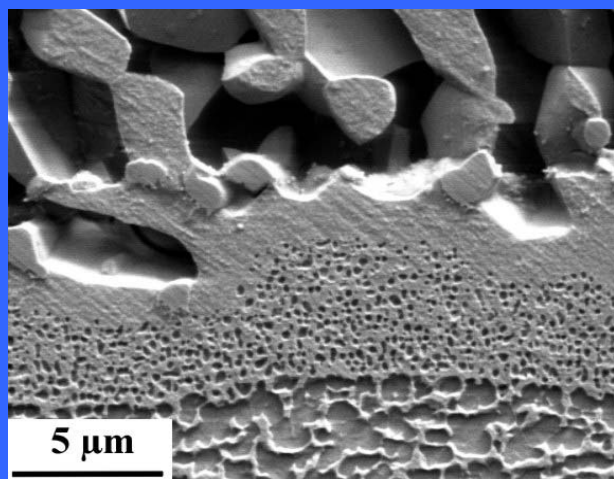
Celkové chemické složení substrátu a metalické vrstvy

at.%	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	V	Y
IN100	57	15	10	11	5	1	1	-
povlak	44	18	12	26	-	-	-	0.08

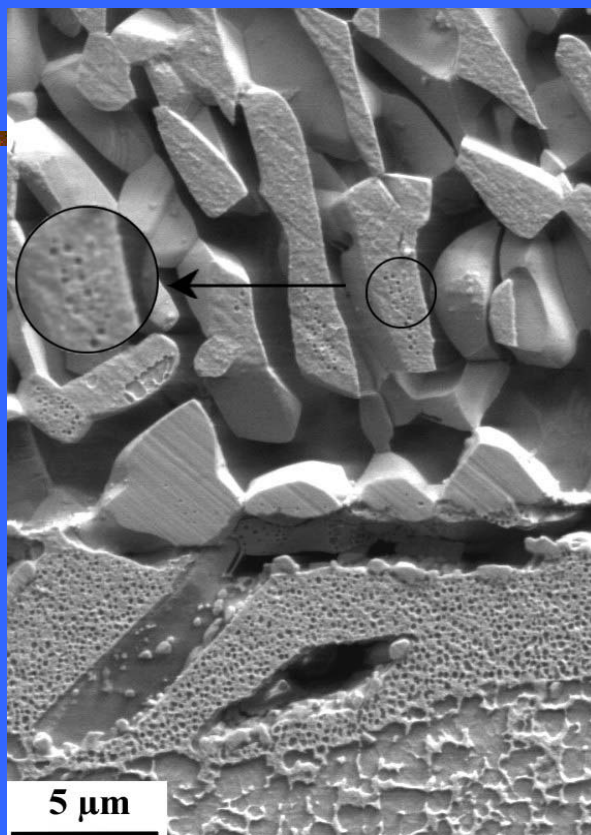
Mikrostruktura materiálu s povlakem



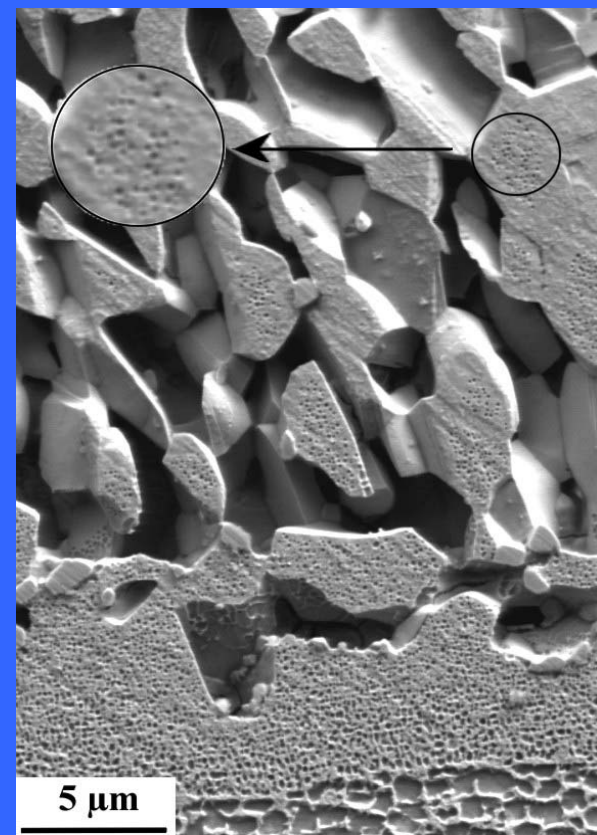
t_1



t_2



t_3



t_4

$$t_1 > t_2 > t_3 > t_4$$

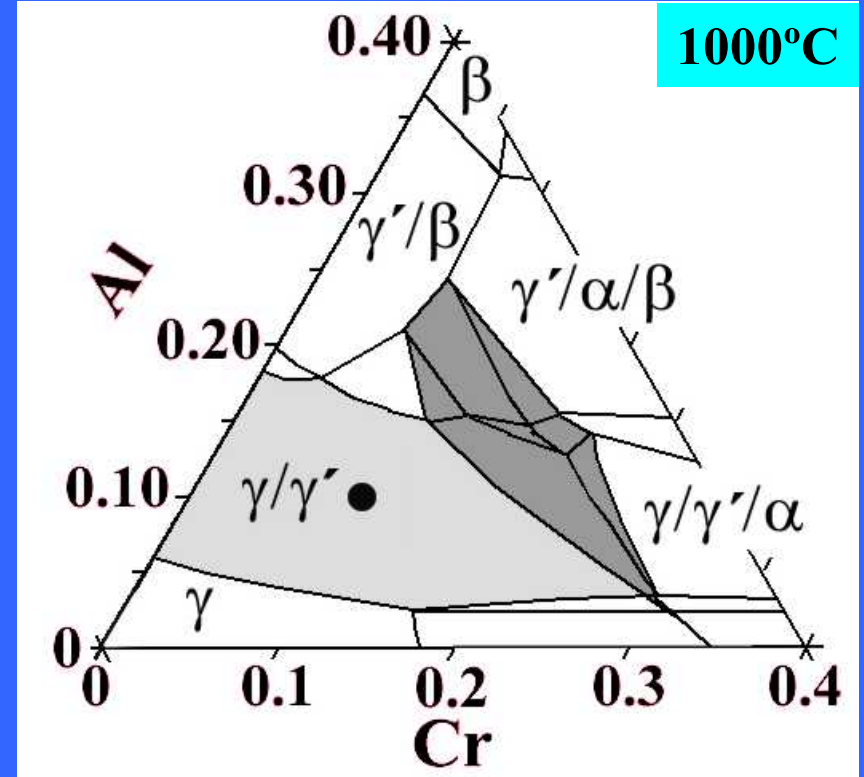
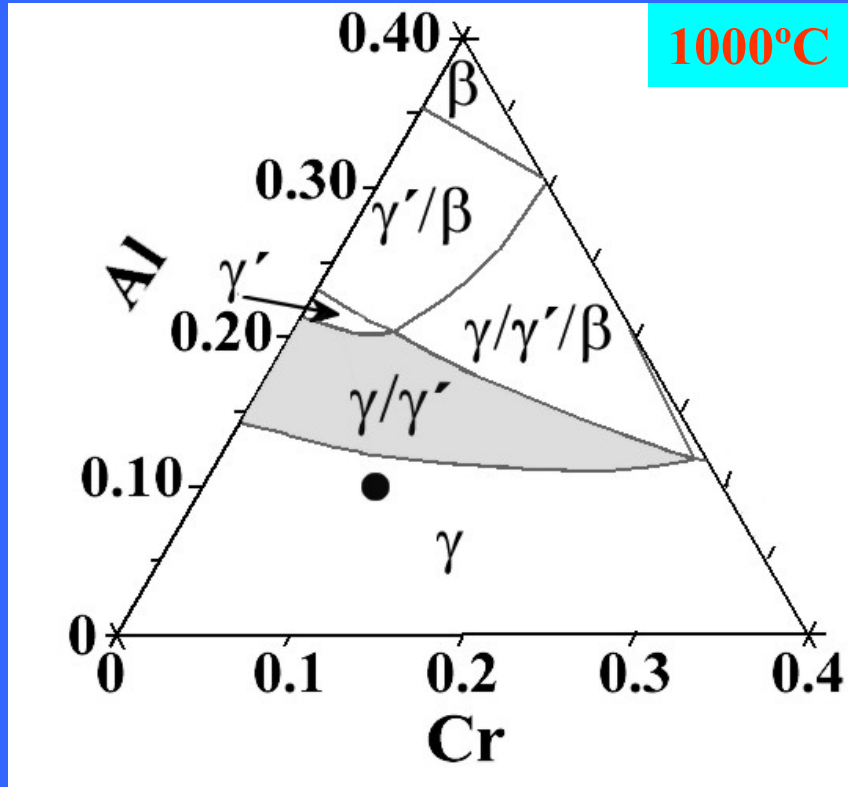
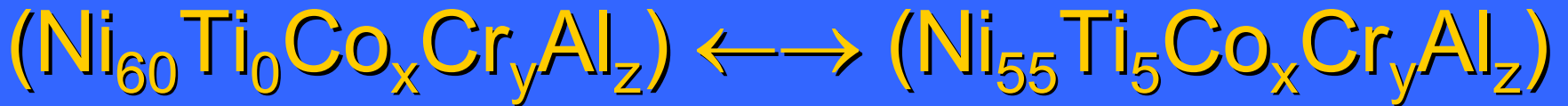
Fázové digramy \longleftrightarrow struktura

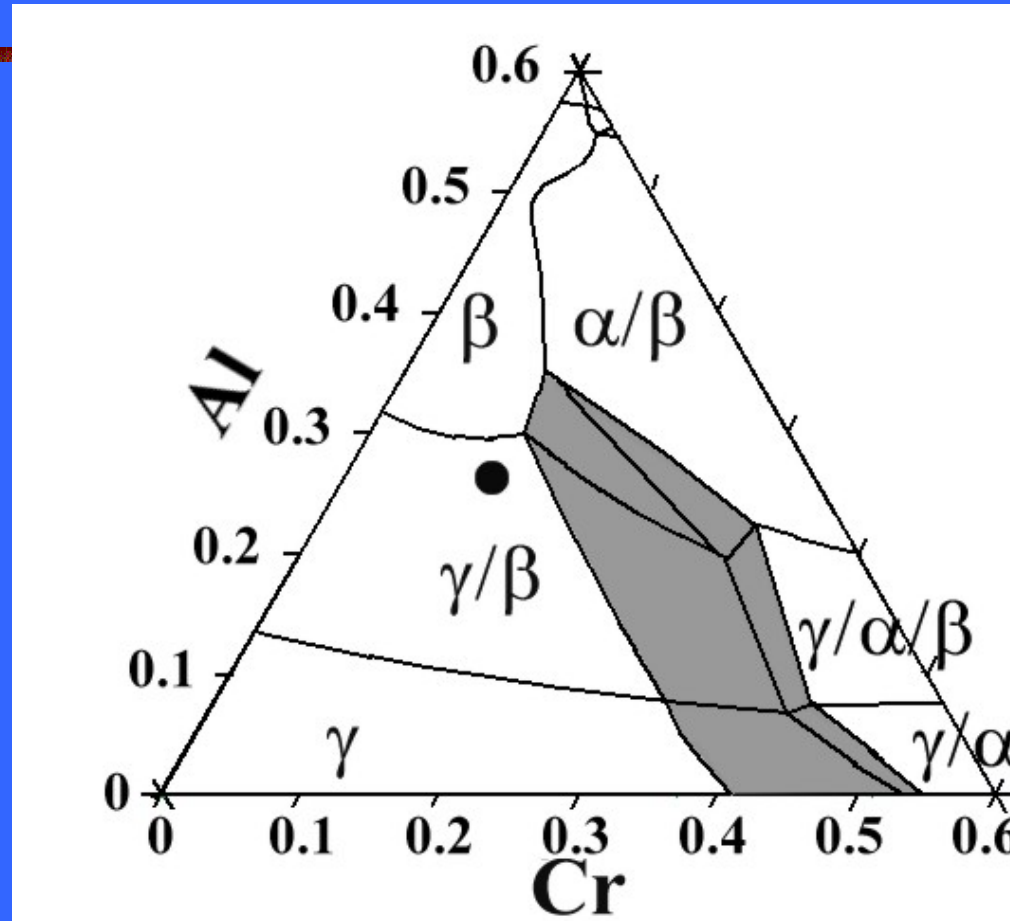
Materiál po nástřiku metalické vrstvy

- Základní materiál ($\text{Ni}_{55}\text{Ti}_5\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Al}_z$)
- Metalická vrstva ($\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Al}_z$)

Materiál po tepelném zpracování a testech

- $\begin{matrix} \gamma & \longleftrightarrow & \gamma' \\ & \beta & \end{matrix}$ (*difúze minoritních složek*)





Koncentrace prvků v DZ a povlaku

