

2. Wybrane właściwości TiN

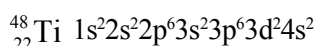
Niżej zostaną przedstawione niektóre właściwości warstw azotku tytanu. Przytoczone dane mają charakter raczej orientacyjny niż dokumentalny; pochodzą z różnych źródeł, zawierają również wyniki prac własnych. W związku z tym nie wprowadzono odsyłaczy literaturowych.

Dane te, mimo to, pozwolą na zorientowanie się w wartościach różnych parametrów charakterystycznych warstwy TiN.

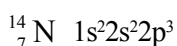
2.1. Właściwości atomowe.

Struktura elektronowa

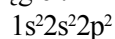
Tytan:



Azot:



Węgiel:



Promienie atomowe:

Ti 1,47 Å

N 0,70 Å

C 0,77 Å

Energia jonizacji [eV]:

	Ti	N	C
I	6,81	14,51	11,24
II	13,6	29,41	24,28
III	28,39	47,36	47,55

JEDNOSTKA DŁUGOŚCI stosowana w fizyce atomowej

$$1 \text{ \AA ngstrom} - 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

JEDNOSTKA ENERGII stosowana w fizyce atomowej

1 elektronowolt - 1 eV

1 Joule - 1 J

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times 1 \text{ m}$$

Wzór określający energię cząstki o ładunku elektrycznym q przemieszczonej w polu elektrycznym między potencjałami V_1 i V_2 ma postać:

$$E = q(V_2 - V_1) = qU \text{ [C} \cdot \text{V]}$$

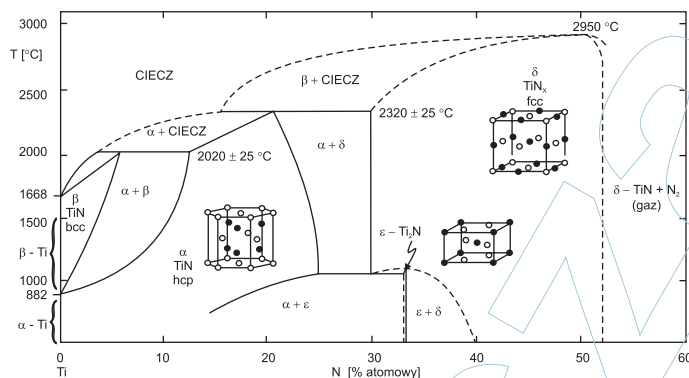
$$U = V_2 - V_1 \text{ - napięcie elektryczne}$$

$$\text{stąd: } 1 \text{ eV} = |e| \cdot 1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

ENERGIA JONIZACJI atomu to energia potrzebna do oderwania elektronu z powłoki atomowej i przesunięcia go w obszar, w którym jego oddziaływanie z powstałym jonom można zaniedbać.

Pierwszy stopień jonizacji (I), drugi, trzeci itd. - to kolejne odrywanie zewnętrznych elektronów z atomu. Tworzą się w ten sposób jony dodatnie, jedno-, dwu-, ... wartościowe

2.2. Diagram fazowy.



Rys. 1.37. Diagram fazowy TiN

- faza α - TiN krystalizuje w sieci heksagonalnej, ciasno upakowanej (hcp),
- faza β - TiN krystalizuje w sieci kubicznej, przestrzennie centrowanej (bcc),
- faza δ - TiN krystalizuje w sieci kubicznej, powierzchniowo centrowanej (fcc),
- faza ϵ - TiN krystalizuje w sieci tetragonalnej

hcp - hexagonal closed packed; bcc - basic centered cubic; fcc - face centered cubic.

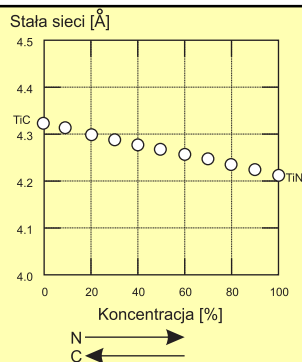
Faza δ - TiN, będąca szczególnym przedmiotem zainteresowania ze względu na jej walory uytylitarne, posiada w temperaturze pokojowej stałą sieci $a = 4,24 \text{ \AA}$. Temperatura topnienia wynosi $T = 2950 \text{ }^\circ\text{C}$.

AZOTEK TYTANU a WĘGLIK TYTANU

Azotek tytanu i węgiel tytanu są związkami izostrukтурalnymi i wzajemnie rozpuszczalnymi. Na rysunku zobrazowana jest zmiana stałej sieci między TiN i TiC w zależności od zawartości azotu i węgla.

Wymienione właściwości TiN oraz TiC umożliwiają wytwarzanie stabilnych chemicznie warstw azotowęgla tytanu TiCN o bardzo interesujących właściwościach trybologicznych. Wykonuje się także wielowarstwowe pokrycia typu TiN/TiCN/TiC.

ZWIĄZKI IZOSTRUKTURALNE - związki chemiczne o tej samej strukturze krystalograficznej.



2.3. Gęstość

Gęstość ośrodka definiuje się jako:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

gdzie: m - masa próbki,
V - objętość próbki.

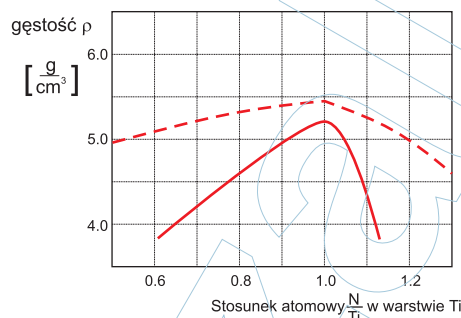
Na rysunku 1.38 przedstawiona jest zależność gęstości TiN od składu atomowego $\frac{N}{Ti}$. Linia przerywana oznacza teoretyczne wartości obliczone przy założeniu, że brak azotu lub tytanu kompensowany jest przez wakansje w odpowiednich podsieciach azotku tytanu.

Dla stechiometrycznego, monokrystalicznego TiN gęstość wynosi:

$$\rho_{TiN} = 5,2 \frac{g}{cm^3}.$$

Dla warstw polikrystalicznych wartość gęstości jest mniejsza (zwykle jednak większa

4 g/cm³) i w sposób wyraźny zależy od rodzaju wykorzystanej technologii.



Rys. 1.38. Zależność gęstości TiN od składu atomowego

ZWIĄZKI STECHIOMETRYCZNE - związki o składzie zgodnym z opisującą je formalną formułą chemiczną (np. TiN)
Związki NIESTECHIOMETRYCZNE - (nadstechiometryczne i podstechiometryczne) - związki chemiczne posiadające nadmiar lub niedobór jednego przynajmniej ze składników (np. TiN_x, x ∈ 0,6÷1,1, dla x=1 otrzymuje się związek stechiometryczny)

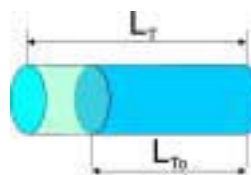
2.4. Współczynnik rozszerzalności liniowej

Wzór definiujący współczynnik termicznej rozszerzalności liniowej α :

$$L = L_{T_0} \times [1 + \alpha(T - T_0)]$$

Dla TiN (T=20°C):

$$\alpha = 9,35 \times 10^{-6} \text{ [deg}^{-1}\text{]}.$$



Rys. 1.39.

Dla porównania współczynniki α innych materiałów wynoszą:

materiał	stale	mosiądz	szkło	diament	złoto
α [deg ⁻¹]	$\sim 12 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-6}$

2.5. Właściwości sprężyste

Wzory definiujące moduł Younga i współczynnik Poissona.

Wydłużenie ΔL próbki po przyłożeniu siły rozciągającej F w przybliżeniu wynosi (prawo Hook'a):

$$\Delta L = k \frac{L \cdot F}{S}, \quad k - \text{stała sprężystości.}$$

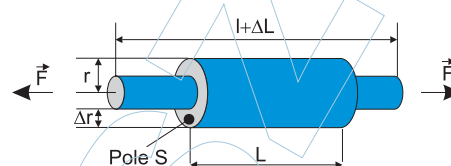
stąd:

$$\frac{F}{S} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\Delta L}{L}$$

↑ ↑ ↑

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

σ - naprężenie [N/m²] = [Pa],
 ε - odkształcenie,
 $E = 1/k$ - moduł Younga.



Rys. 1.40

Robert Hook w 1678 r.
 "ut tensio sic vis"
 "jakie wydłużenie taka siła"
 $\varepsilon = \alpha \cdot \sigma$

Moduł Younga nazywany jest też modułem sprężystości.

Współczynnik Poissona określa stosunek względnych zmian wymiarów poprzecznych i podłużnych ciała pod wpływem naprężenia. W sytuacji przedstawionej na rysunku 1.40 wynosi on:

$$\nu = \frac{\frac{\Delta r}{r}}{\frac{\Delta L}{L}}$$

Uwaga

Zauważmy, że po rozszerzeniu lewej strony równania definiującego moduł Younga przez ΔL otrzymujemy pracę (równą energii zgromadzonej w próbce), potrzebną na deformację próbki przypadającą na jednostkę objętości próbki po odkształceniu.

$$\frac{\text{Energia}}{\text{obj.}} = \frac{\Delta F \cdot \Delta L}{S \cdot \Delta L} = E \cdot \frac{\Delta L}{L}$$

Zatem moduł Younga jest miarą energii potrzebnej do jednostkowej objętościowo deformacji ciała.

W tabeli poniżej podane są wartości współczynnika Younga i współczynnika Poissona oraz dodatkowo współczynnika rozszerzalności cieplnej dla azotku tytanu. Dla porównania umieszczono wartości tych parametrów dla warstw TiC, TiCN oraz stali i miedzi.

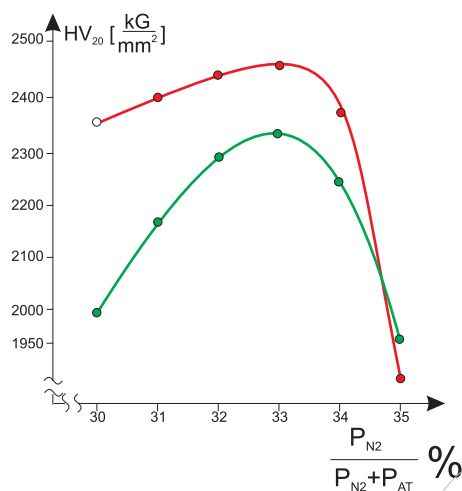
Material	Moduł Younga E [GPa]	Współczynnik Poissona ν	Współczynnik rozszerzalności cieplnej α [deg ⁻¹]
TiN	250	0,20	9,35·10 ⁻⁶
TiCN	310	0,20	8,0·10 ⁻⁶
TiC	450	0,19	7,6·10 ⁻⁶
stal szybko tnąca	220	0,30	12,3·10 ⁻⁶
stal nierdzewna	190	0,30	17·10 ⁻⁶
miedź	40	0,34	16,8·10 ⁻⁶

2.6. Twardość

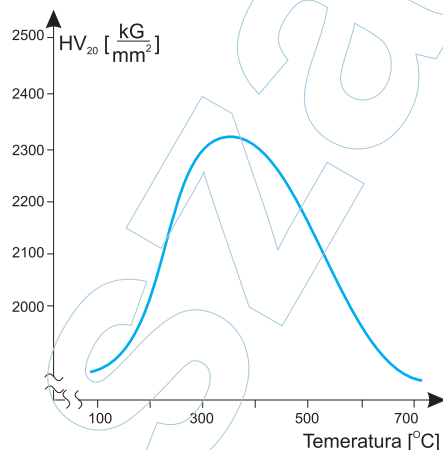
Przytoczmy wartości twardości Vickersa dla kilku rodzajów podłoży i kilku twardych warstw:

Material	Twardość HV $\left[\frac{\text{kG}}{\text{mm}^2} \right]$
Podłoża:	
stal szybko tnąca HSS	800 - 1000
węgielny spiekany 94 WC - 6Co	1500
aluminium Al	30
stal naazotowana	1000 - 1300
Warstwy:	
TiN	200 - 2500
TiCN	260 - 3000
TiC	300 - 3500

Mikrotwardość warstw zależy silnie od warunków ich otrzymywania. Rysunki 1.41 i 1.42 przedstawiają zależności mikrotwardości warstw TiN od warunków ich otrzymywania.



Rys. 1.41. Zależność mikrotwardości warstw TiN od składu atmosfery gazowej otrzymywanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego przy dwóch różnych napięciach polaryzujących podłoże.



Rys. 1.42. Zależność mikrotwardości warstw TiN na podłożu ze stali szybko tnącej w funkcji temperatury podłoża podczas nakładania warstwy

2.7. Naprężenia

Naprężenia w cienkich warstwach są odpowiedzialne za pękanie warstw, podłoża i utratę adhezji warstwy do podłoża. Składają się one z dwóch głównych składników:

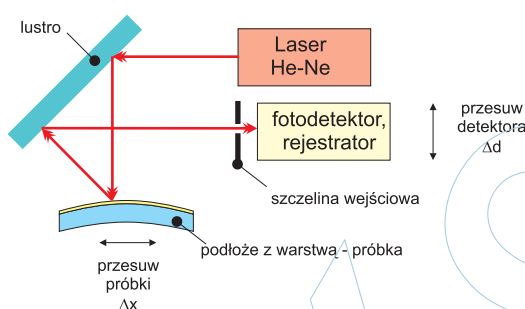
- naprężeń termicznych wynikających z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża,
- naprężeń właściwych uzależnionych od struktury i warunków wzrostu cienkich warstw.

Naprężenia właściwe mogą mieć charakter ściskający lub rozciągający w zależności od materiału warstwy i warunków wzrostu. Powodują one deformację cienkich podłoży na których znajduje się warstwa.

Naprężenia ściskające zginają podłoże, tak że powierzchnia warstwy jest wypukła; na-prężenia rozciągające powodują wklęsłość warstwy.

Jedną z metod pomiaru naprężeń w warstwach jest metoda optyczna.

W metodzie tej próbka (cienki podłoże z warstwą) przesuwana jest prostopadłe względem wiązki promieniowania laserowego tzn. normalna do powierzchni próbki jest prawie równoległa do wiązki. W ten sposób określa się promienie krzywizny próbki przed i po nałożeniu warstwy.



Jeżeli:

Δx - oznacza wartość przesunięcia próbki, Δd - oznacza wartość przesunięcia detektora, L - odległość próbki od detektora,

Ponieważ:

$L \gg \Delta x$, $L \gg \Delta d$,
to promień krzywizny próbki R wynosi:

$$R = 2L \frac{\Delta x}{\Delta d}$$

Rys. 1.44. Zależność naprężeń w warstwach TiN otrzymywanych przy różnych napięciach polaryzujących podłoże za pomocą jednej z metod reaktywnego rozpylania.

Jeżeli wprowadzi się następujące oznaczenia:

- E - moduł Young'a podłoża,
- ν - współczynnik Poissona podłoża,
- D - grubość podłoża,
- t - grubość warstwy,
- R_p - promień krzywizny podłoża przed naniesieniem warstwy,
- R_w - promień krzywizny podłoża z warstwą,

to naprężenia w warstwie można otrzymać przy pomocy równania Stoney'a:

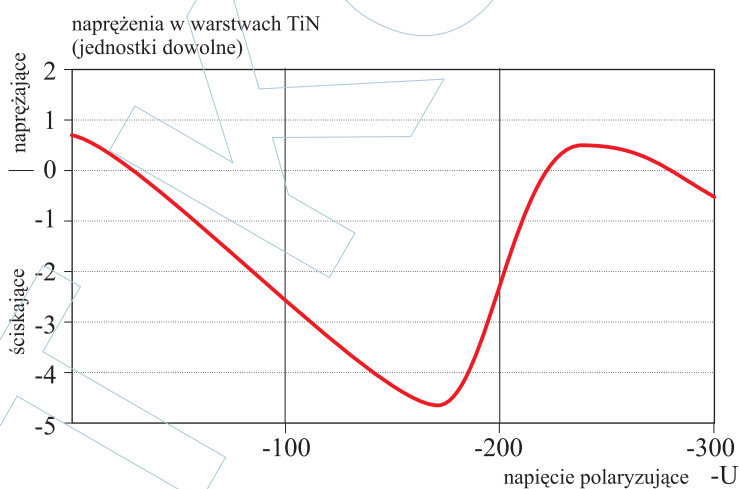
$$\sigma = \frac{E \cdot D^2}{6(1-\nu) \cdot t} \left(\frac{1}{R_w} - \frac{1}{R_p} \right)$$

Wymiarem jest: $\left[\frac{N}{m^2} \right]$, lub $\left[\frac{kG}{m^2} \right]$, lub $\left[\frac{\text{dyna}}{cm^2} \right]$.

W przypadku azotku tytanu wartości naprężeń podaje się w GPa ($[10^9 \text{ N/m}^2]$).

Cienkie warstwy TiN posiadają zwykle naprężenia ściskające; zwykle, ponieważ w zależności od metody ich otrzymywania oraz wartości zastosowanych parametrów technologicznych otrzymuje się różne wartości naprężeń - możliwe są nawet przejścia co do znaku naprężeń (tj. na przykład ze ściskających na rozciągające) w obrębie tej samej metody.

Ilustruje to obrazowo rysunek 1.44 przedstawiający jakościowo przebieg naprężeń w warstwach TiN otrzymanych jedną z metod reaktywnego rozpylania w zależności od zmian jednego tylko z parametrów, mianowicie napięcia polaryzującego podłoża, na które nanoszona jest warstwa.



Rys. 1.44. Zależność naprężeń w warstwach TiN otrzymanych przy różnych napięciach polaryzujących podłoża za pomocą jednej z metod reaktywnego rozpylania.

2.8. Współczynnik przewodnictwa cieplnego

Zdolność ośrodka do przewodzenia ciepła charakteryzuje się przy pomocy parametru zwanego współczynnikiem przewodzenia ciepła λ . Definiuje się go następująco: ilość ciepła, które przepływa przez próbkę o długości ΔL i polu przekroju S (pole S jest prostopadłe do kierunku przepływu ciepła) w czasie Δt (jeśli $T_2 > T_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$ - patrz rysunek) wynosi:

$$Q = \lambda \frac{S \Delta T \Delta t}{\Delta L}$$

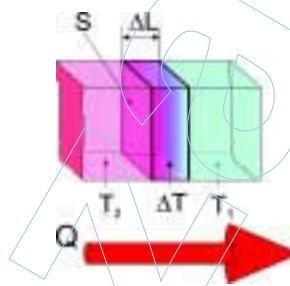
Dla TiN:

$$\lambda = \begin{cases} 0,07 \frac{\text{cal}}{\text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{deg}} \\ 29,4 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{deg}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal} &= 4,186 \text{ J} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ W} \times 1 \text{ s} \end{aligned}$$

Istnieją trzy mechanizmy przenoszenia ciepła:

1. przewodnictwo (bezpośredni kontakt),
2. promieniowanie cieplne (fala elektromagnetyczna - podczerwień),
3. konwekcja



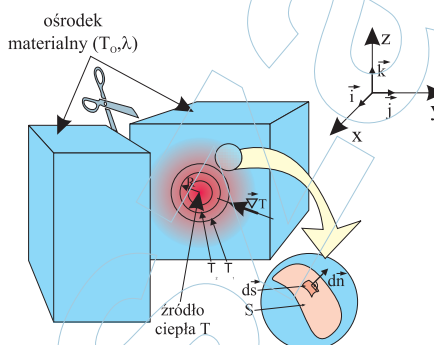
Rys. 1.43. Ilustracja mechanizmu przenoszenia ciepła.

Dla porównania, współczynniki λ dla innych materiałów wynoszą:

Materiał	stal	żeliwo	mosiądz	szkło	diamant	złoto	miedź	srebro	woda	powietrze	beton
λ [$\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{deg}}$]	40 ÷ 80	~ 40	110	0,7 ÷ 1,5	2300	317	401	429	0,6	0,02	~ 1,0

Przypis - "O formule opisującej przewodnictwo cieplne nieco szerzej."

Aby dokładniej zapisać przedstawiony wyżej wzór opisujący przewodzenie ciepła weźmy pod uwagę nieograniczony, jednorodny ośrodek materialny o temperaturze T_0 , wewnątrz której znajduje się punktowe źródło ciepła o temperaturze T takiej, że: $T > T_0$. Począwszy od momentu krecacji źródła ciepła w ośrodku nastąpi przepływ ciepła, ze źródła w kierunku ośrodka. Ze względu na symetrię przepływ będzie miał charakter radialny, powierzchnie izotermiczne będą powierzchniami kulistymi. Niech zdolność ośrodka do przewodzenia ciepła będzie scharakteryzowana wymiarowym współczynnikiem λ . Niech S oznacza dowolną powierzchnię wewnątrz ośrodka z przypisanym wektorem jednostkowym $d\vec{n}$ prostopadłym do tej powierzchni w każdym jej punkcie. Elementarne pole dS wynosi zatem:



Rys. 1.45.

Ośrodek jest, ze względu na pewną właściwość opisaną parametrem χ :

- JEDNORODNY - gdy χ nie jest funkcją położenia, (w każdym punkcie ośrodka χ ma tę samą wartość),
- NIEJEDNORODNY - gdy χ jest funkcją położenia,
- IZOTROPOWY - gdy χ nie zależy od kierunku w którym mierzy się ją w ośrodku.
- ANIZOTROPOWY - gdy χ zależy od kierunku pomiarowego.

$$dS = nds \cdot$$

Ilość ciepła ΔQ przechodzącego przez dowolną powierzchnię S w jednostce czasu Δt nazywamy strumieniem ciepła Φ :

$$\Phi = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Strumień ten opisany jest jako :

$$\Phi = -\int_S \lambda \nabla T \cdot ds = -\lambda \int_S \nabla T \cdot ds$$

Wielkość $q = \lambda \nabla T$ nazywamy gęstością strumienia ciepła, zaś

$$\nabla T = i \frac{\partial T}{\partial x} + j \frac{\partial T}{\partial y} + k \frac{\partial T}{\partial z} \text{ gradientem temperatury.}$$

Operator $\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$ nazywany jest operatorem nabra (tu został zapisany w trójwymiarowym układzie kartezjańskim).

Gradient jest wektorową funkcją pola skalarnego pokazujący kierunek i szybkość (po współrzędnych) wzrostu pola skalarnego (tutaj pola temperaturowego). Zatem, ponieważ pole temperaturowe może być w ogólności funkcją również czasu ($T=T(X,Y,Z,t)$) można zapisać następujące wyrażenia na ilość ciepła przechodzącego przez powierzchnię S w okresie od t_1 do t_2 :

$$Q = - \int_{t_1}^{t_2} \int_S \mathbf{q} \cdot d\mathbf{s} dt = -\lambda \int_{t_1}^{t_2} \int_S \nabla T ds dt \quad \text{- dla stanów nieustalonych,}$$

$$Q = -\Delta t \int_S \mathbf{q} ds = -\Delta t \lambda \int_S \nabla T \cdot d\mathbf{s} \quad \text{- dla stanów ustalonych.}$$

STAN USTALONY (STACJONARNY) - stan układu niezależny od czasu.

(tutaj: T jest tylko funkcją położeń: $T=T_{(x,y,z)}$)

STAN NIEUSTALONY (NIESTACJONARNY) - stan układu zależny od czasu

(tutaj: T jest funkcją położenia i czasu: $T=T_{(x,y,z,t)}$)

Znak minus występuje formalnie w powyższych wzorach, ponieważ wektor ∇T skierowany jest w stronę wzrastających T, zaś przepływ ciepła ma kierunek przeciwny.

2.9. Właściwości optyczne

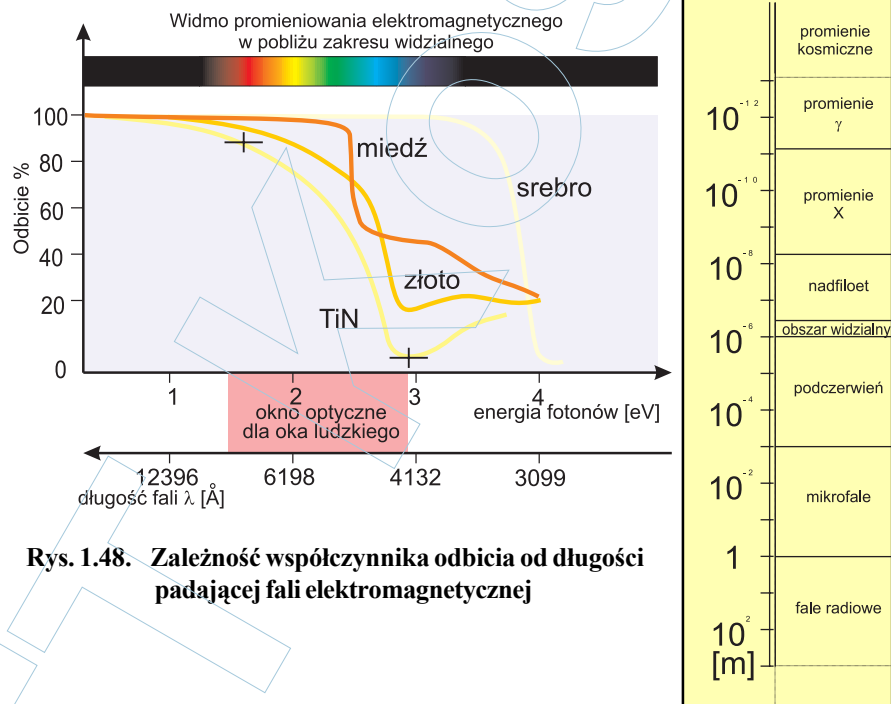
Kolor	szarość tytanowa	srebrno-szary	szaro-żółty	żółty	jasno-żółty	złoty	pomarańczowy	brązowy				
faza	α -Ti	α -Ti ϵ -Ti ₂ N	ϵ -Ti ₂ N δ -TiN _x	δ -TiN _x								
stosunek atomów $\frac{N}{Ti}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2

Rys. 1.47. Diagram zależności koloru warstwy od stosunku atomów azotu i tytanu w różnych fazach TiN

Złota barwa warstw TiN jest jedną z ich niezwykle atrakcyjnych cech. Zależy ona bardzo silnie od składu chemicznego warstwy. Ilustruje to poniższy diagram (rys. 1.47) wiążący kolor warstwy ze stosunkiem atomów azotu i tytanu w odpowiednich fazach TiN.

Takie walory jak połysk, odcień, czy "ciepło" barwy złotej warstwy TiN zależą od tekstury warstwy (uprzywilejowane krystalograficzne kierunki wzrostu ziaren), mikrostruktury (wielkości ziaren) oraz chropowatości powierzchni.

Na rysunku 1.48, przedstawiona jest zależność współczynnika odbicia TiN od długości padającej fali elektromagnetycznej. Właśnie ta zależność decyduje o kolorze warstw TiN. Dla porównania przytoczono wykresy dla złota, srebra i miedzi.



Rys. 1.48. Zależność współczynnika odbicia od długości padającej fali elektromagnetycznej