

AGNIESZKA RADZISZEWSKA

Mikrostruktura i właściwości cienkich warstw osadzanych metodą ablacji laserowej

Streszczenie

Monografia poświęcona jest zagadnieniom związanym z laserowym osadzaniem (PLD), zastosowanym do wytworzenia cienkich warstw β -Al-Mg na różnych podłożach stopów aluminium i magnezu oraz materiale referencyjnym – krzemie. Materiały tego typu mogą być zastosowane w określonych elementach jako powłoki o niskim współczynniku tarcia oraz magazynujące wodór.

W pierwszej części pracy omówiono istotę procesu ablacji laserowej. Przedstawiono oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałami oraz modele wzrostu struktur występujących w procesie krystalizacji warstw z fazy gazowej. Zaprezentowano termodynamiczną teorię zarodkowania.

W części drugiej dotyczącej badań własnych omówiono wpływ parametrów procesu PLD, głównie energii fotonów i gęstości energii promieniowania laserowego, na mikrostrukturę i morfologię powierzchni warstw. Stwierdzono, że wzrost energii fotonów promieniowania laserowego zapobiegał przenoszeniu materiału w postaci ciekłej w plazmie, jednocześnie uniemożliwiając mu osadzanie się w formie kropeł na podłożach.

Wykazano istotny wpływ temperatury homologicznej (iloraz temperatury podłoża i temperatury topnienia materiału) na mikrostrukturę cienkich warstw β -Al-Mg. Stwierdzono, że przy niskiej temperaturze homologicznej powstają warstwy o strukturze nanokystalicznie-amorficznej. Podwyższenie temperatury homologicznej skutkowało wzrostem nanokystalicznych warstw. Skrócenie drogi przemieszczania się obłoku par prowadziło do dużego zdefektowania struktury warstw, wynikającego z wygenerowania obłoku o dużym ciśnieniu i uderzaniu rozprężonego materiału w podłoże.

Wykazano, że zmiana składu stechiometrycznego cienkich warstw w stosunku do materiału tarczy zachodzi w przypadku zastosowania zbyt dużej energii promieniowania laserowego.

Zastosowanie technik XPS i SIMS do analizy obszarów przypowierzchniowych cienkich warstw Al-Mg pozwoliło potwierdzić, obecność jonów $^{27}\text{Al}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$ oraz jonów tlenu $^{16}\text{O}^-$ i tlenków $^{40}(\text{MgO})^-$ i $^{43}(\text{AlO})^-$, które świadczą o powierzchniowym ich utlenianiu.

Badania oddziaływania różnych środowisk korozyjnych o różnym pH, tj. Na_2SO_4 – pH 6, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ – pH 12 i H_2O – pH 6,5, na warstwy Al-Mg pozwoliły stwierdzić, że na ich powierzchni powstały głównie tlenki Al_3O_2 i MgO . Ekspozycja warstw na działanie roztworu Na_2SO_4 o pH 6 spowodowała powstanie tlenku $\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3,5}$, a podniesienie pH (roztwór $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$) nie prowadziło do znacznych zmian składu. Na powierzchni warstw poddanych działaniu roztworu H_2O powstał związek $\text{Al}_{1,7}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3,3}$.

Stwierdzono, że warstwy Al-Mg nakładane na stop magnezu (AZ91D: 8,5–9,5 Al; 0,45–0,9 Zn) cechowały się lepszą odpornością na pękanie w porównaniu z warstwami osadzonymi na podłożach aluminiowych (Al 5083, Al 7136).

Przeprowadzone badania wstępne absorpcji-desorpcji wodoru przez warstwy Al_3Mg_2 nie wykazywały wzrostu ilości zaabsorbowanego wodoru. Dalsze pomiary pochłaniania wodoru przez warstwy Al-Mg będą kontynuowane w celu doboru właściwej temperatury oraz ciśnienia absorpcji i desorpcji gazu.

AGNIESZKA RADZISZEWSKA

Microstructure and properties of thin films deposited using laser ablation

Summary

The monograph is dedicated to issues related to laser deposition techniques (PLD), as applied to produce thin β -Al-Mg layers on various substrate materials consisting of aluminium and magnesium alloys, as compared to silicon as the reference material. Potentially, materials of this type may be applied in specific elements as coatings characterized by low friction factor that also function as hydrogen storage.

The first part of the monograph discusses the essence of the laser ablation process. It presents interaction of laser radiation with materials, as well as models of growth of structures that are formed in the process of layer crystallization from the gas phase. The monograph also presents the thermodynamic theory of nucleation.

The second part focused on the author's research discusses the impact of PLD process parameters – primarily the energy of photons and fluency of laser radiation energy – on the microstructure and morphology of layer surfaces. It was found out that increased energy of laser radiation photons prevented liquid material from being transferred in plasma, while simultaneously preventing the deposition of material droplets on substrates.

The homological temperature (the quotient of substrate temperature and the material melting point) was shown to have substantial impact on the microstructure of thin β -Al-Mg layers. It was found out that layers with nano-crystalline amorphous structure are formed, when the homological temperature is low. An increase of the homological temperature resulted in growth of nano-crystalline layers. When the displacement path of vapour plume was shortened, the layer structure became highly defective, which was due to the fact that a high pressure plume was formed and accelerated material hit the substrate.

It was shown that the stoichiometry of thin layers with reference to the target material changes in case a laser beam with excessively high energy is used.

Implementation of XPS and SIMS techniques to analyse subsurface areas of thin Al-Mg layers allowed the researchers to confirm the presence of $^{27}\text{Al}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$ ions, oxygen ions ($^{16}\text{O}^-$) and ions of oxides ($^{40}(\text{MgO})^-$ and $^{43}(\text{AlO})^-$), which confirms the surfaces of the layers undergo oxidation.

Examination of the influence of various corrosive environments characterized by various pH values (eg. Na_2SO_4 – pH 6, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ – pH 12 and H_2O – pH 6.5) on Al-Mg layers showed that mainly MgO and Al_3O_2 oxides were formed on the layer surface. Layer exposure to the operation of Na_2SO_4 (pH 6) solution resulted in the formation of $\text{Al}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ oxide, while increased pH ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$) did not result in significant changes of layer composition. $\text{Al}_{1.7}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.3}$ oxide was formed on the surface of layers subjected to the operation of H_2O solution.

It was found out that Al-Mg layers deposited on magnesium alloy (AZ91D) were characterized by better crack resistance, as compared to layers deposited on aluminium substrates (Al 5083, Al 7136). Preliminary examinations of hydrogen absorption-desorption by Al_3Mg_2 layers did not show any increase in the amount of absorbed hydrogen.

Further measurements of hydrogen absorption by Al-Mg layers will be continued, in order to identify the values of temperature and pressure of gas absorption and desorption that yield best results.