

Лекция 6

Тема лекции: Кристаллизация из аморфного состояния

Цель лекции:

Изучить физические основы процесса кристаллизации аморфных материалов, рассмотреть стадии и механизмы перехода аморфного состояния в кристаллическое, методы наблюдения и управления этим процессом, а также практическое значение контролируемой кристаллизации в материаловедении и нанотехнологиях.

Основные вопросы:

1. Природа аморфного состояния и его термодинамическая нестабильность.
2. Энергетические и структурные предпосылки кристаллизации.
3. Стадии кристаллизации: зарождение, рост и коалесценция кристаллитов.
4. Механизмы кристаллизации: гомогенный и гетерогенный.
5. Кинетика и модели (Джонсона–Мела–Аврами, Ульриха, Фишера–Турнбулла).
6. Влияние температуры, скорости нагрева и примесей на процесс кристаллизации.
7. Методы исследования процессов кристаллизации (ДСК, XRD, ТЕМ и др.).
8. Применение контролируемой кристаллизации в создании наноструктурированных материалов.

Краткие тезисы:

Как известно, большинство элементов, металлических сплавов и соединений (например, Si, Se, сплавы Fe, Ni, Al, Zr и др.) могут находиться в аморфном состоянии, т.е. характеризуются только ближним порядком при отсутствии дальнего порядка в расположении атомов.

Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны и хорошо разработаны в разных вариантах: конденсация из газовой фазы, закалка из жидкого состояния, ионная имплантация, высокоэнергетическое измельчение и др.

Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10–20 нм и менее) и практически беспористые.

В зависимости от условий закалки из жидкого состояния можно выделить три типа наноструктур:

- 1) полная кристаллизация непосредственно в процессе закалки из расплава и образование одно- или многофазной поликристаллической структуры или наноструктуры;
- 2) кристаллизация в процессе закалки из расплава протекает не полностью и образуется аморфно-кристаллическая структура;
- 3) закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния, которое трансформируется в наноструктуру только при последующей термической обработке.

Наиболее подробно изучены материалы *третьего типа*, важным представителем которых является сплав *Finemet* (сплав Fe–Si–B с небольшими добавками Nb и Cu) – *уникальный магнитомягкий материал*, созданный японскими исследователями.

На рис. 1 *а, б* приведены полученные с помощью высокоразрешающего ПЭМ изображения этого сплава в *аморфном* и *нанокристаллическом* (после отжига) состоянии. Видно, что в *аморфном состоянии (а)* имеет место так называемый «*запутанный*» контраст, а в *нанокристаллическом состоянии (б)* появляется характерная для кристаллов *полосчатая структура*, что фиксируется также и по данным микродифракции (*в*). Стрелками обозначены границы зерен с аморфной структурой, которая также наблюдается и на отдельных участках нанокристаллического образца (см. рис. 1, *б*).

Для ***переработки аморфных порошков***, получаемых, например, газовым распылением жидких расплавов, используют приемы ***горячей обработки давлением***. Это было, например, продемонстрировано японскими исследователями на примере объемных заготовок высокопрочного сплава Al–Y–Ni–Co.

Технология пленок и покрытий

Эти методы весьма универсальны в отношении состава наноматериалов, которые могут быть изготовлены практически в ***беспористом*** состоянии в широком диапазоне размеров зерен, начиная ***от 1 – 2 нм и более***. Единственное ограничение – это толщина пленок и покрытий – от нескольких долей микрона до сотен микрон.

Используются как физические методы осаждения (***Physical Vapor Deposition (PVD)***), так и химические методы (***Chemical Vapor Deposition (CVD)***), а также ***электроосаждение*** и некоторые другие приемы.

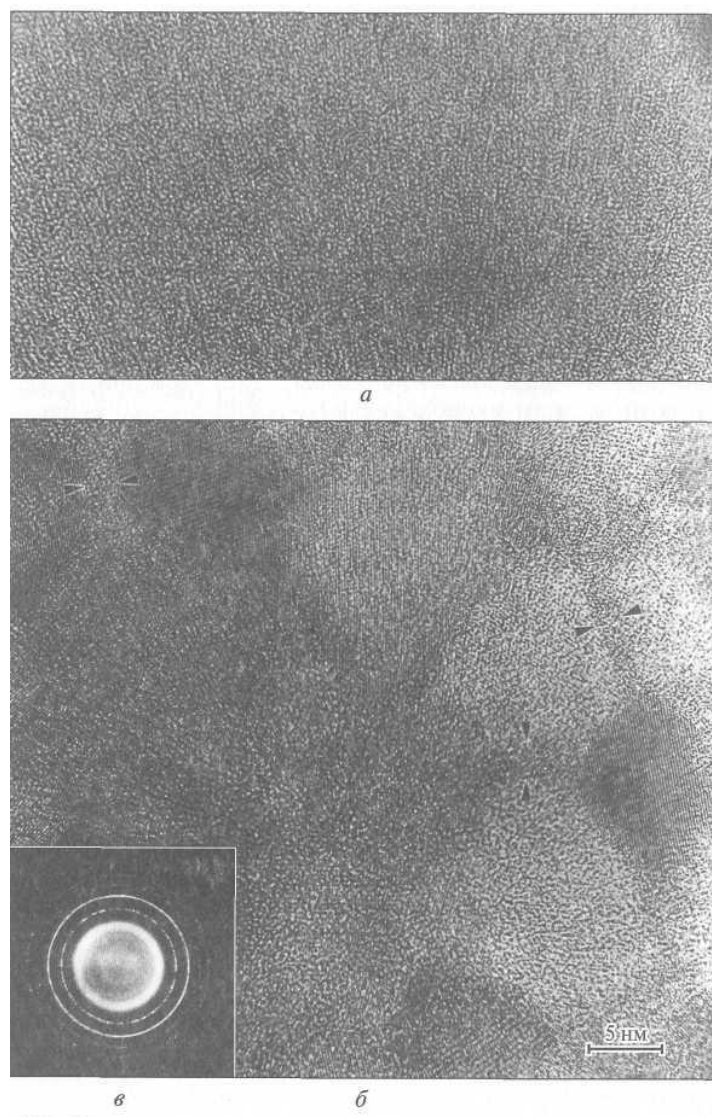


Рис. 1. -Изображения сплава *Finemet*, полученные в режиме прямого разрешения с помощью ПЭМ

a – аморфное состояние закаленных образцов,
б – отжиг при температуре 500°C в течение 1 ч,
в – микроэлектронограмма отожженного образца

Разделение методов осаждения на физические и химические условно, поскольку, например, многие физические приемы включают химические реакции, а химические методы стимулируются физическими воздействиями.

В табл. 1 приведены основные методы получения наноструктурных пленок на *основе тугоплавких соединений* (карбидов, нитридов, боридов).

Возбуждение дугового разряда в азотной или углеродсодержащей атмосфере – один из наиболее распространенных вариантов технологии ионного осаждения; в качестве источника ионов металлов используют металлические катоды. Электродуговое испарение весьма производительное,

но сопровождается образованием металлической капельной фазы, освобождение от которой требует специальных конструктивных мер.

Таблица 1. - Основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	Нитриды и карбиды
	Магнетронное распыление	Нитриды, карбиды, бориды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопроводяемые и плазмоактивируемые CVD-процессы	Нитриды, карбиды, бориды
	Электронный циклотронный резонанс	То же
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды

Этого недостатка лишен магнетронный вариант ионно-плазменного осаждения, в котором мишень (катод) распыляется за счет бомбардировки ионами плазмы газового разряда низкого давления, которая формируется между катодом и анодом. Поперечное постоянное магнитное поле локализует плазму у распыляемой поверхности мишени и повышает эффективность распыления.

На рис. 2 показана схема магнетронного распыления с мишенью прямоугольной формы, на поверхности которой в районе выхода и входа магнитных силовых линий возникает «дорожка распыления». Напыляемые подложки (на схеме не показаны) расположены над мишенью и для достижения равномерности пленок по составу и структуре подвергаются вращению.

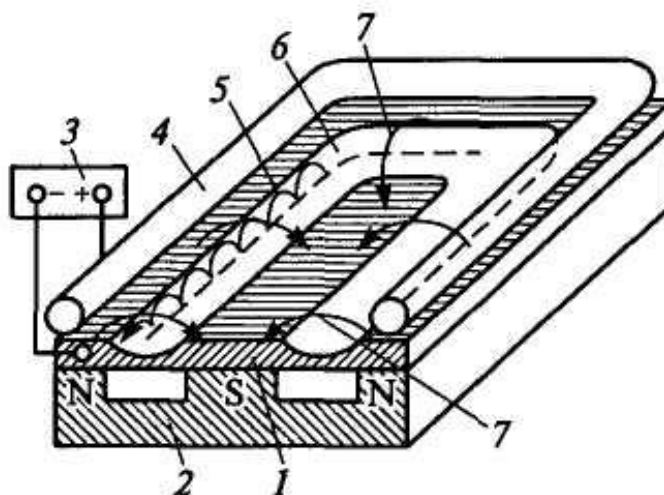


Рис. 2. - Схема установки магнетронного распыления

- 1 - катод-мишень; 2 - постоянный магнит; 3 - источник питания; 4 - анод; 5 - траектории движения электронов; 6 - зона (дорожка) распыления; 7 - силовые линии напряженности магнитного поля

Магнетронное напыление весьма универсально, его можно применять не только для металлических, но и для неметаллических мишеней (и, следовательно, для получения соответствующих пленок).

При магнетронном напылении температуры подложек невелики (менее 100–200 °С), что расширяет возможности получения наноструктурных пленок с небольшим размером зерен и аморфных пленок. Однако скорости напыления в несколько раз ниже, чем в случае дуговых методов.

При ионно-лучевой обработке выбивание атомов мишени происходит за счет бомбардировки ее поверхности ионными пучками.

На рис. 3 приведена схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок.

Металлические ионы образуются при бомбардировке металлической мишени ионами инертных газов или азота из источника 3, а источник 2 используется для бомбардировки непосредственно пленки (в случае ионов азота пленки синтезируемых нитридов могут быть сверхстехиометричными).

Применительно к некоторым металлам и сплавам (Ni, Cu, Ni–P, Ni–Mo, Ni–W и др.) для получения наноматериалов оказался весьма эффективным **метод импульсного электроосаждения**, когда реализуется высокая скорость зарождения кристаллитов и за счет адсорбционно–десорбционных ингибирующих процессов обеспечивается их низкая скорость роста.

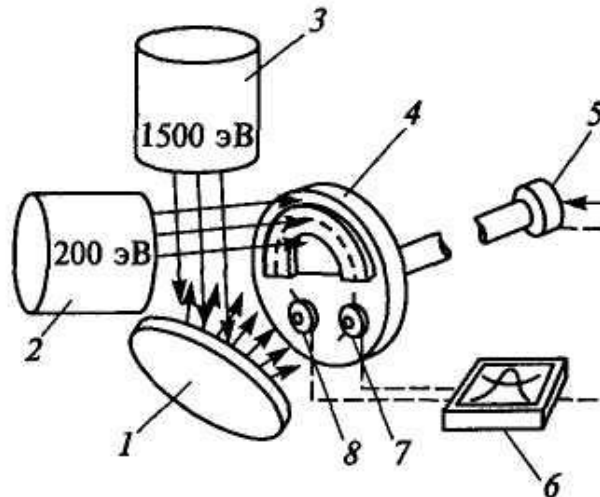


Рис. 3. - Схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок

1 - мишень (Ti, Zr, Hf); 2 - источник ионов Ar, Xe, Ne, или N для подложки; 3 - источник тех же ионов для мишени; 4 - подложка; 5 - механизм вращения; 6 - фиксатор координат; 7 - счетчик плотности тока; 8 - счетчик скорости осаждения.

Канадская фирма «*Ontario Hydro Technologies*» освоила промышленный выпуск слоев толщиной 1 – 100 мкм и небольших по толщине (100 мкм – 2 мм) изделий, получаемых импульсным электроосаждением для различных приложений.

Широкое распространение получил метод *газотермического напыления* наноструктурных покрытий. В качестве сырья используются различные оксидные ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и др.) и карбидные (WC--Co , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{--Ni}$ и др.) композиционные нанопорошки.

Схема установки для газотермического напыления твердосплавных порошков с использованием кислород-углеводородных газовых смесей показана на рис. 4. Перед напылением исходные порошки обрабатывают в высокоэнергетических измельчающих агрегатах, а затем для улучшения сыпучести подвергают агломерации (смешиванию с пластификатором и обкатке). В результате получают округлые частицы размером 10 – 50 мкм.

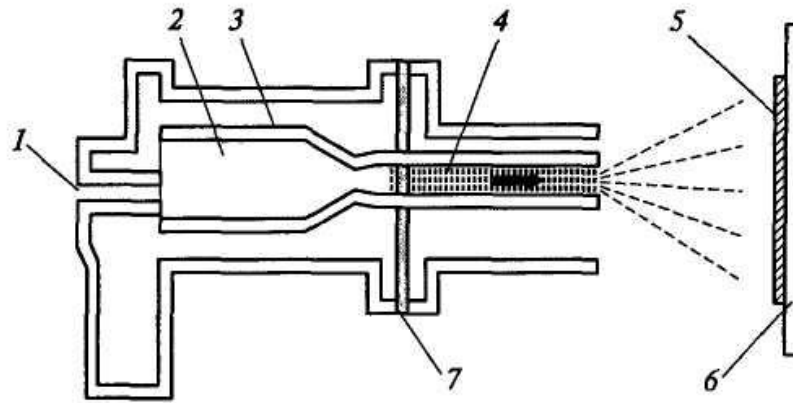


Рис. 4. - Схема установки газотермического напыления:

1 – канал для ввода газов; 2 - смеситель; 3 - система охлаждения; 4 - плазменный ствол; 5 - покрытие; 6 - подложка; 7 - ввод порошка

Последняя операция обеспечивает достаточную скорость поступления агломерированных сфероидов в плазменную струю. Хотя температура плазмы достаточно высокая (примерно 3000 K и выше), но высокие скорости газового потока (около 2000 м/с) приводят к кратковременному пребыванию наноструктурных частиц в высокотемпературном интервале. Размер нанокристал-литов обычно увеличивается от $30\text{--}40\text{ нм}$ до 200 нм .

При этом показатели твердости и износостойкости таких покрытий превосходят таковые для обычных покрытий в $1,3\text{--}2$ раза. Ионно-плазменная обработка поверхности, включая имплантацию, используется применительно к самым различным материалам (металлам, сплавам, полупроводникам, полимерам и др.) для создания поверхностных сегрегаций и нанорельефа, что полезно для многих практических приложений.

Метод CVD (химическое парофазное осаждение веществ) состоит в том, что исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку. На рис. 5 приведена схема установки, которая включает реактор с вращающейся подложкой, емкости для испарения прекурсоров, системы подачи паров прекурсоров, газов носителей, газов реагентов и примесных газов и систему откачки.

В качестве летучих веществ, например, для получения пленок **металла** используются летучие карбонилы металлов, металлоцены, алкильные соединения металлов и галогениды металлов.

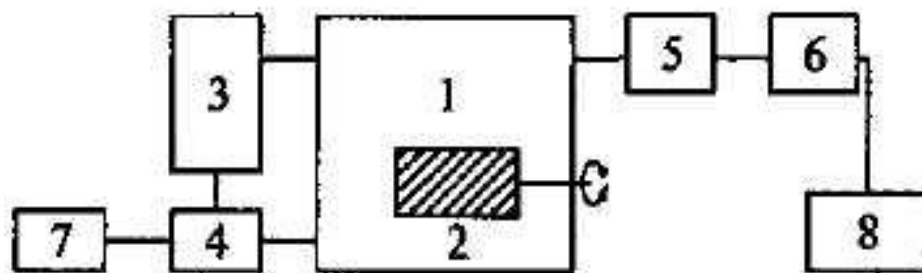
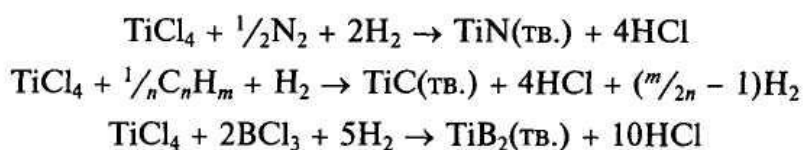


Рис. 5. - Схема синтеза пленок CVD-методом

где, 1 - реактор; 2 - подложка; 3 - емкость с исходным компонентом; 4 - смеситель паров; 5 - конденсатор паров; 6, 7 - баллоны с газами; 8 - вакуумный насос откачки.

Процессы разложения исходного соединения определяются, прежде всего, **температурой подложки**, которая обычно подогревается, а также температурой паров и газовой смеси. В области низких температур подложки, например, 130 - 190°C для FeCO_5 и 100 - 150°C для NiCO_4 рост пленки определяется в основном скоростью разложения карбониллов (кинетическая область), при температурах ~200°C рост пленки переходит в диффузионную область и замедляется, при более высоких температурах рост пленки прекращается полностью, поскольку прекурсор разлагается в объеме не доходя до подложки. Нагрев подложки, находящейся внутри реактора, может осуществляться за счет пропускания электрического тока или индукционным током высокой частоты, ИК излучением и т. д.

Пример CVD-технологии



Эти реакции записаны в конечной форме, на самом деле они **многостадийны** и, кроме того, наличие практически всегда примесей кислорода также осложняет их протекание.

В методах CVD температурный интервал осаждения составляет обычно 900-1100°C и формирование наноструктур затруднительно.

Специальные методы образования двухфазных композиций и применение плазмы для **активирования химических реакций** могут способствовать получению наноматериалов, как, например, в случае высокотвердых покрытий типа $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.

Определяющие факторы CVD

Температура нагрева летучего прекурсора в испарителе также сильно влияет на образование пленки, так как обуславливает скорость подачи паров в реактор.

Вторым фактором, определяющим образование пленки, является давление в реакторе и скорость откачки. При увеличении давления разложение карбониллов на поверхности подложки замедляется и рост пленки прекращается, при уменьшении давления и скорости подачи прекурсора рост пленки будет также замедляться. Необходимо оптимальное соотношение между этими параметрами, которое обеспечивает приток прекурсора и удаление продуктов разложения, например СО.

Третий фактор, обеспечивающий образование пленки, это концентрация исходного металлсодержащего соединения. Увеличение концентрации прекурсора ведет к его разложению уже в объеме реактора и образованию отдельных кластеров металла, как в аэрозольном методе.

Разбавление паров прекурсора приводит к снижению скорости образования пленки и ее модифицированию. Наконец, действие каталитических добавок снижает температуру разложения карбониллов и увеличивает скорость их образования.

Метод молекулярного наслаивания состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и временным разделением. С помощью замещения, например, гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия или окиси кремния и на различные анионы, затем на катионы **можно создавать нанопленки любой толщины от монослоя атомов до десятка слоев на поверхности.**

Нанопленки получают путем **осаждения и выпаривания** коллоидных растворов. Здесь необходимо иметь в виду, что создание высокоорганизованной пленки вступает в противоречие с ее прочностью.

Пленки, полученные по принципу свободного падения кластеров на подложку, получаются организованными, но непрочными, а попытки связать кластеры лигандами и сделать пленку достаточно прочной приводят к потере ее организации.

Эффективным методом получения нанопленок служит **технология Ленгмюра–Блоджетт.**

Этот метод был предложен лауреатом Нобелевской премии (1932) Ленгмюром еще в 1920 г. и развит его коллегой Блоджетт в 1935 г.

На поверхности воды формируется монослой ПАВ, в который могут входить ионы металлов и их комплексы. В пленку можно включить также и нанокластеры.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. В чём отличие аморфного состояния от кристаллического?
2. Какова движущая сила процесса кристаллизации?
3. Опишите стадии кристаллизации аморфного материала.
4. Что такое гомогенное и гетерогенное зарождение?
5. Приведите уравнение Аврами и объясните его физический смысл.
6. Какие методы применяются для изучения процессов кристаллизации?
7. Как управляют кристаллизацией для получения наноструктур?

Список литературных источников:

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007.
2. Малышев В. В. Физика твёрдого тела и материаловедение. — М.: МИФИ, 2018.
3. Christian, J. W. Theory of Transformations in Metals and Alloys. — Pergamon Press, 2002.
4. Greer, A. L. Crystallisation Kinetics and the Stability of Amorphous Alloys. — Journal of Non-Crystalline Solids, 1993.
5. Yinnon, H., Uhlmann, D. R. Applications of the Johnson-Mehl-Avrami Model to the Crystallization of Glasses. — Journal of Non-Crystalline Solids, 1983.