



Лекция 6

Тема Лекции: Кристаллизация из аморфного состояния

*к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы*

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, ФишераТурнбулла).
6. Влияние температуры, скорости нагрева и примесей на процесс кристаллизации.
7. Методы исследования процессов кристаллизации (ДСК, XRD, TEM и др.). 8. Применение контролируемой кристаллизации в создании наноструктурированных материалов.

Кристаллизация из аморфного состояния

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).

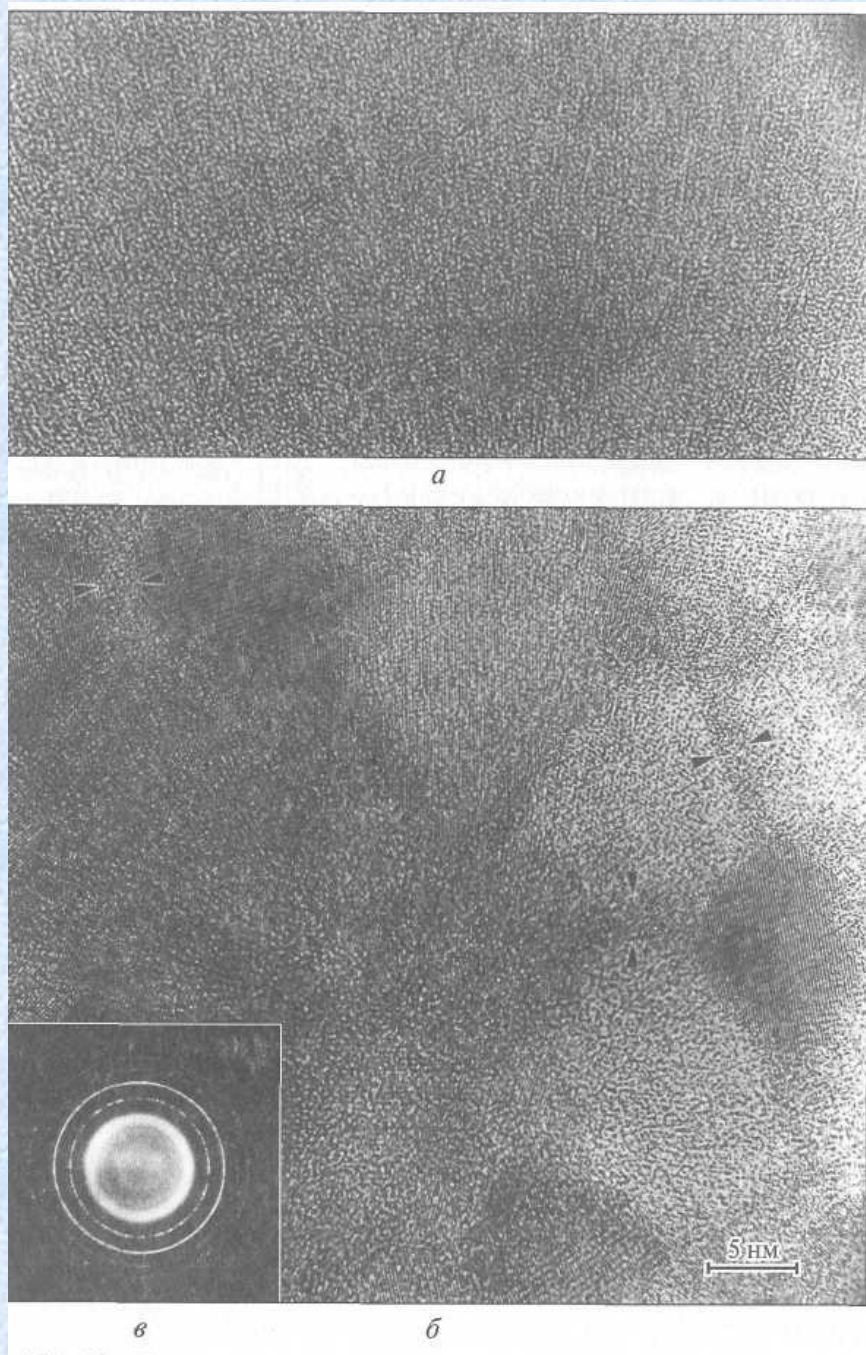


Рис. 1. Изображения сплава **Finemet**, полученные в режиме прямого разрешения с помощью ПЭМ:

а – аморфное состояние закаленных образцов,

б – отжиг при температуре 500°C в течение 1 ч,

в – микроэлектронограмма отожженного образца

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.

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.

Табл. 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.

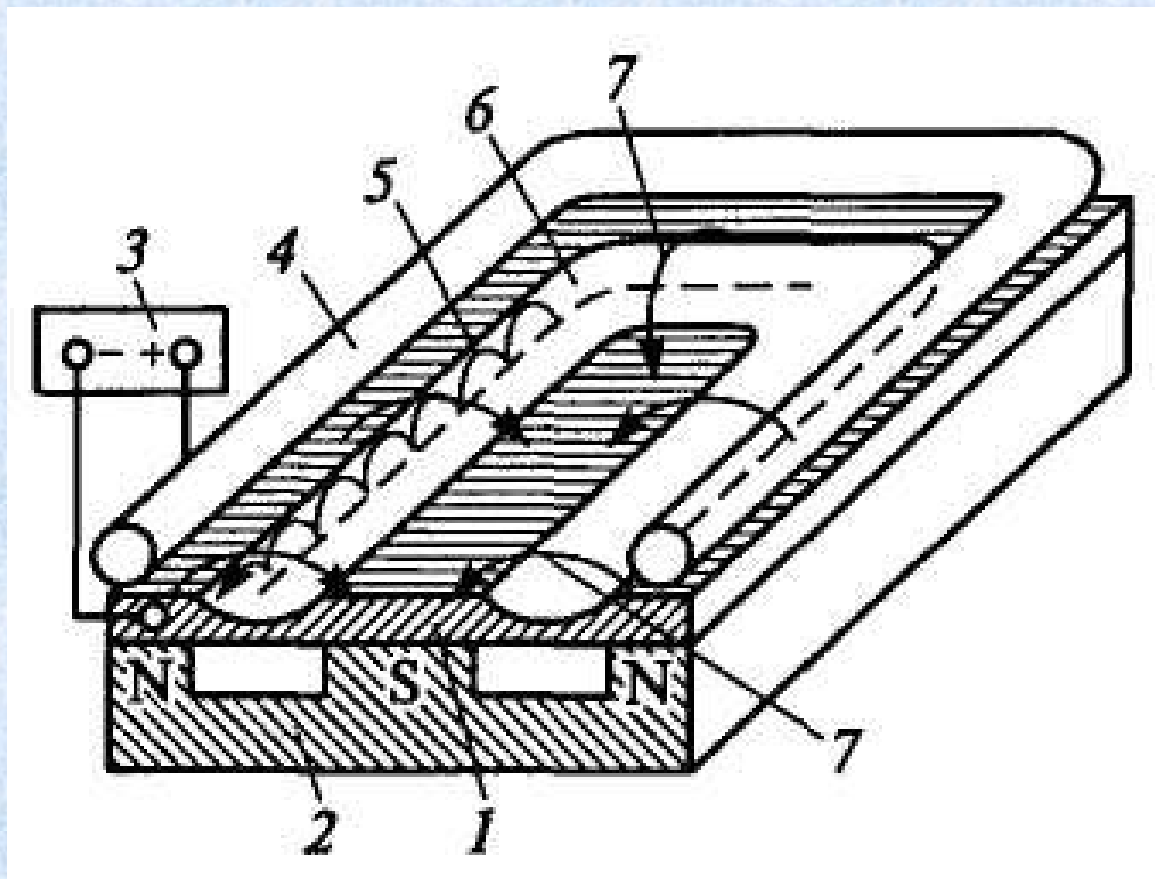


Рис. 2. Схема установки магнетронного распыления:

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.**

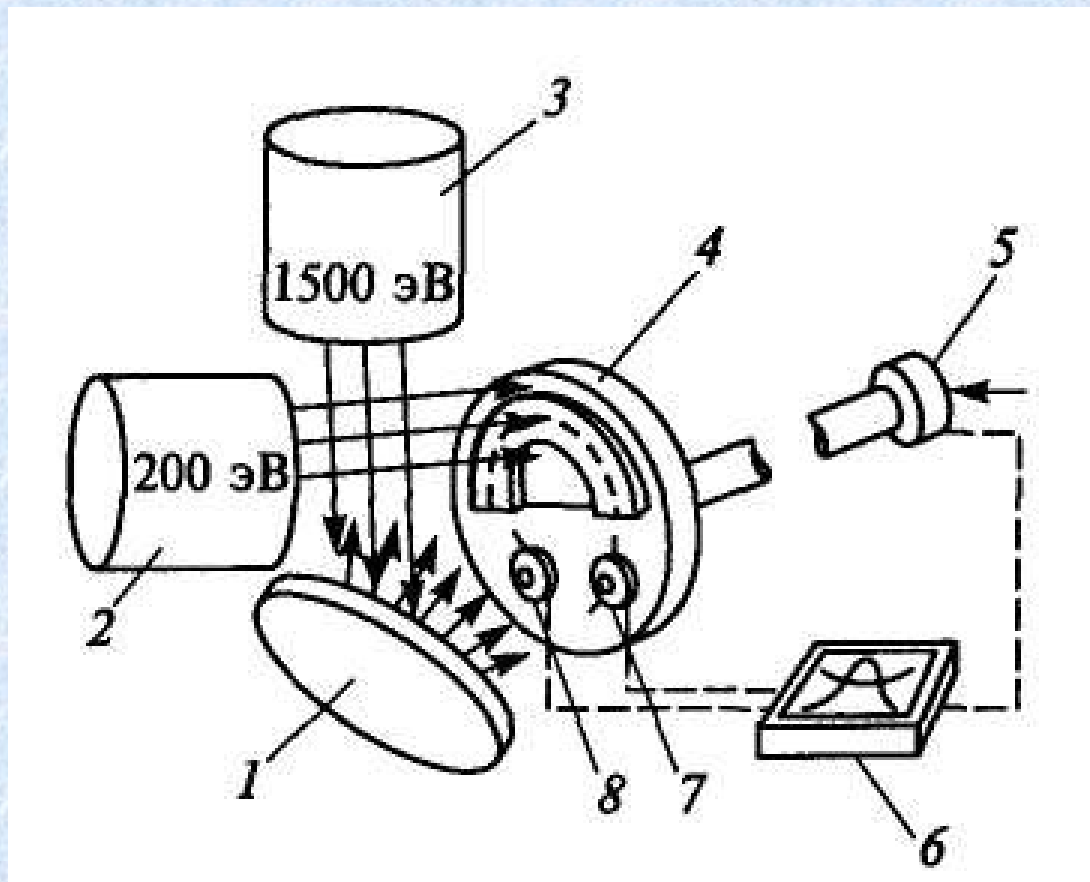


Рис. 3. Схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок:

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.

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.

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.

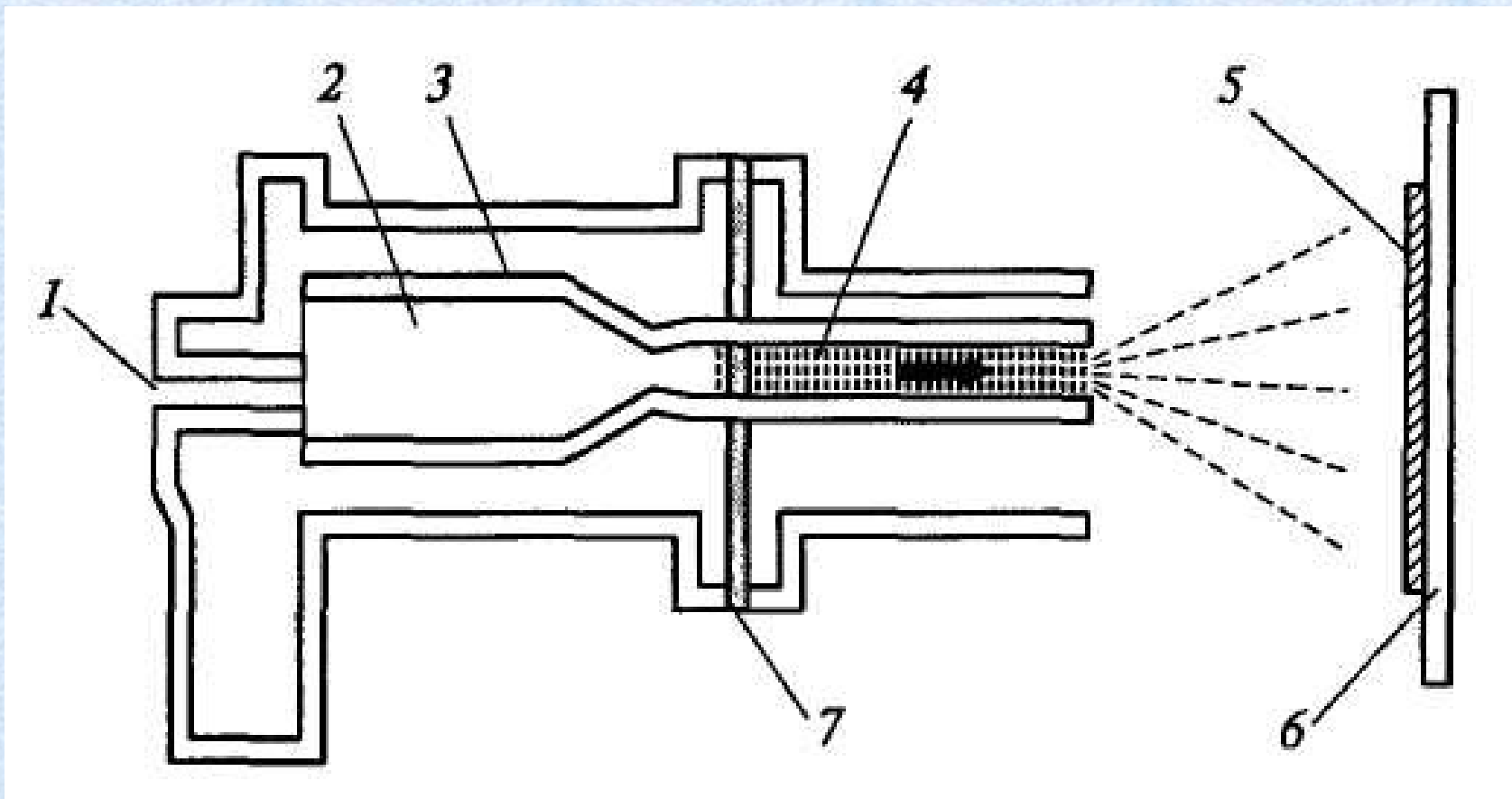


Рис. 4. Схема установки газотермического напыления:

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 нанокристаллитов обычно увеличивается от 30 – 40 нм до 200 нм.

При этом показатели твердости и износостойкости таких покрытий превосходят таковые для обычных покрытий в 1,3 - 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.

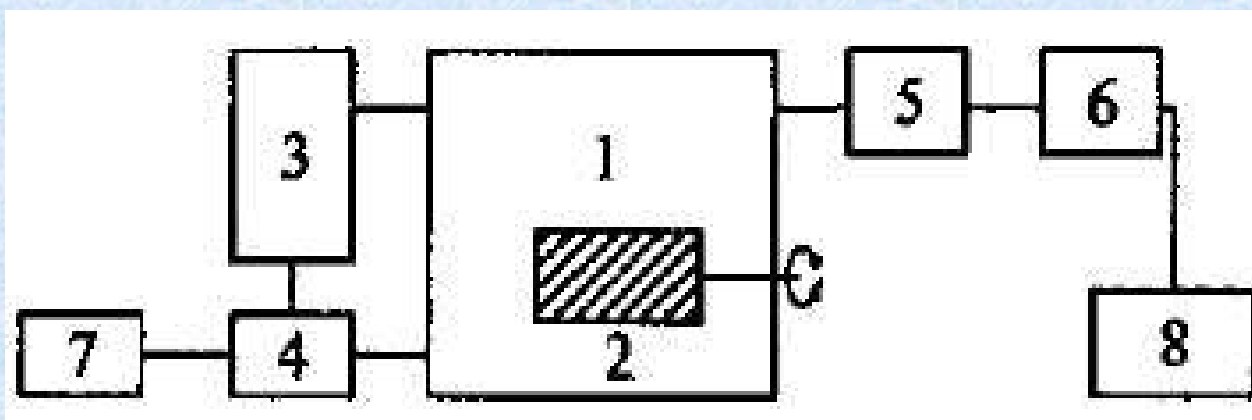
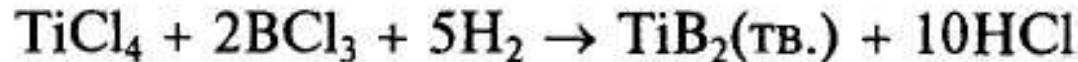
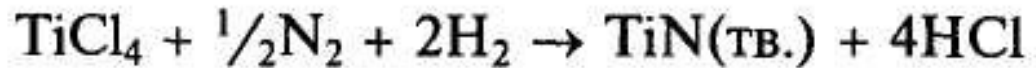


Рис. 5. Схема синтеза пленок CVD-методом:

- 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 CO.

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 получают 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.

Затем с помощью ванн Ленгмюра–Блоджетт пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность. **В результате получают организо-ванные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев.**

На поверхность воды впрыскивается раствор амфифильного соединения (ПАВ). Количество вещества подбирается так, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны Ленгмюра. Затем с помощью плавучего барьера задается поверхностное давление, для того чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние, которое необходимо для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Далее с помощью микрометрической подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/сек.

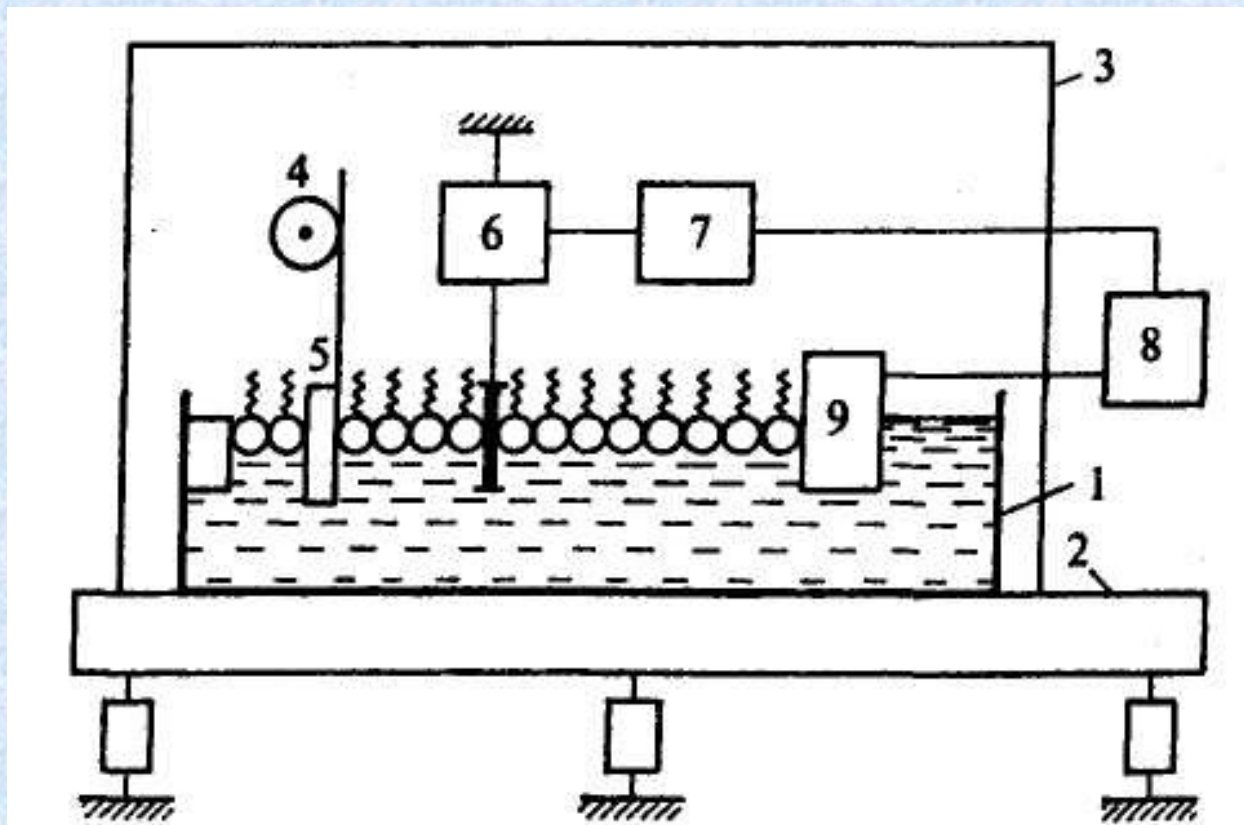


Рис. 6. Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Ленгмюра–Блоджетт:

1 - ванна; 2 - станина на амортизаторах; 3 - прозрачный защитный кожух; 4 - механизм подъема и опускания подложек (S); 6 - весы для измерения поверхностного давления; 7 - схема управления мотором; 8 - мотор, управляющий подвижным барьером (9)

Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево так, чтобы сохранить давление на пленку. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и pH раствора, поверхностного давления и скорости подачи подложки.

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой получается пленка Л–Б с различной молекулярной ориентацией. При движении подложки вниз, рис.7, на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой с ориентированными к подложке гидрофобными хвостами ПАВ, который образует структуру X-типа, при движении гидрофильной подложки вверх формируется мультислой, называемый структурой Z-типа.

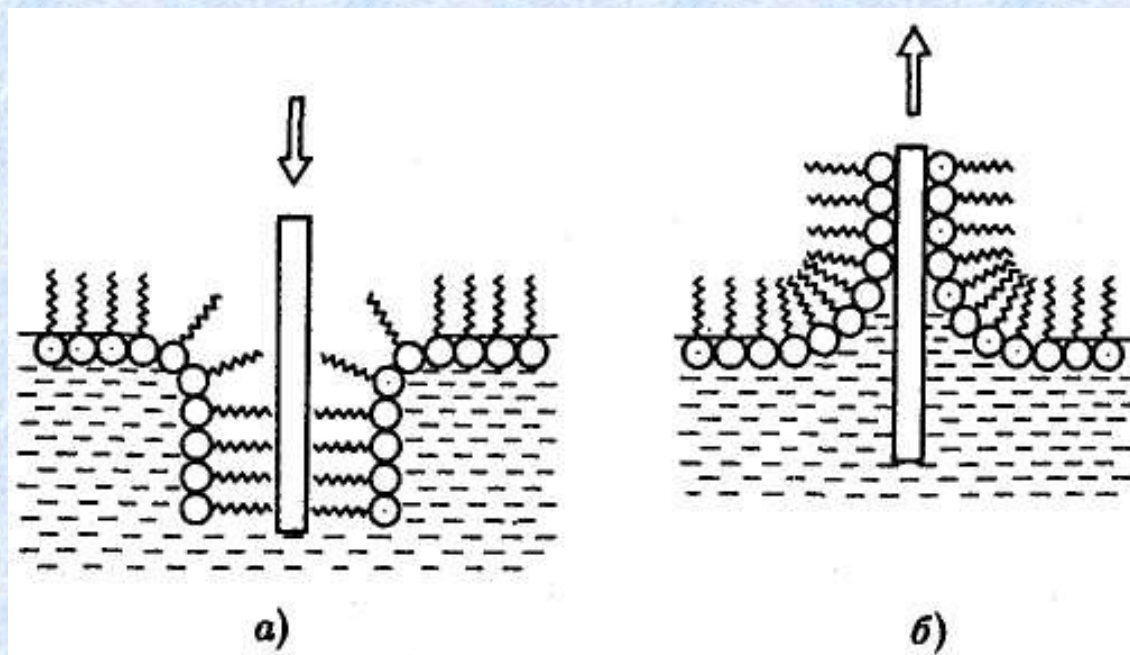


Рис. 7. Получение монослоев X- (а) и Z-типа (б)
по Ленгмюру и Блоджетт

Поочередное прохождение подложки сквозь монослой сверху вниз и снизу вверх дает мультислой Y-типа, аналогичный по структуре липидным слоям биологических мембран.

Возможно получение как мономерных, так и полимерных пленок Л–Б.

В случае полимерных пленок возможно применение трех вариантов:

- 1) формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости и их перенесение на твердую подложку,
- 2) формирование монослоев из мономеров с последующей полимеризацией, а затем перенесение на твердую подложку,
- 3) формирование монослоев из мономеров, перенесение их на твердую подложку, а затем полимеризация в пленке Л–Б.

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.