

# 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*).

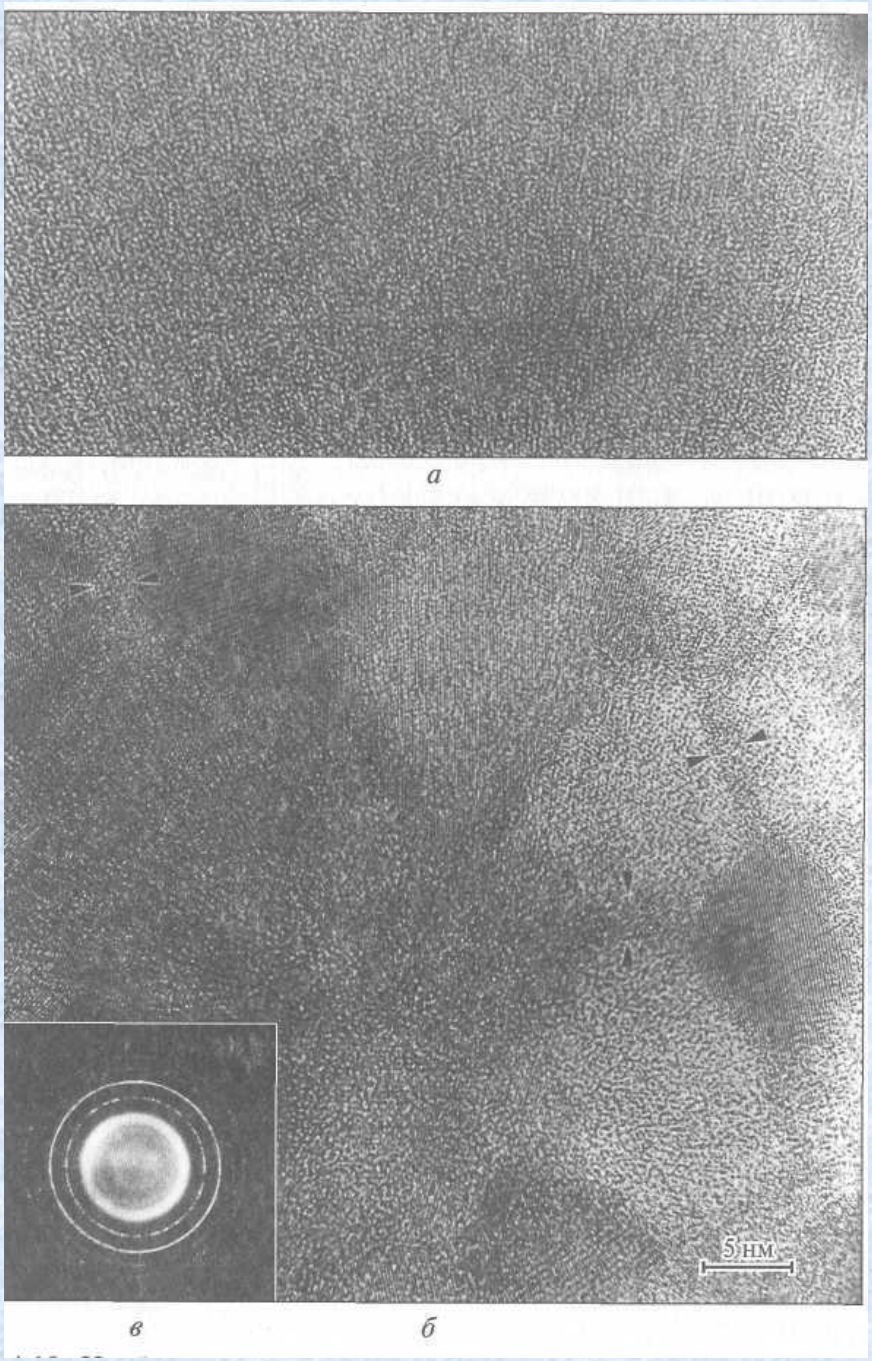


**Рис. 1. Изображения сплава *Finemet*, полученные в режиме прямого разрешения с помощью ПЭМ:**

*а* – аморфное состояние закаленных образцов,

*б* – отжиг при температуре 500$^{o}$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 производительно, 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 |
|---|---|---|
| *Физические методы* | | |
| 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 |
| *Химические методы* | | |
| Осаждение из газовой фазы | Плазмосопровождаемые 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.

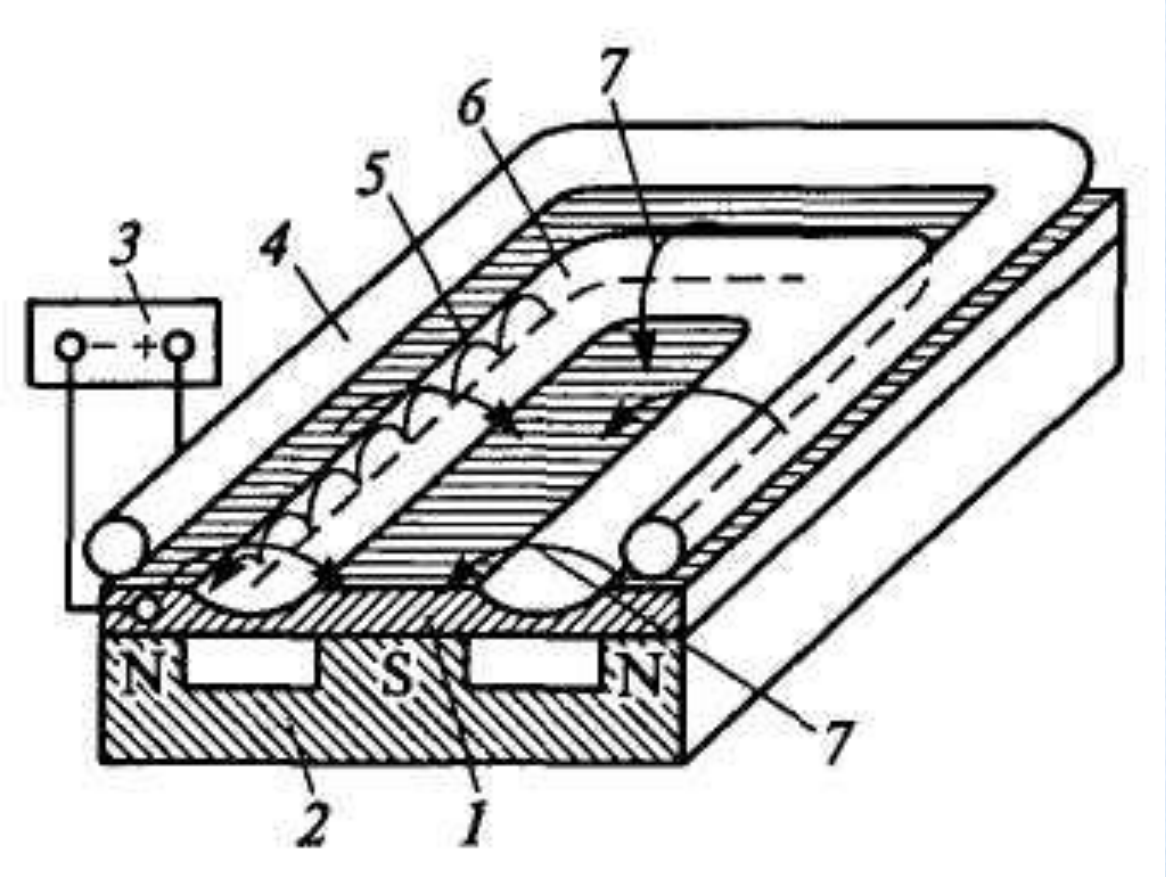


**Рис. 2. Схема установки магнетронного распыления:**

*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***.

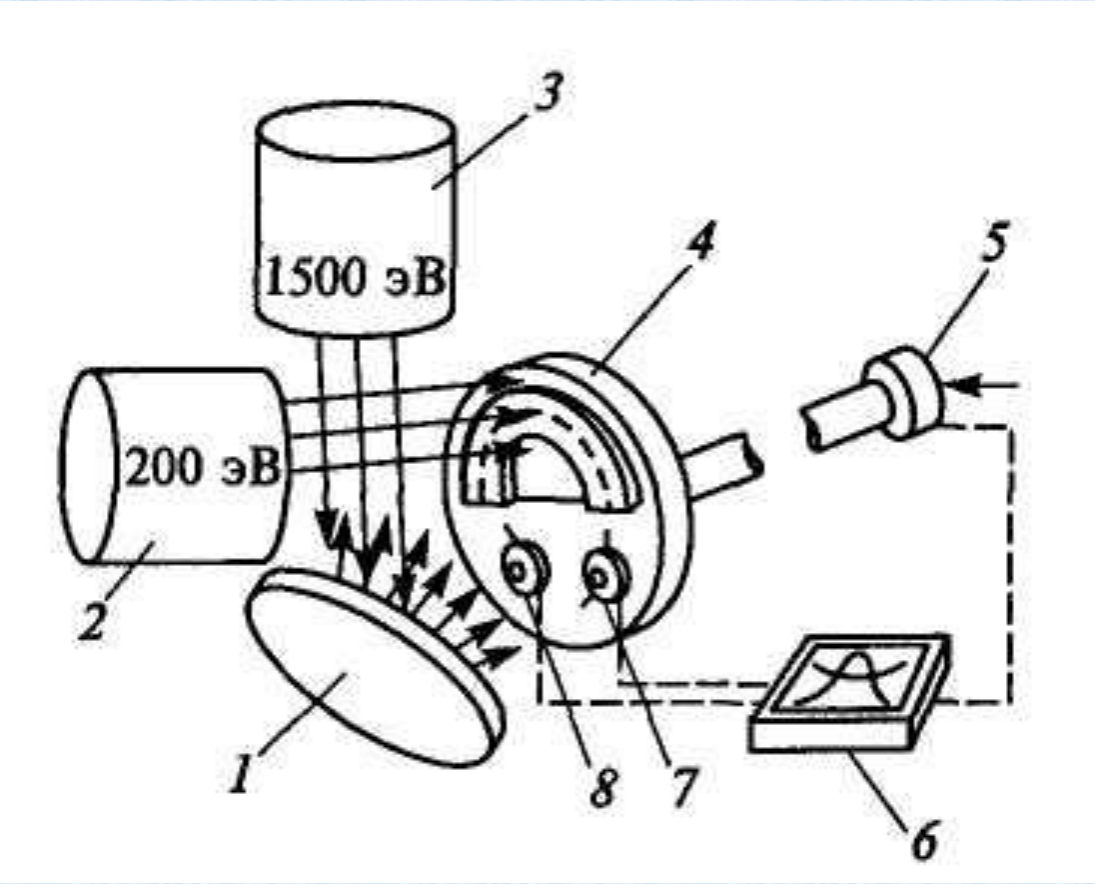


Рис. 3. Схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок:

*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 ($Al_2O_3$–$TiO_2$, $Al_2O_3$–$ZrO_2$, $Cr_2O_3$–$TiO_2$, $ZrO_2$–$Y_2O_3$и др.) и карбидные (WC–Co, $Cr_3C_2$–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.

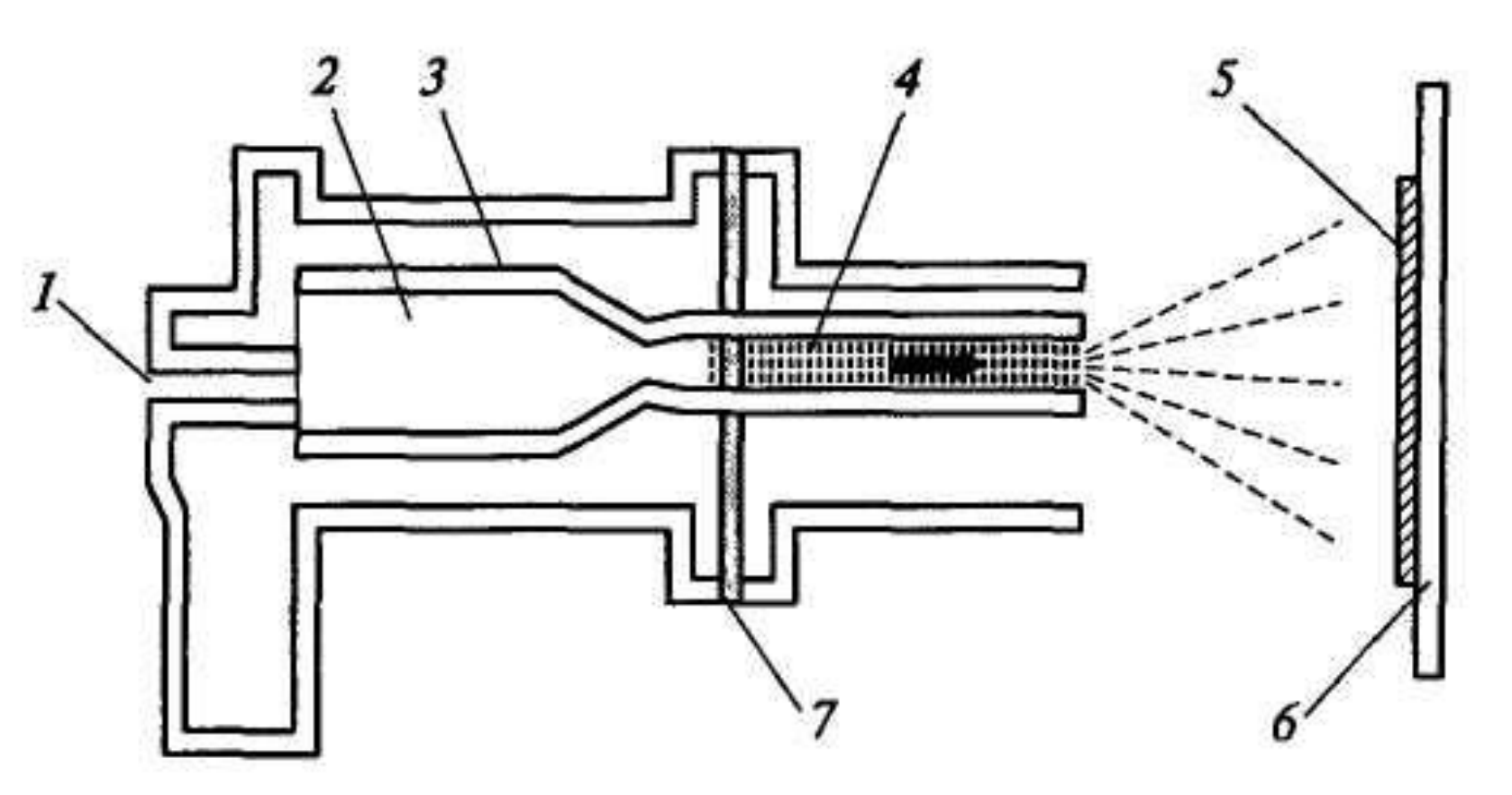


**Рис. 4. Схема установки газотермического напыления:**

*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 *К* 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.

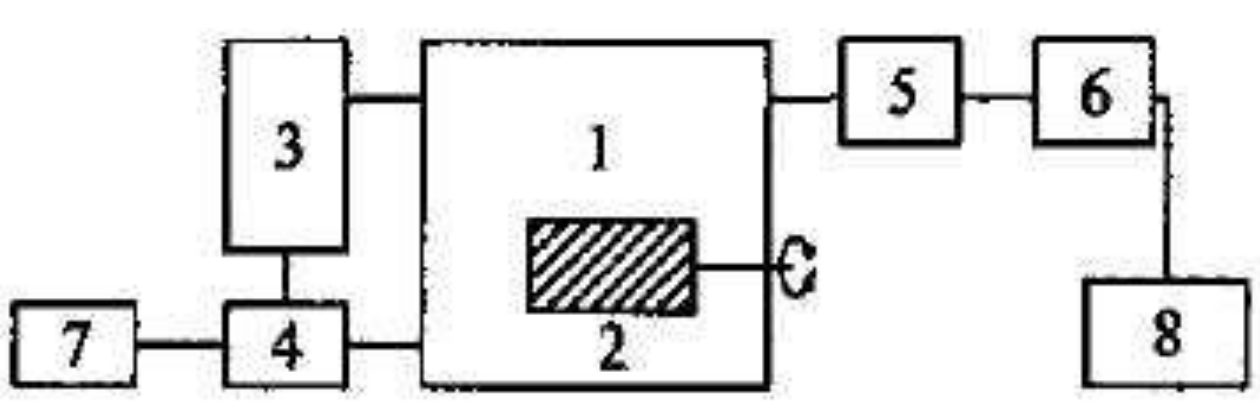


**Рис. 5. Схема синтеза пленок CVD-методом:**

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°С для $FeCO_5$ и 100 - 150°С для $NiCO_4$ рост пленки определяется в основном скоростью разложения карбонилов (кинетическая область), при температурах ~200°С 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*

$$TiCl_4 + {}^1/_2N_2 + 2H_2 \rightarrow TiN(\text{тв.}) + 4HCl$$

$$TiCl_4 + {}^1/_nC_nH_m + H_2 \rightarrow TiC(\text{тв.}) + 4HCl + ({}^m/_{2n} - 1)H_2$$

$$TiCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \rightarrow TiB_2(\text{тв.}) + 10HCl$$

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 $Si_3N_4$-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 карбонилов 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 переметрами, 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 карбонилов 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 получаются 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.

Затем с помощью ванн Ленгмюра–Блоджетт пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность. ***В результате получаются организованные 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.

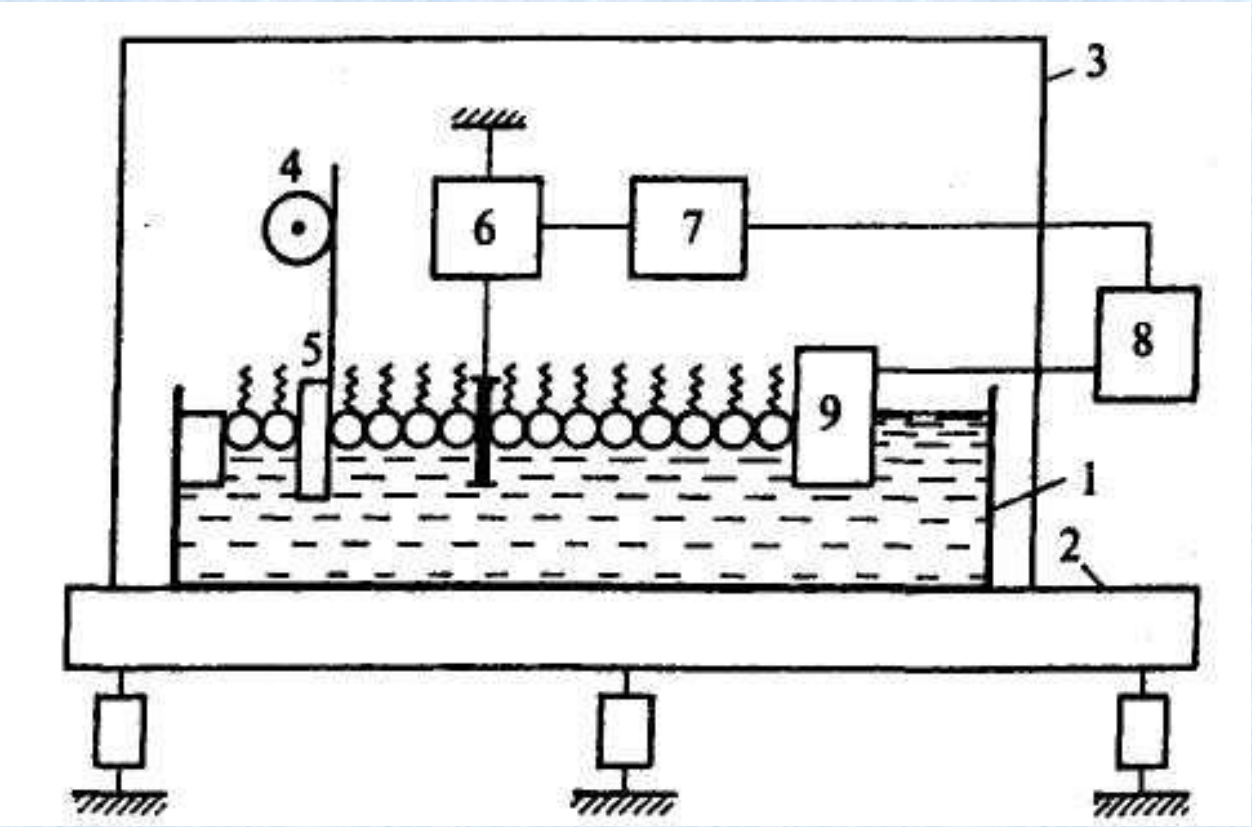


**Рис. 6. Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Ленгмюра–Блоджетт:**

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.

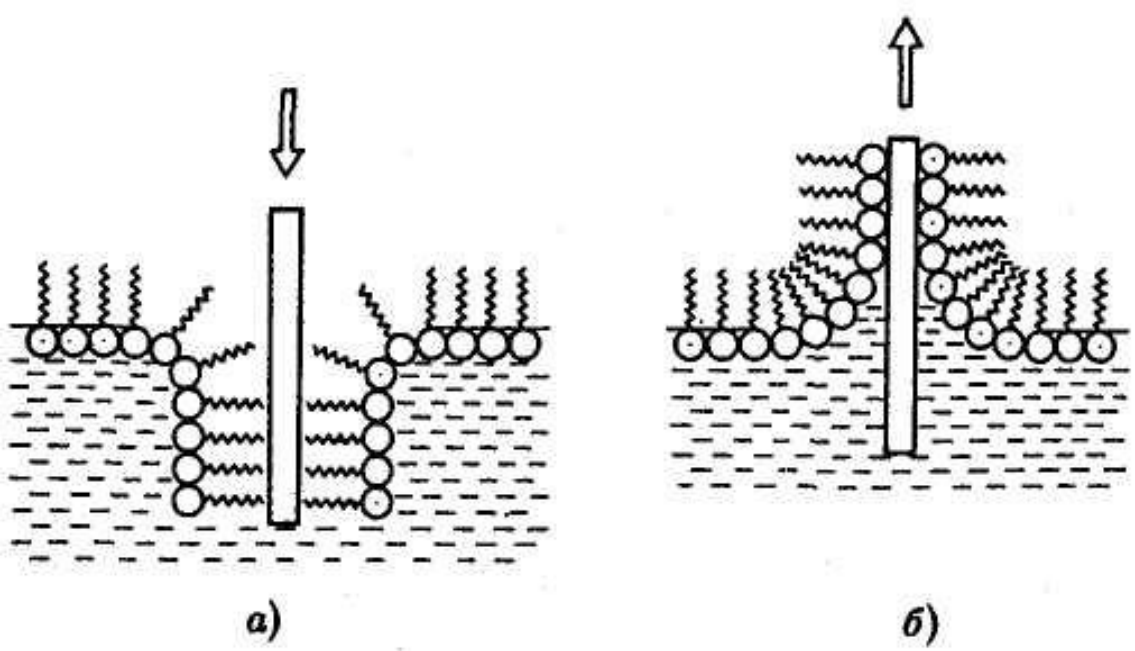


Рис. 7. Получение монослоев X- (а) и Z-типа (6) по Ленгмюру и Блоджетт

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.

# Выводы лекции:

Природа и нестабильность аморфного состояния: Аморфные материалы характеризуются отсутствием дальнего порядка и являются термодинамически метастабильными, что обуславливает их стремление к переходу в кристаллическое состояние при нагреве.

Механизмы и кинетика кристаллизации: Процесс протекает через стадии зародышеобразования (гомогенного или гетерогенного), роста и коалесценции кристаллитов, а его скорость описывается кинетическими моделями (Джонсона–Мела–Аврами, Киссинджера и др.).

Управление процессом и диагностика: Температура, скорость нагрева и введение примесей позволяют регулировать кинетику фазового перехода, который контролируется методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), рентгеновской дифракции (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM).

Практическое значение: Контролируемая кристаллизация аморфных прекурсоров (включая металлические стёкла) является эффективным методом получения нанокристаллических и стеклокерамических материалов с заданными механическими, магнитными и оптическими свойствами.

**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.