

МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

МОДУЛЬ 2. Процессы и методы формирования наноструктурных состояний в конструкционных материалах

Лекция 7

Наноструктурирование поверхностных слоев металлов и полупроводников. Методы и оборудование для высокоэнергетического воздействия.

Методы наноструктурирования поверхности металлов и полупроводников

1. Поверхностное деформирование

- 1.1. Дробеструйная/пескоструйная обработка
- 1.2. SMAT – surface mechanical attrition treatment
- 1.3. Ультразвуковая ударная обработка

2. Радиационно-пучковые технологии

- 2.1. Облучение электронными пучками
- 2.2. Облучение ионными пучками
- 2.3. Облучение потоками высокотемпературной импульсной плазмой
- 2.4. Облучение лазерными пучками

3. Пленочные технологии

- 3.1. PVD – физическое осаждение
- 3.2. CVD – химическое осаждение
- 3.3. Электроосаждение

Дробеструйная/пескоструйная обработка

Суть дробеструйной/пескоструйной обработки заключается в том, что сжатый воздух под давлением смешивается с частицами абразива и далее воздушно-абразивная смесь подается через пистолет или сопло на очищаемую поверхность.



пескоструй



Дробеструйная/пескоструйная очистка металлических изделий позволяет удалить с них стойкие загрязнения, затвердевшие нефтепродукты, нагар, коррозию и старые покрытия, потерявшие свои эстетические качества, а также зашлифовать микросколы и микротрещины на поверхности металла.

Струйная обработка стали микрошариками



До

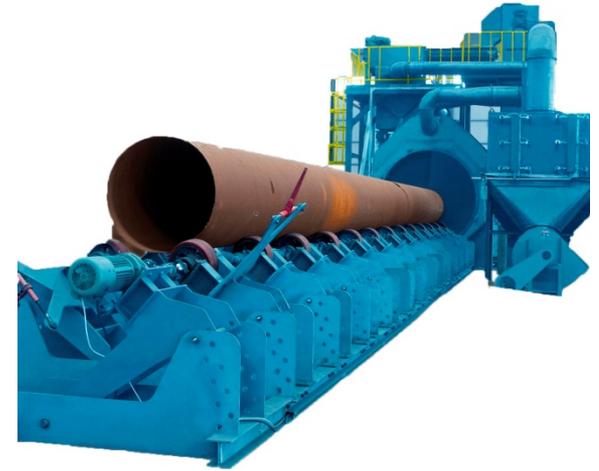


После

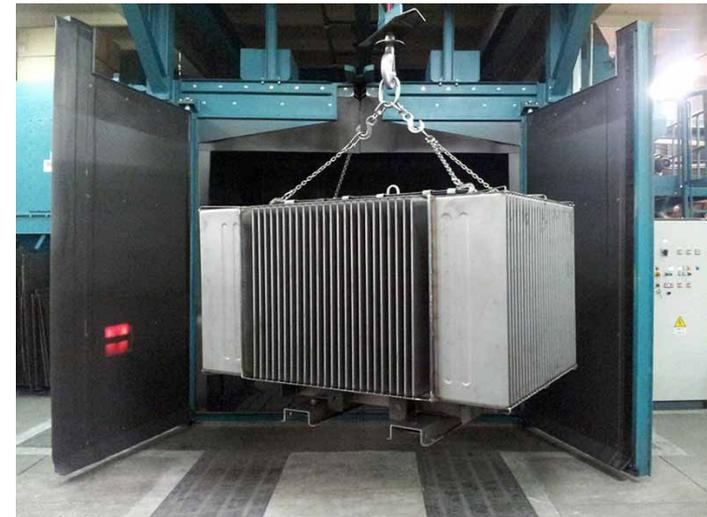
Дробеструйная обработка



Ручной дробеструйный аппарат

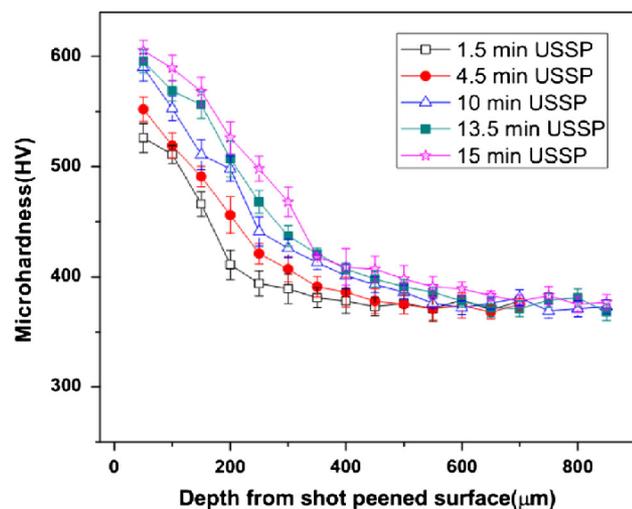
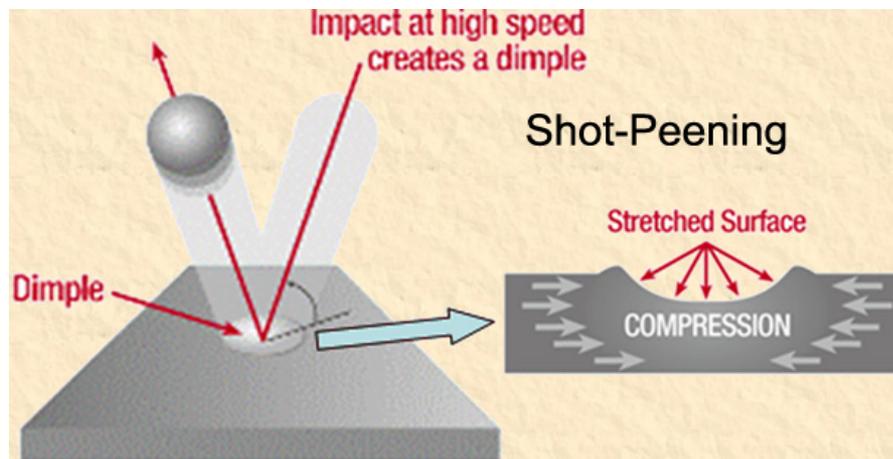


Ленточный дробеструйный аппарат

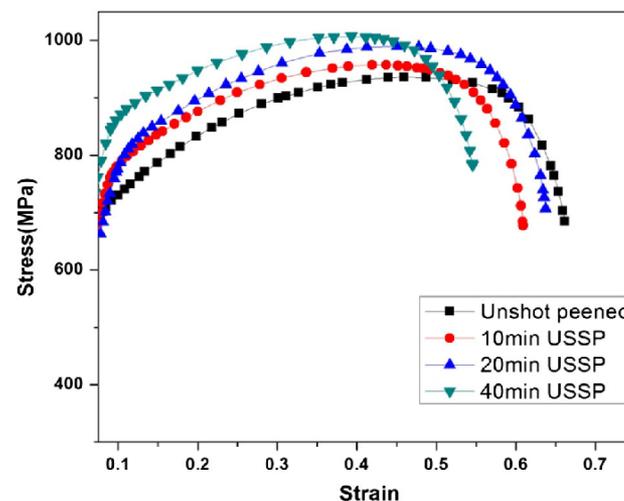


Дробеструйный аппарат с крюком

Дробеструйная/пескоструйная обработка позволяет не только эффективно очистить поверхность, но и существенно изменить микроструктуру поверхностного слоя обрабатываемого материала



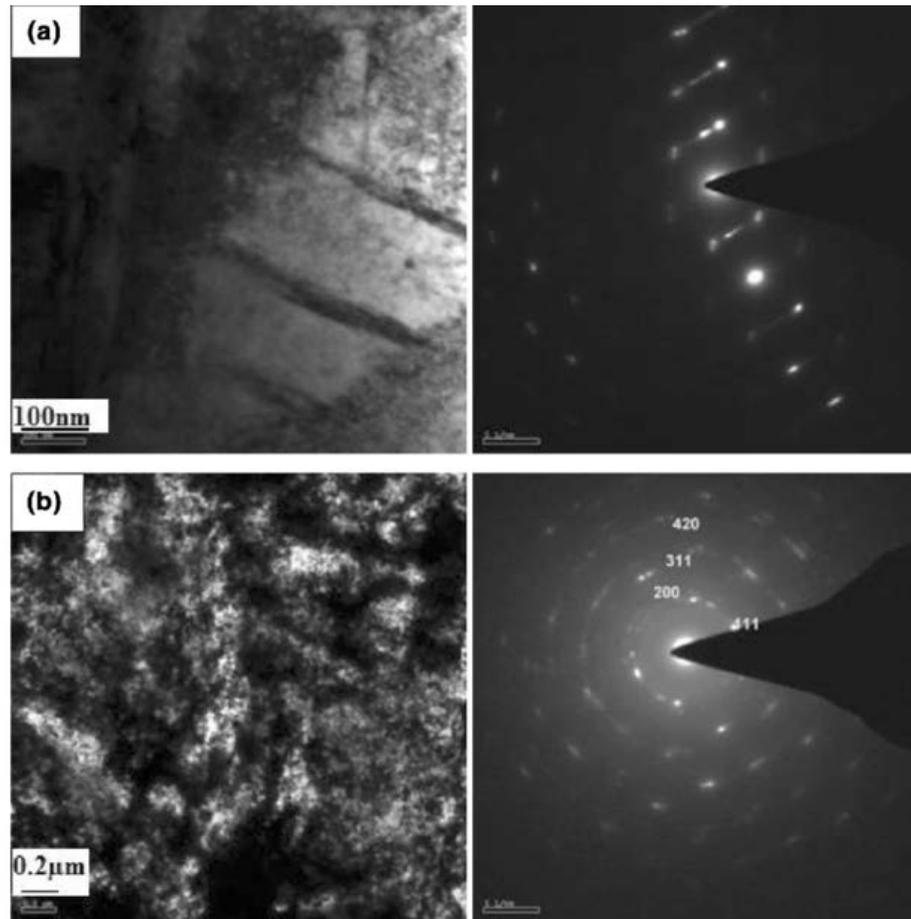
а



б

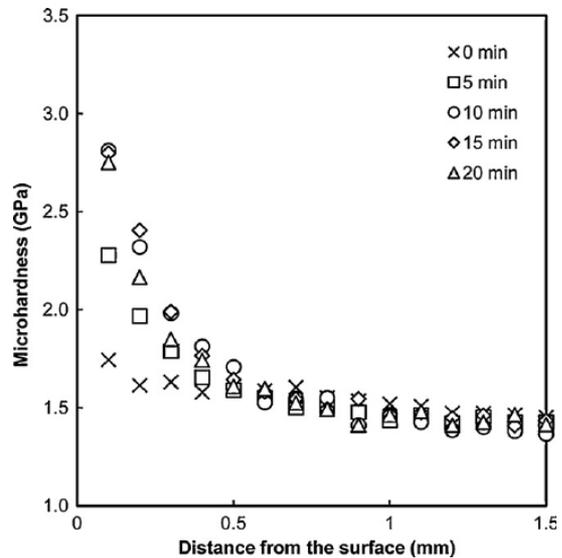
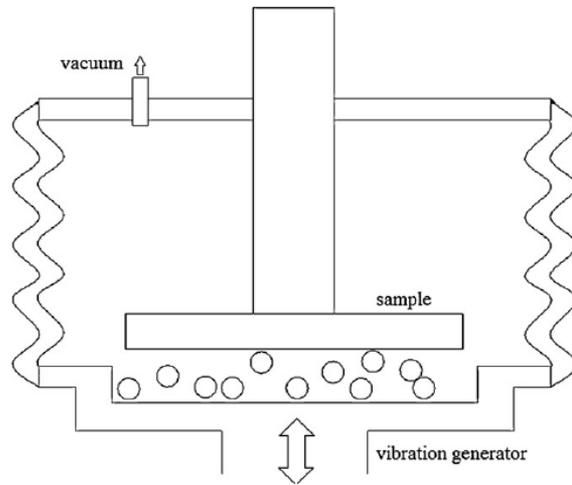
Распределение микротвердости по боковой грани (а) и кривые «напряжение - деформация» (б) образцов высокоазотистой аустенитной нержавеющей стали, подвергнутых ультразвуковой дробеструйной обработке (ultrasonic shot peening) в течение 1.5, 4.5, 10, 13.5 и 15 минут

Наноструктурирование поверхности металла в процессе дробеструйной обработки

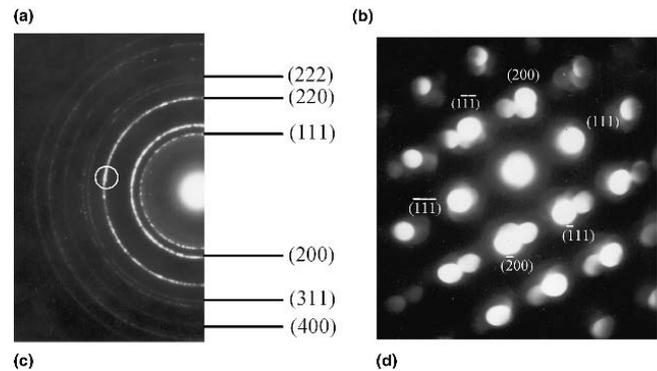
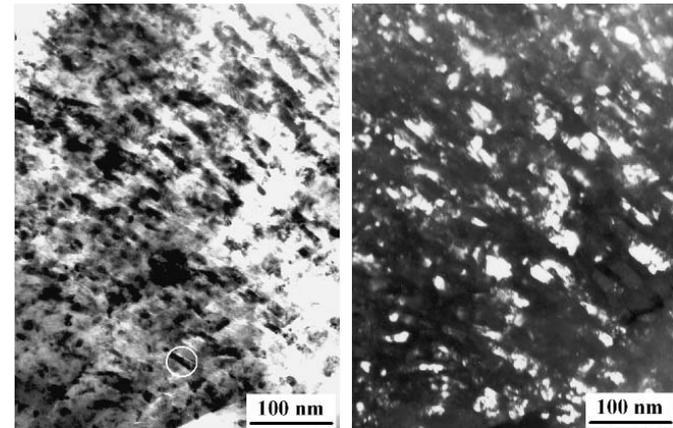


Темнопольные электронно-микроскопические изображения и соответствующие микроэлектроннограммы образцов высокоазотистой аустенитной нержавеющей стали, подвергнутых ультразвуковой дробеструйной обработке (ultrasonic shot peening) в течение 10 (а) и 20 минут (б)

SMAT – surface mechanical attrition treatment

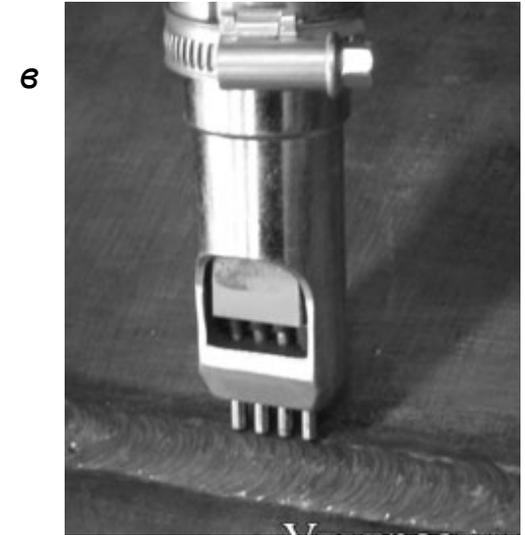
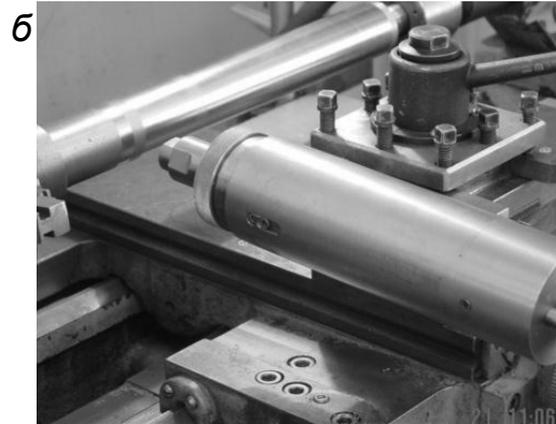
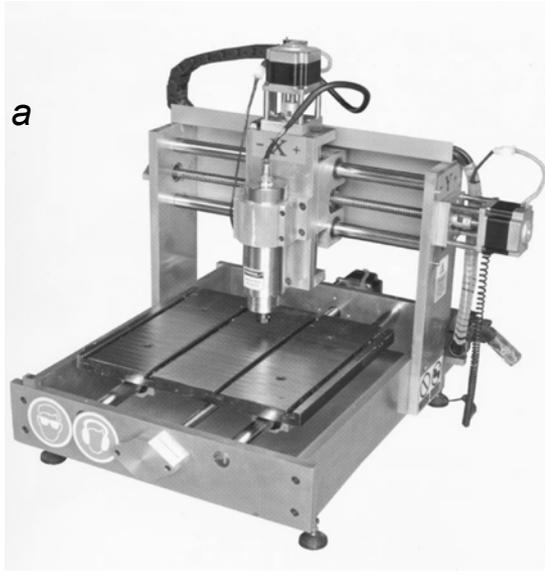


Распределение микротвердости по боковой грани образцов нержавеющей стали AISI 316L, подвергнутых SMAT - обработке в течение 0, 5, 10, 15 и 20 минут

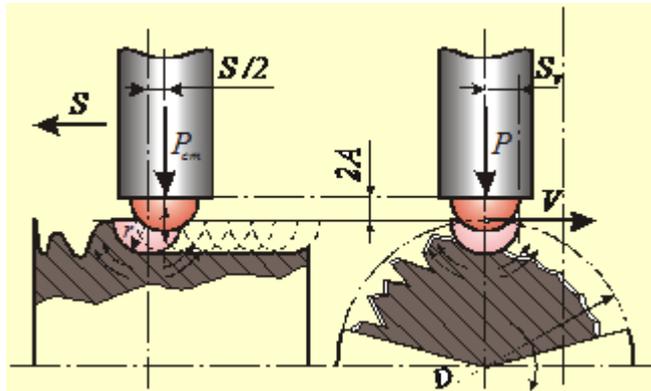


(a) Bright-field and (b) dark-field TEM images taken from the SAED spot marked with a circle in (c) for the top surface layer of the SMAT sample; (c) the corresponding SAED and (d) the micro-area electron-diffraction patterns of the region outlined with a circle in (a).

Ультразвуковая ударная обработка



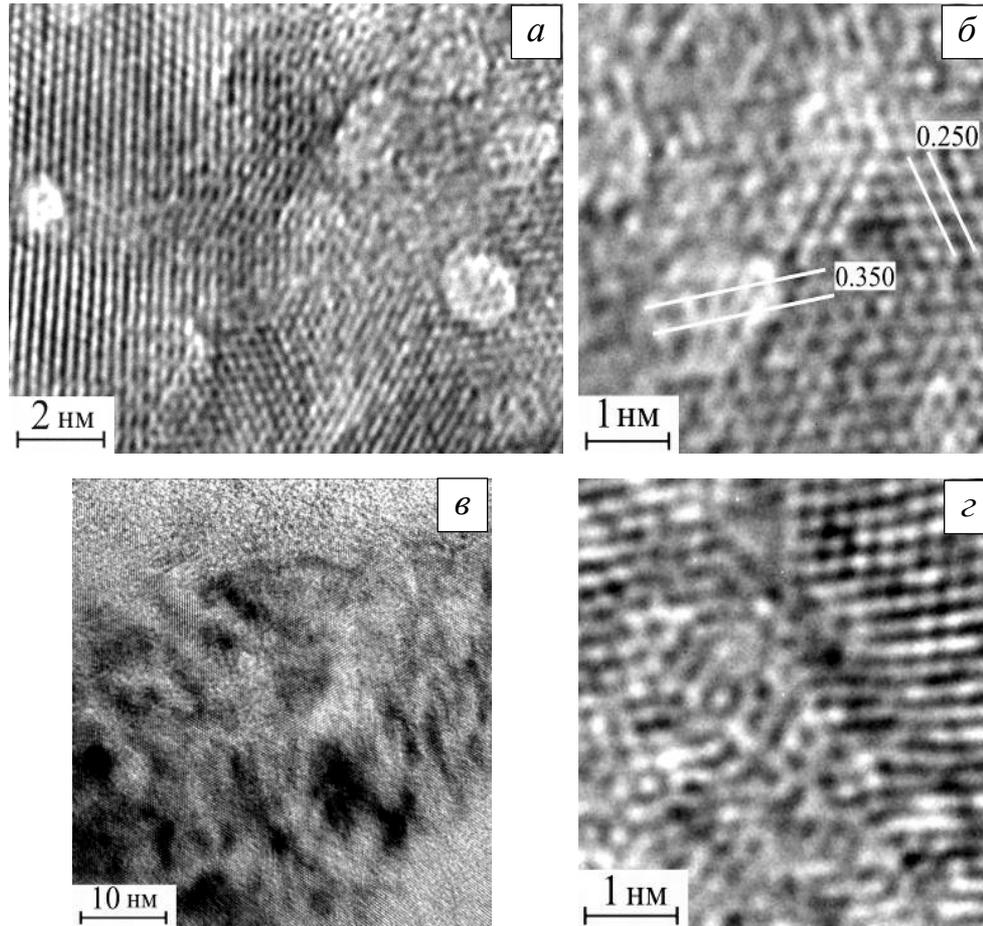
Оборудование для ультразвуковой финишной (а, б) и ударной обработок (в)



В отличие от дробеструйной, пескоструйной, SMAT и других технологий упрочнения, основанных на пластической деформации поверхностных слоев, УЗО позволяет контролировать силу и плотность ударов, а, следовательно, более эффективно обрабатывать поверхность материалов.

Кроме этого, УЗО не требует сложного оборудования, характеризуется способностью обрабатывать труднодоступные локальные области и детали любой формы и размеров.

Ультразвуковая ударная обработка



Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения микроструктуры поверхностного слоя образца VT1-0, сформированной в процессе УЗО на глубине 5-10 мкм

Радиационно-пучковые технологии

Заряженные частицы, обладающие большой кинетической энергией, двигаются в облучаемом веществе и взаимодействуют с его атомами и электронной подсистемой.

Двигаясь в веществе, частица теряет свою энергию в упругих и неупругих взаимодействиях с ядрами атомов и электронами вещества мишени.

При **низкой мощности** потока излучения во многих случаях основу эффекта воздействия излучения на вещество составляет чисто **радиационный аспект** взаимодействия отдельных частиц с атомами вещества.

При **увеличении мощности** энергии, переносимой частицами, характер их воздействия на поверхность твердого тела утрачивает чисто радиационный аспект. Он является результатом коллективного действия частиц и становится **термическим**.

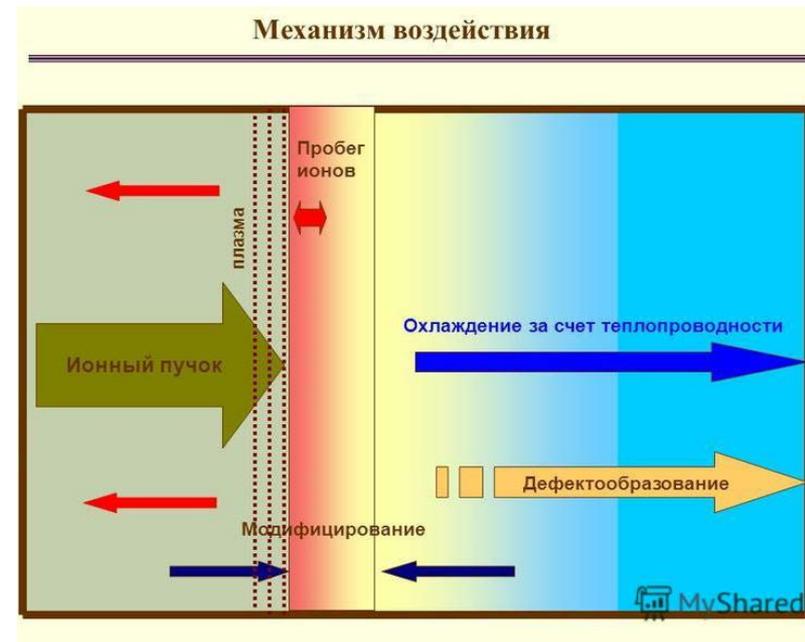
Результат воздействия **зависит** от параметров пучков и свойств облучаемого вещества, например:

- от начальной энергии частиц;
- от вида бомбардирующих частиц;
- от плотности мощности пучка;
- от длительности облучения;
- от теплофизических и электрических свойств вещества мишени;
- от размеров следа пучка на облучаемой поверхности;
- и др.

Радиационно-пучковые технологии

В общем случае, модификация осуществляется за счет физических процессов:

- Быстрый нагрев и охлаждение
- Имплантация атомов/ионов в материал
- Распыление или испарение поверхностного слоя
- Плазмообразование на поверхности
- Дефектообразование в слое материала
- Осаждение атомов на поверхность
- Ионное перемешивание в поверхностном слое
- Термическая и радиационно-стимулированная диффузия
- Термические и структурные напряжения



Облучение электронными пучками

Электронные пучки широко применяются для решения таких технологических задач, как

- электронно-лучевая сварка,
- наплавка,
- модификация поверхности материалов и изделий (прямая и осаждение модифицирующих покрытий),
- спекание композитных материалов,
- нетермическая электронно-лучевая обработка (напр., электронно-стимулированные химические реакции,
- и др.

Электронный ускоритель

<i>Энергия электронов</i>	550 кэВ
<i>Ток пучка</i>	6.5 кА
<i>Длительность импульса</i>	60 нс
<i>Частота следования, Гц</i>	1- 5
<i>Энергия в импульсе тока</i>	200 Дж



Облучение ионными пучками

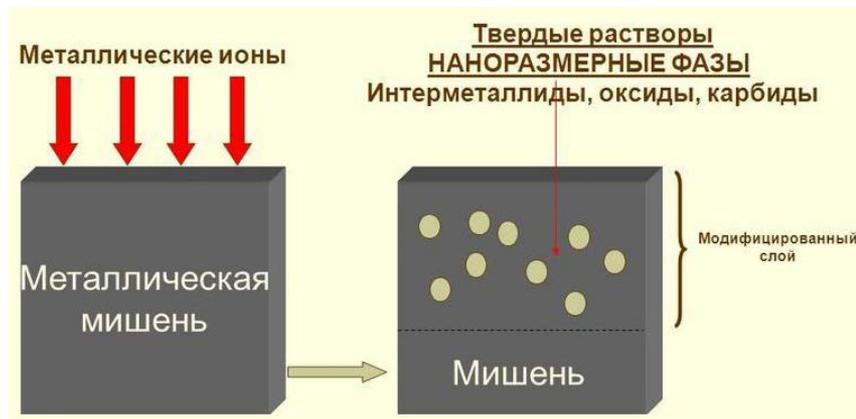
Облучение газовыми или металлическими ионами направлено на:

1. Получение новых материалов:

- Нанесение пленок путем распыления
- Бомбардировка подложки в процессе нанесения
- Имплантация в объем материала для создания нового
- Ионно-пучковая эпитаксия

2. Модифицирование материалов (поверхностного слоя):

- Формирование рельефа путем распыления
- Изменение структуры путем имплантации
- Изменение элементного и фазового состава



Ионный ускоритель ТИУ-450

<i>Ускоряющее напряжение (кВ)</i>	250 – 300
<i>Длительность импульса (нс)</i>	60
<i>Плотность тока (А/см²)</i>	100 – 250
<i>Плотность энергии (Дж/см²)</i>	1,2 – 3,8
<i>Частота следования имп. (имп./мин.)</i>	15 – 20

Низкотемпературная плазма

Низкотемпературная плазма ($T \sim 10^4 \text{K}$) может быть равновесной ($T_e \approx T_i \approx T_a$) или неравновесной ($T_e \approx T_i \ll T_a$), где T_e , T_i , T_a - температуры электронов, ионов и атомов, соответственно.

Перенос вещества в плазме осуществляется путем диффузии, направленных потоков атомов под действие градиентов температуры.

Рабочим телом плазмы являются (Ar, He, H₂, O₂, N₂) и воздух.

Направления:

1. Получение/синтез новых материалов:

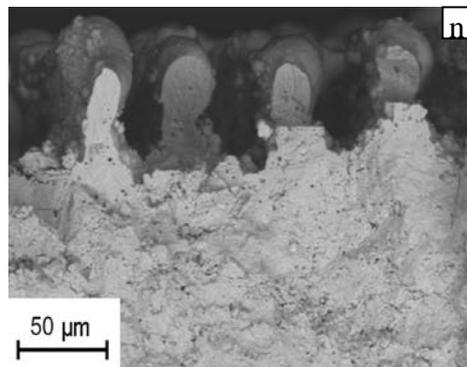
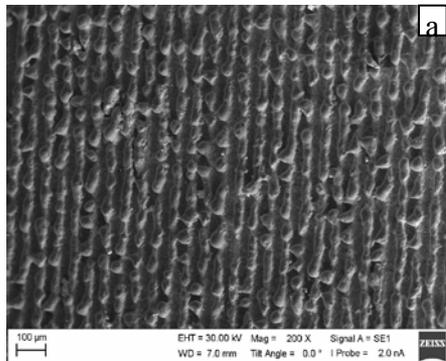
1. Химический синтез веществ
2. Полимеризация мономеров
3. Восстановление оксидов в плазме
4. Получение ультрамелкодисперсных порошков
5. Плазменная плавка металла

2. Модификация материалов

1. Формирование заданного рельефа (травление или чистка)
2. Нанесение покрытий
3. Синтез химических соединений на поверхности
4. Плазмохимическое насыщение поверхностного слоя азотом, углеродом

Лазерная обработка

Лазерное текстурирование поверхности



Закалка



Снимок закаленного кольца подшипников

Маркировка



Примеры промышленной маркировки

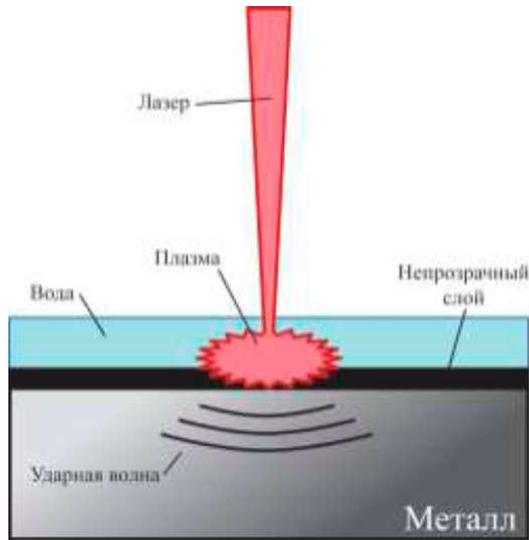
Наплавка



Восстановление изношенных крестовин локомотивов железнодорожного транспорта методом лазерной наплавки.

Лазерная нетермическая обработка

Методика проведения лазерного ударного упрочнения:



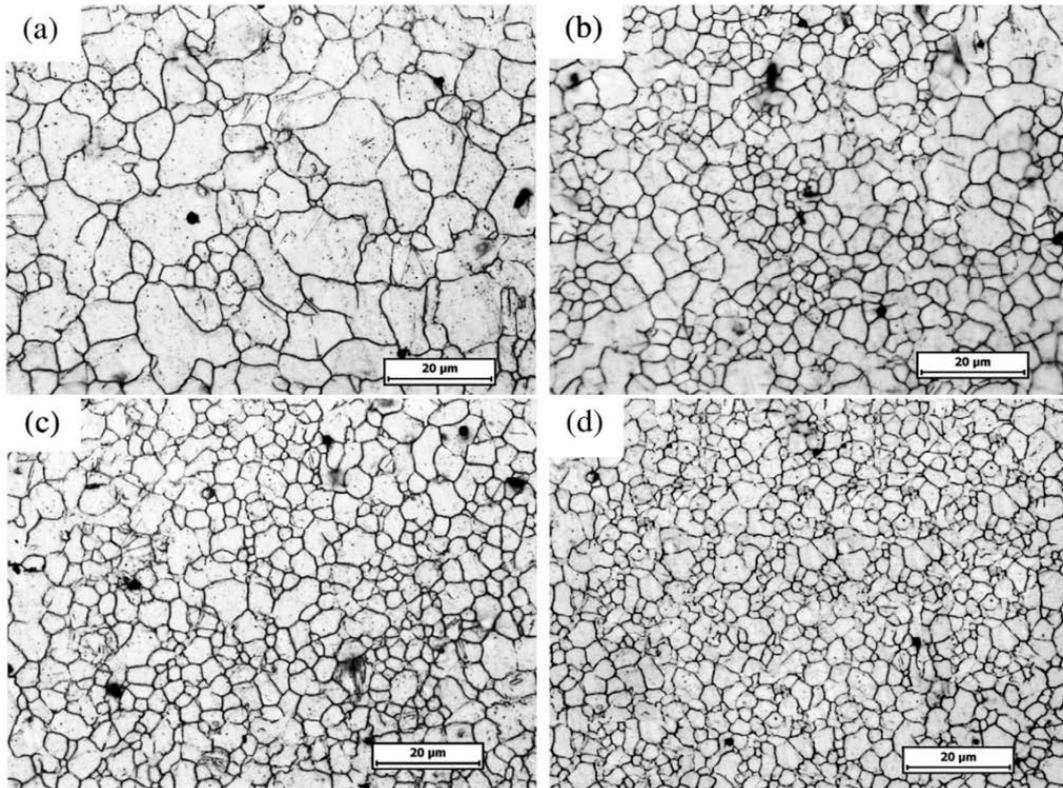
Laser shock peening

Обрабатываемую поверхность покрывают непрозрачным для лазерного излучения слоем с низкой температурой испарения: черной краской, металлической фольгой или лентой.

Поверх него находится прозрачный слой, роль которого наиболее часто выполняет вода. Энергия лазерного импульса поглощается непрозрачным слоем, что приводит к его нагреву, испарению и формированию высокотемпературной плазмы, ограниченной с одной стороны поверхностью материала, а с другой - прозрачным слоем, сдерживающим распространение температуры плазмы. Вследствие ограниченности объема, давление газа резко возрастает до высоких значений (более 2 ГПа) и проходит в металл, создавая в нем ударную волну, которая приводит к появлению в материале сжимающих напряжений.

Непрозрачный слой служит защитой от прямого контакта поверхности образца с лазерно-индуцированной плазмой, а также помогает согласовать свойства поверхности для взаимодействия с лазерным излучением, вне зависимости от фактических свойств образца. Прямое взаимодействие поверхности образца с плазмой ведет в большинстве случаев к образованию расплава металла на поверхности. Из вышесказанного очевидно, что процесс лазерного наклепа является не термическим процессом, так как не происходит нагрева поверхности материала и вода используется в нем для ограничения распространения плазмы, а не для охлаждения поверхности.

Лазерная нетермическая обработка



Оптические изображения поверхности Al-Mg сплава до (а) и после 1(б), 2 (с) и 4 воздействий (5)

Достоинства ионно-плазменной технологии

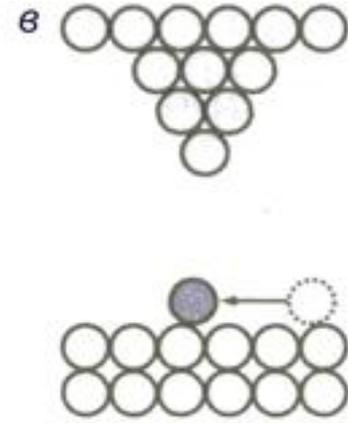
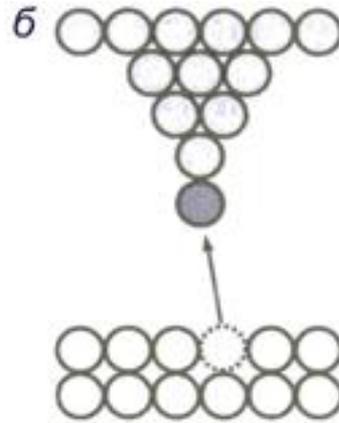
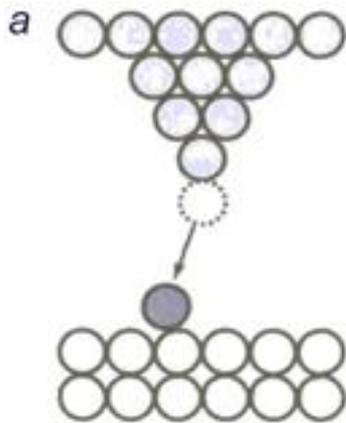
- Возможность одновременной или последовательной обработки поверхности ионами и плазмой
- Использование ионно-плазменных технологий расширяет возможности обработки по сравнению с ионно-пучковыми технологиями, так как позволяет чередовать операции распыления, нанесения покрытий и имплантацию ионов.
- ионно-плазменные технологии эффективны для получения функциональных покрытий и пленок. Осуществляется ряд операций, необходимых для получения прочного сцепления с поверхностью путем комбинации очистки, напыления и ионного перемешивания.

Наноструктурирование полупроводников

Зондовые методы наноструктурирования

Основными атомными манипуляциями являются:

- Удаление атома с поверхности (а)
- Осаждение атома с иглы СТМ на поверхность (б)
- Латеральное перемещение атома по поверхности (в)



Схематическая диаграмма, иллюстрирующая основные типы атомных манипуляций с помощью СТМ:

- а – СТМ вызывает перемещение атома вдоль поверхности;
- б – атом удаляется с поверхности и переносится на иглу СТМ;
- в – атом с иглы СТМ осаждается на поверхность

Зондовые методы наноструктурирования

Горизонтальное перемещение

Когда острие зонда сканирующего туннельного микроскопа плавно перемещается вправо, то в том же направлении за ним перемещается и адсорбированный атом.

Он тянется вслед за перемещением потенциальной ямы под острием зонда. Когда острие зонда достигает заданной позиции 3, его поднимают по вертикали – в позицию 4. Сила взаимодействия острия зонда с атомом быстро убывает.

Начальная энергия связи атома с зондом меньше энергии отрыва E_B , требуемой для десорбции атома. И поэтому атом остается на подложке.

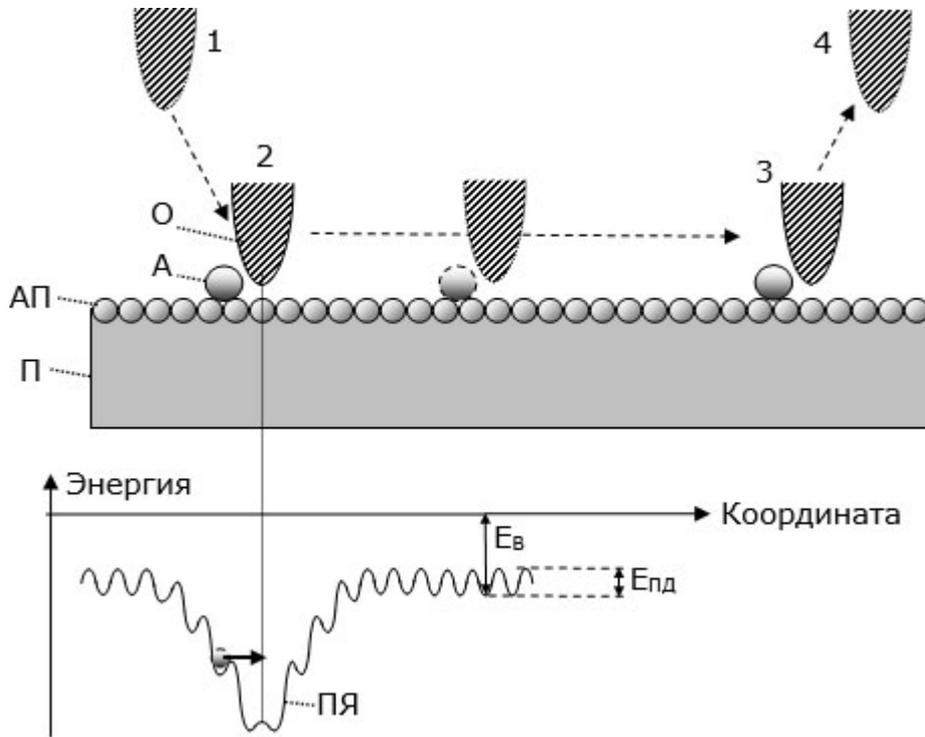
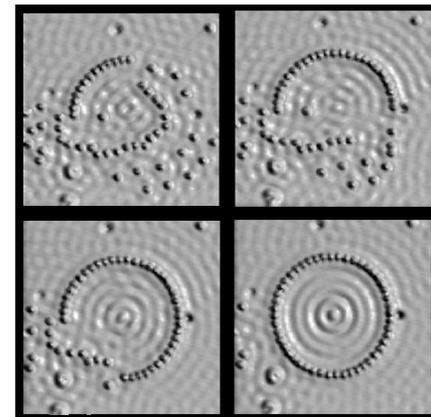
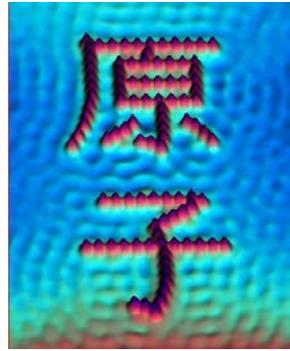


Схема передвижения атома вдоль поверхности образца.
Снизу – зависимость потенциальной энергии атома от координаты в присутствии зонда



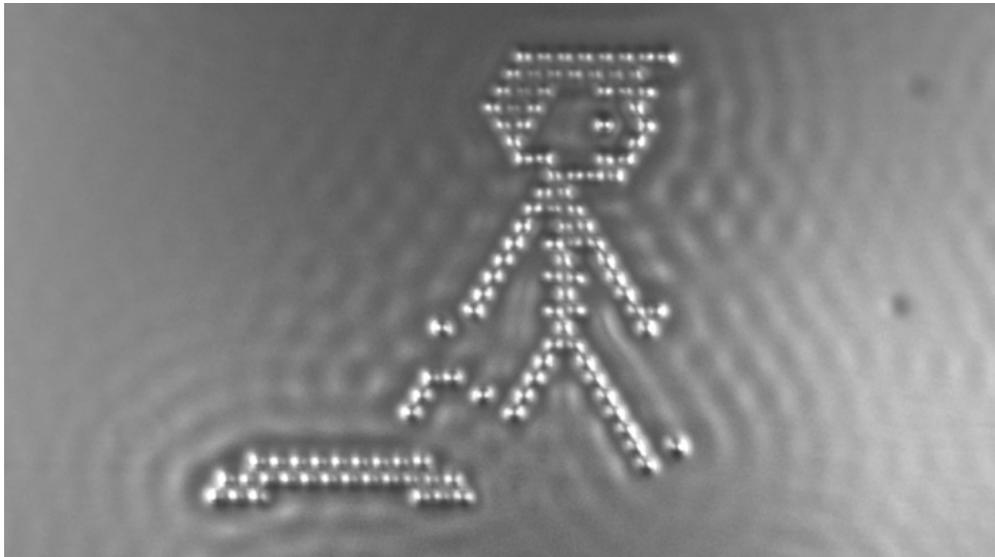
Перемещение с помощью СЗМ атомов Fe на поверхности Si

Вертикальное перемещение



Если энергия связи атома (молекулы), адсорбированного поверхностью образца, с этой поверхностью меньше энергии связи этого атома (молекулы) с острием зонда, то после контакта острия зонда с атомом и последующего поднятия зонда атом отрывается от поверхности подложки ("десорбция") и остается на острие зонда.

Затем он может быть перенесен зондом в другое место и высажен на подложку в месте, где энергия связи атома с поверхностью больше, чем энергия его связи с острием зонда.

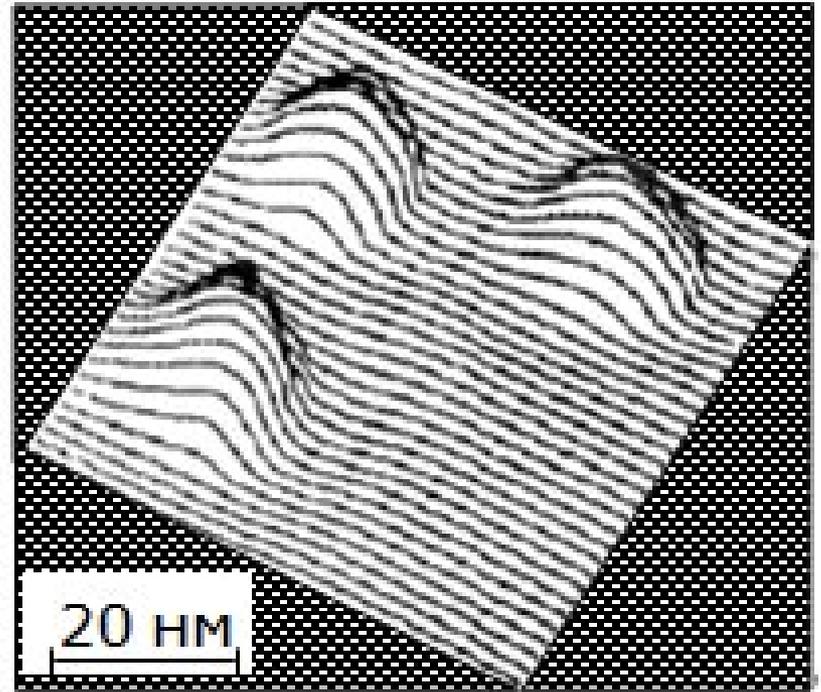


Локальный разогрев, окисление, гравировка и химическое осаждение с помощью зонда

Если, увеличивая электрическое напряжение на зонде, довести плотность электрического тока эмиссии до значений порядка 10^{14} А/м², то наблюдается значительный локальный разогрев подложки, который можно использовать для

- локального испарения атомов (молекул) поверхностного слоя,
- для стимулирования локальных фазовых преобразований
- локальных химических реакций.

Это используют для реализации с помощью зонда нанотехнологических операций гравирования, перекристаллизации, химического разложения или сшивания.



На рисунке представлено изображение в атомном силовом микроскопе трех бугорков вспучивания, полученных с помощью зонда после локального нагревания поверхности металлического стекла эмитированными из острия электронами. Диаметр и высота этих бугорков ~20 нм.

PVD

(Physical vapour deposition или Напыление конденсацией из паровой/газовой фазы)

PVD - это группа методов напыления покрытий (тонких плёнок) в вакууме, при которых покрытие получается путём прямой конденсации пара наносимого материала.

Методы термического напыления:

Испарение электронным лучом (англ. *electron beam evaporation*);

Испарение лазерным лучом (англ. *pulsed laser deposition, pulsed laser ablation*).

Испарение вакуумной дугой (англ. *cathodic arc deposition, Arc-PVD*): материал испаряется в катодном пятне электрической дуги.

Эпитаксия молекулярным лучом (англ. *molecular beam epitaxy*)

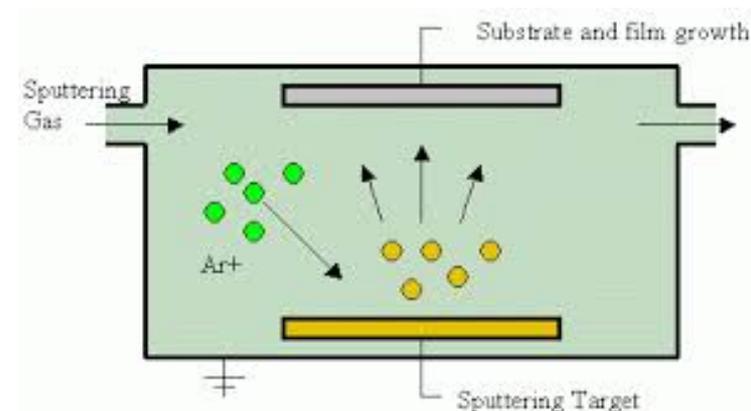
Ионное распыление (англ. *sputtering*): Исходный материал распыляется бомбардировкой ионным потоком и поступает на подложку.

Магнетронное распыление (англ. *magnetron sputtering*)

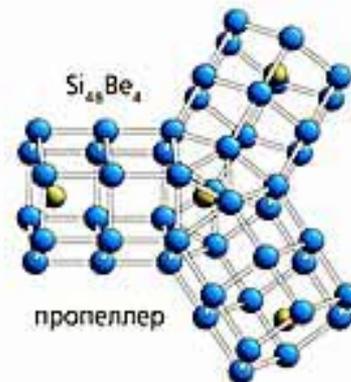
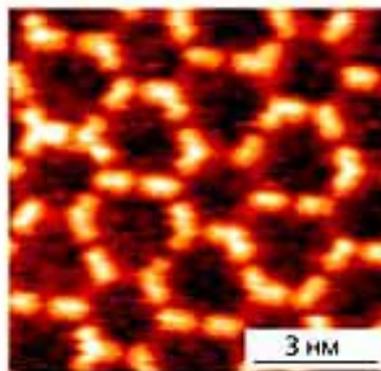
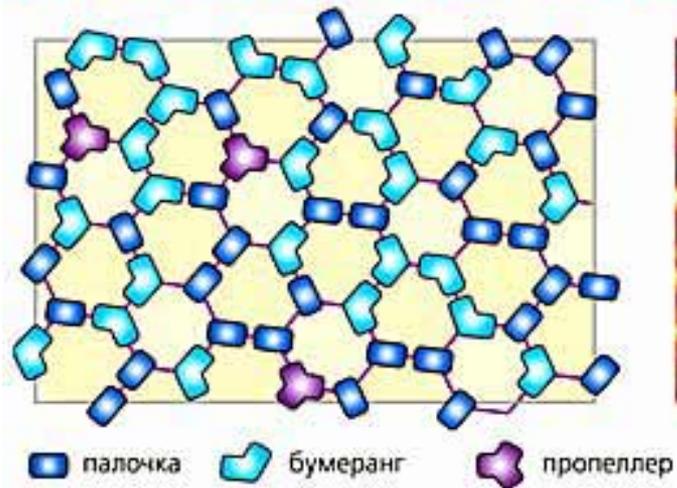
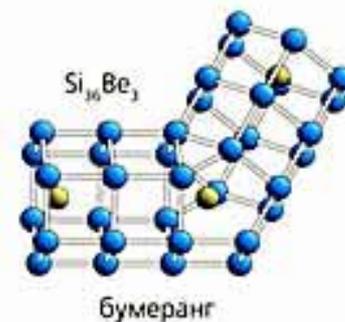
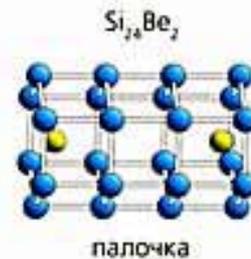
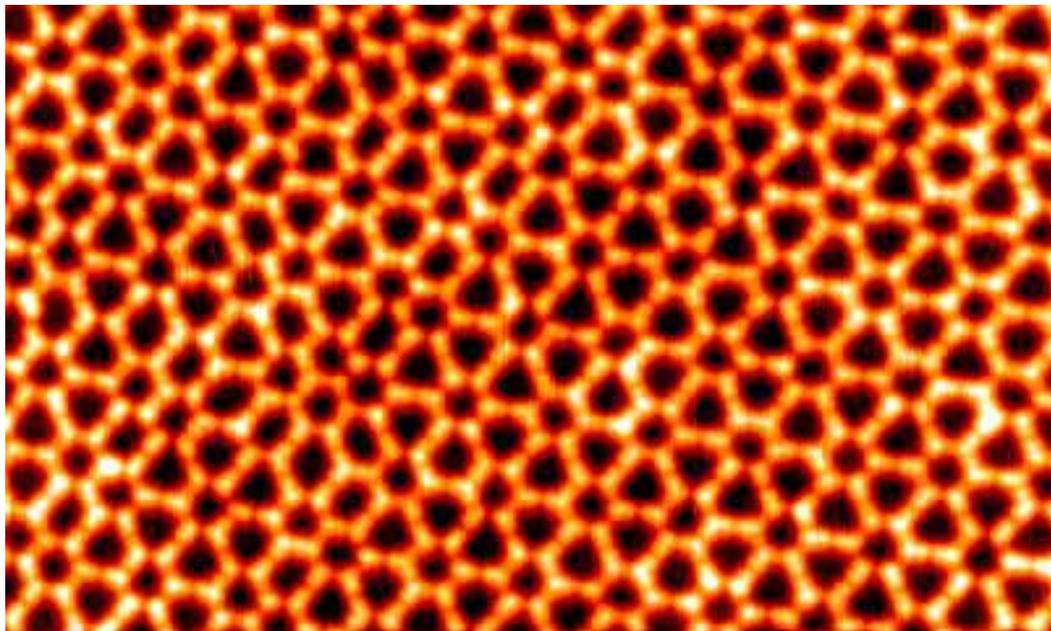
Напыление с ионным ассистированием (англ. *ion beam assisted deposition, IBAD*)

Имплантация ионов (*ion implantation*)

Фокусируемый ионный пучок (*Focused ion beam, FIB*)

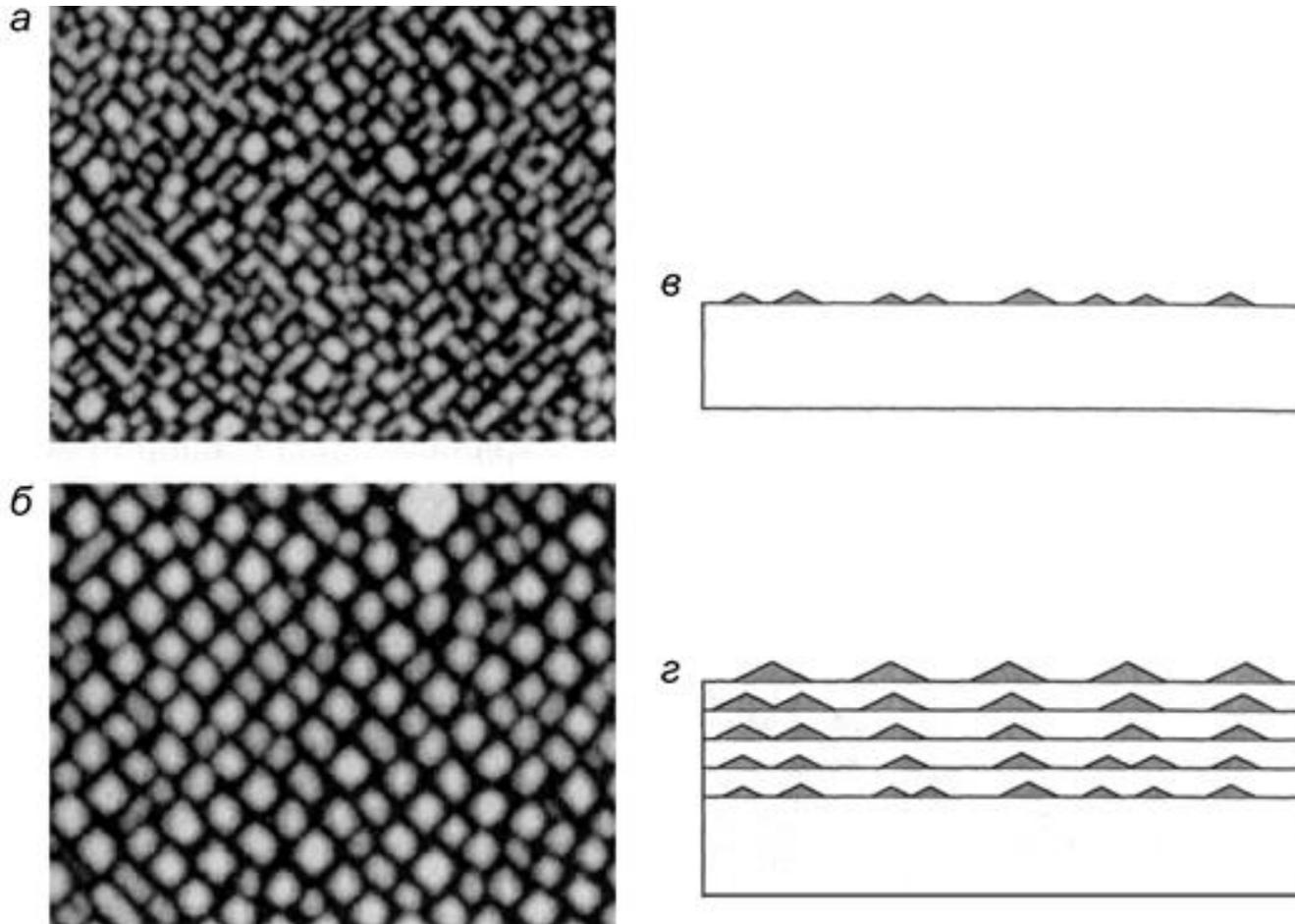


Самоорганизация адсорбированных атомов



Самоорганизация упорядоченного массива наноструктур при осаждении атомов Be на поверхность Si(111)

Самоорганизация адсорбированных атомов



Самоорганизация островков $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ на поверхности Si (100):

a, в – АСМ изображение ($630 \times 800 \text{ нм}^2$) и соответствующая схема массива островков $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ после осаждения первого слоя;

б, г – АСМ изображение ($1250 \times 960 \text{ нм}^2$) и соответствующая схема массива островков $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ после осаждения 20 слоев.

CVD

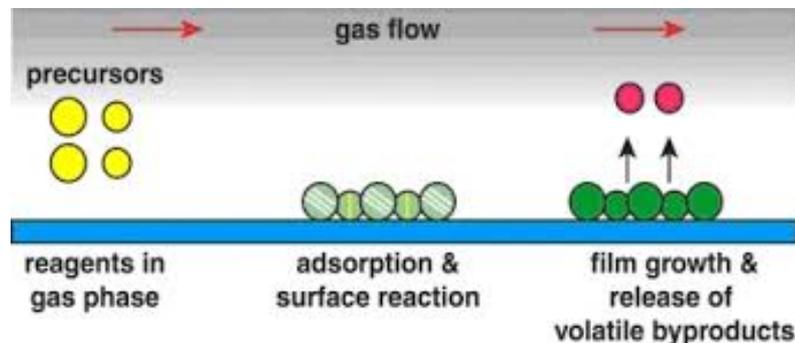
(Chemical vapour deposition или *химическое парофазное осаждение*)

Классификация по давлению

CVD при атмосферном давлении ([англ. Atmospheric Pressure chemical vapor deposition \(APCVD\)](#)) — CVD-процесс проходит при атмосферном давлении.

CVD при пониженном давлении ([англ. Low pressure chemical vapor deposition \(LPCVD\)](#)) — CVD-процесс при давлении ниже атмосферного. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведёт к более равномерному осаждению плёнки на подложку. Большинство современных CVD-установок — либо LPCVD, либо UHVCVD.

Вакуумный CVD ([англ. Ultra high vacuum chemical vapor deposition \(UHVCVD\)](#)) — CVD-процесс проходит при очень низком давлении, обычно ниже 10^{-6} Па



CVD

(Chemical vapour deposition или *химическое парофазное осаждение*)

Классификация по физическим характеристикам пара

CVD с участием аэрозоля ([англ. Aerosol Assisted Chemical vapor deposition \(AACVD\)](#)) — CVD-процесс в котором [прекурсоры](#) транспортируются к подложке с помощью [аэрозоля](#), который может создаваться различными способами, например, [ультразвуком](#).

CVD с прямой инъекцией жидкости ([англ. Direct liquid injection chemical vapor deposition \(DLICVD\)](#)) — CVD-процесс, при котором прекурсор подаётся в жидкой фазе (в чистом виде либо растворённым в растворителе). Жидкость впрыскивается в камеру через инжектор (часто используются автомобильные). Данная технология позволяет достигать высокой производительности формирования плёнки.

Плазменные методы

Усиленный плазмой CVD ([англ.](#) *Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)*) — CVD-процесс, который использует плазму для разложения прекурсоров, активации поверхности подложки и ионного ассистирования. За счёт более высокой эффективной температуры поверхности подложки, данный метод работает при более низких температурах и позволяет получать покрытия, равновесные условия синтеза которых недостижимы иными методами из-за недопустимости перегрева подложек или иных причин. В частности, этим методом успешно получают алмазные плёнки и даже относительно толстые изделия, такие как окна для оптических систем.

CVD активированный СВЧ плазмой ([англ.](#) *Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD)*).

Усиленный непрямой плазмой CVD ([англ.](#) *Remote plasma-enhanced CVD (RPECVD)*) — в отличие от PECVD, в плазме газового разряда происходит только разложение прекурсоров, в то время как сама подложка не подвергается её действию. Это позволяет исключить радиационные повреждения подложки и снизить тепловое воздействие на неё. Такой режим обеспечивается за счёт пространственного разделения областей разложения и осаждения и может дополняться различными методами локализации плазмы (например, при помощи магнитных полей или повышения давления газа).

Иные методы

Атомно-слоевое осаждение ([англ.](#) *Atomic layer CVD (ALCVD)*) — формирует последовательные слои различных материалов для создания многоуровневой кристаллической плёнки.

Пламенное разложение ([англ.](#) *Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD)*) — процесс сгорания в открытой атмосфере.

CVD с горячей нитью ([англ.](#) *Hot wire chemical vapor deposition (HWCVD) / hot filament CVD (HFCVD)*) — также известен как каталитический CVD ([англ.](#) *Catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD)*). Использует горячий носитель для ускорения реакции газов.

Металлорганический CVD ([англ.](#) *Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)*) — CVD-процесс, использующий металлоорганические прекурсоры.

Гибридное физико-химическое парофазное осаждение ([англ.](#) *Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition (HPCVD)*) — процесс, использующий и химическую декомпозицию прекурсора, и испарение твёрдого материала.

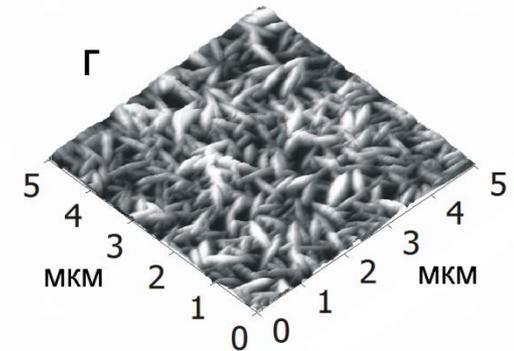
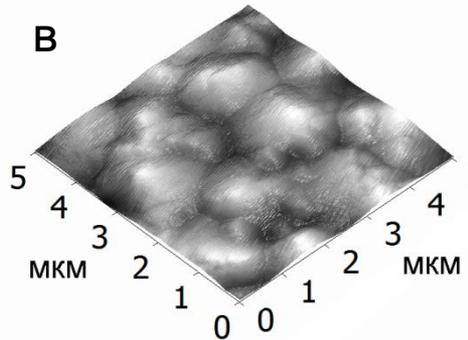
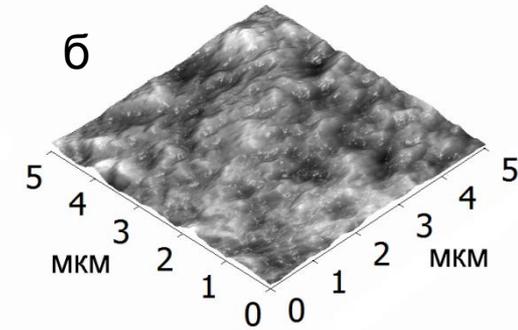
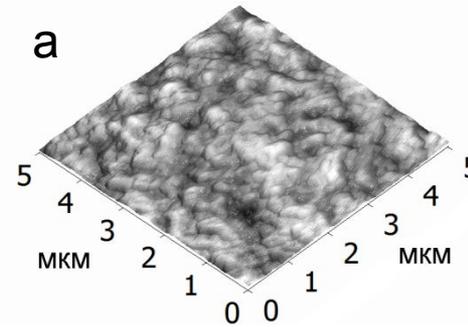
Быстродействующее термическое химическое парофазное осаждение ([англ.](#) *Rapid thermal CVD (RTCVD)*) — CVD-процесс, использующий лампы накаливания или другие методы быстрого нагрева подложки. Нагрев подложки без разогрева газа позволяет сократить нежелательные реакции в газовой фазе.

Парофазная эпитаксия ([англ.](#) *Vapor phase epitaxy (VPE)*).

Электроосаждение

Электроосаждение — это метод получения различных покрытий на проводящей поверхности под воздействием электрического тока.

Нанесение покрытий осуществляется при погружении изделия в ванну, в которой содержится раствор осаждаемого материала.



АСМ-изображения поверхности покрытий Au-Ni, осажденных при импульсном (а,б) и постоянном токе (в,г) с пиковой плотностью тока 2 (а,в) и 20 mA/cm^2 (б,г)