

Министерство образования и науки Российской Федерации

Сибирский федеральный университет

Сибирское отделение Российской академии наук
Красноярский научный центр

А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

Монография

Красноярск
СФУ
2012

УДК 621.762 : 544.552

ББК 30.365

Л481

Рецензенты: Я. И. Бульбик, доктор технических наук, профессор
НОЦ (кафедры) ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии»;

Г. Г. Крушенко, доктор технических наук, профессор, главный на-
учный сотрудник ИВМ СО РАН

Лепешев, А. А.

Л481 Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и по-
лимерных нанокомпозитов / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков,
И. В. Карпов. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2012. – 328 с.
ISBN 978-5-7638-2502-02

Представлены результаты научно-исследовательских работ в области по-
лучения, исследования и применения нанодисперсных нитридов и оксидов ме-
таллов. Приведены физико-химические и технологические характеристики на-
нодисперсных нитридов и оксидов, синтезированных в плазме дугового разряда
низкого давления.

Большое внимание уделено применению нанодисперсных порошков в ка-
честве наполнителей полимерных композиционных материалов, позволяющих
разрабатывать нанокомпозиционные полимерные материалы с высокими экс-
плуатационными характеристиками для перспективных отраслей машиностроения.

Предназначено специалистам, инженерам, научным работникам, аспи-
рантам, магистрантам, студентам старших курсов, занимающимся созданием,
исследованием и внедрением новых перспективных материалов и нанотехнологий.

УДК 621.762 : 544.552

ББК 30.365

ISBN 978-5-7638-2502-02

© Сибирский федеральный
университет, 2012

© Лепешев А.А.

Ушаков А. В.

Карпов И. В., 2012

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в промышленности возрастает интерес к получению, исследованию и применению нанодисперсных материалов. Малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность нанодисперсных материалов позволяют получать материалы с уникальными свойствами: многокомпонентная керамика, металлокерамика, а также катализаторы, сорбенты, пигменты, селективные газопоглотители, присадки к смазочным маслам, магнитные жидкости и магнитные носители записи информации, модификаторы порошковых сплавов, абразивных порошков, носителей лекарственных форм и т. д. Сдерживающим фактором для широкого применения нанодисперсных материалов являются традиционные способы их получения, которым присущи недостатки. Они малопроизводительны, позволяют получать порошки со слишком широким дисперсионным распределением и большим содержанием частиц микронного размера, что значительно снижает качество конечного продукта.

К процессу получения нанодисперсных частиц предъявляют требования, связанные с потребностями массового производства и применением ультрадисперсных сред. Основные требования заключаются в том, что метод должен позволять получать нанодисперсные частицы в широком (от 1 до 100 нм) диапазоне размеров, в условиях, когда возможны контроль и управление параметрами процесса. Распределение частиц по размерам должно быть достаточно узким. В процессе изготовления необходимо обеспечить защиту поверхности частиц покрытиями (оболочками), предотвращающими самопроизвольное спекание и гарантирующими физико-химическую и электрическую изоляцию. Другая группа требований состоит в том, что метод должен быть высокопроизводительным, экономичным, обеспечивающим воспроизводимое получение порошков контролируемого состава и т. п. В современных условиях, очевидно, не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности требований.

Все методы можно разделить на две группы: физические и химические. К физическим методам относят механическое измельчение, распыление, конденсацию из паровой фазы в вакууме или при пониженном давлении инертного газа – так называемый метод испарения в

газовой фазе. К химическим – электрическое диспергирование с образованием коллоидов при электрическом разряде в жидкости, восстановление, осаждение и др.

Если говорить о хорошо управляемом и контролируемом производстве металлических частиц размером от десяти до тысячи нанометров, имеющих чистую поверхность, то предпочтительным оказывается метод испарения в газе. Достоинство этого метода заключается в возможности получения порошков всех металлов, большинства сплавов и соединений. Конструкция установок для получения порошка методом испарения в газе аналогична конструкции установок для вакуумного напыления. В отличие от установок вакуумного напыления внутри установки поддерживается давление инертного газа типа гелия, аргона, ксенона или азота в диапазоне от 10 до $\sim 10^4$ Па. Как и при вакуумном напылении, порошок получают в результате нагрева и испарения материала в инертном газе.

Диаметр частиц металлов, получаемых методом испарения в газе, может меняться от 1 до 1000 нм. Частицы металла характеризуются следующими общими свойствами: каждая частица представляет собой монокристалл, при увеличении диаметра частиц более 20–30 нм проявляется склонность к кристаллической огранке; частицы диаметром менее 20 нм имеют сферическую форму; на воздухе частицы окисляются, в результате чего образуется окисная оболочка.

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100–200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам, наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия

и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V группы со средним размером частиц менее 50 нм. Температура плазмы, достигающая до 10 000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} и 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или частиц металла в кислородсодержащей плазме. Образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц (10–30 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла.

Данный метод получения нанодисперсных материалов при помощи дугового разряда низкого давления лишен большинства недостатков, присущих другим методам: отсутствует загрязнение порошков продуктами химических реакций; частицы имеют предельно узкое распределение благодаря высокой температуре в зоне конденсации; установки высокопроизводительны; имеется возможность проведения прямого плазмохимического синтеза благодаря высокой ионизации плазмы, получение нанодисперсного материала из сложных сплавов; полученные частицы можно внедрять в любую матрицу, создавая тем самым нанокomпозиционные материалы непосредственно в плазменном реакторе.

Реализация ионно-плазменных технологических процессов в вакууме открывает качественно новые возможности в совершенствовании процессов получения полимерных нанокomпозиционных материалов. Одним из резервов повышения качества полимерных материалов является применение нанотехнологических подходов путем модификации исходных полимеров нанодисперсными добавками, позволяющими управлять структурой и свойствами материалов в широких пределах за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наноразмерных частиц и «залечивания» дефектов структуры. Введение добавок высокодисперсных наноразмерных неорганических частиц – аэросила, талька, оксидов алюминия – сопровождалось улучшением физико-механических свойств полимера. При этом наблюдались повышение температуры плавления, стойкость к истиранию, стойкость к растрескиванию, изменение ряда других свойств.

Это соответствует современным представлениям о возможностях значительного изменения свойств материалов, когда размеры элементов его структуры становятся соизмеримыми с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления, отражающего свойства. Кроме того, высокая поверхностная энергия наноразмерных частиц обеспечивает качественно и количественно иной уровень взаимодействия между элементами структуры материала (ориентационные эффекты, плотность упаковки и т. п.), а также их высокую реакционную способность. Молекула СВМПЭ является достаточно инертной, благодаря чему изделия из СВМПЭ стойки к основным видам химической агрессии. Заставить эти молекулы проявить более высокую активность на стадии горячего прессования можно, сообщив дополнительную энергию системе. Дополнительное возбуждение ансамбля больших молекул СВМПЭ может быть обусловлено возникновением локальных напряжений за счет появления в среде молекул СВМПЭ неорганических включений различной дисперсности и активности. В этой связи задача получения нанодисперсных материалов и полимерных нанокomпозитов в плазме дугового разряда низкого давления является актуальной.

Глава 1. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ НИТРИДОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

1.1. Особенности термического взаимодействия молекулярного азота с поверхностью наночастиц металлов

Рассмотрим некоторые особенности термического взаимодействия молекулярного азота с поверхностью наночастиц металлов, образующихся в результате процесса испарения и конденсации в плазме дугового разряда низкого давления. Механизм синтеза наночастиц в результате цепочки преобразований атомов титана в расширяющейся металлической плазме подробно будет рассмотрен в главе 2. В работе [1] был представлен механизм взаимодействия молекулярного азота с поверхностными атомами титанового покрытия, полученного методом конденсации с ионной бомбардировкой. В случае синтеза наночастиц в плазме дугового разряда низкого давления подобный механизм возможен уже на стадии формирования наночастицы в плазме. Для экспериментальной проверки данного предположения были проведены исследования с целью изучения взаимодействия молекулярного азота с наночастицами титана в процессе их формирования в плазмохимическом реакторе.

Для получения порошка TiN использовался дуговой испаритель со следующими характеристиками: ток разряда 500 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 эрстед. В качестве катода для распыления был выбран титан технической чистоты. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру после предварительной откачки до давления 1 мПа напускался азот высокой чистоты. Синтез производился при давлении от 140 Па. Изучались два образца TiN: один образец изучался сразу после синтеза, а второй выдерживался в среде азота в течение суток.

Исследование фазового состава образцов проведено на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава, размера областей когерентного рассеяния осуществлялся с использованием базы данных PCPDFWIN. Структурные исследования образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CX с растровой приставкой ASID-4D при ускоряющем напряжении 40 кЭв.

Результаты исследований представлены на рис. 1.1, 1.2 и в табл. 1.1, 1.2. Как следует из полученных результатов исследований, оба образца представляют собой нитрид титана с кубической решеткой, однако в случае пассивации нанопорошка происходит смещение стехиометрического показателя в сторону азота на 4,3 % в результате адсорбции молекулярного азота наночастицами TiN .

Таким образом, можно утверждать, что нитридообразование при плазмохимическом синтезе нанопорошка нитрида титана происходит непосредственно в расширяющемся газоплазменном потоке.

Аналогичные исследования были проведены для нанопорошка нитрида циркония. Синтез материала проводился при следующих условиях. В качестве катода для распыления был выбран цирконий технической чистоты. Перед испарением катод нагревался до 1300 К. Синтез наночастиц нитрида циркония проводили при токе разряда 500 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 эрстед. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до давления 1 мПа, при помощи регулятора расхода газа напускался азот. Синтез производился при давлении от 110 Па. Результаты исследований представлены на рис. 1.3, 1.4 и в табл. 1.3, 1.4.

Как следует из полученных результатов исследований, оба образца представляют собой нитрид титана с кубической решеткой, однако в случае пассивации нанопорошка происходит смещение стехиометрического показателя в сторону азота на 5,2 % в результате адсорбции молекулярного азота наночастицами ZrN . Таким образом, можно утверждать, что нитридообразование при плазмохимическом синтезе нанопорошка нитрида циркония происходит непосредственно в расширяющемся газоплазменном потоке.

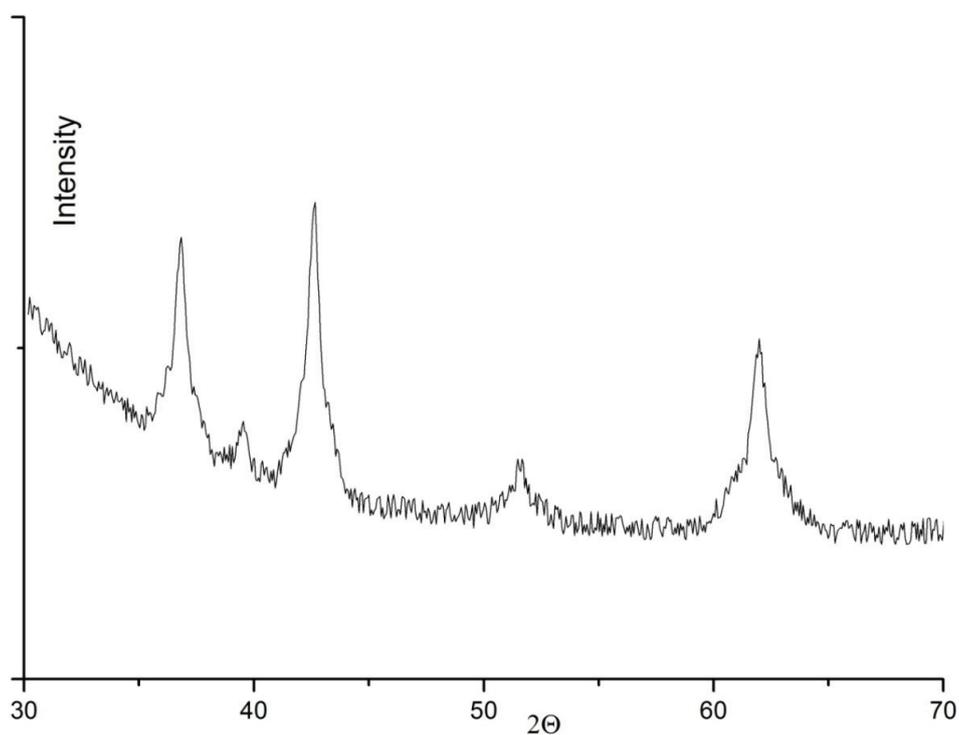


Рис. 1.1. Рентгенограмма образца нанопорошка TiN, полученного в результате плазмохимического синтеза

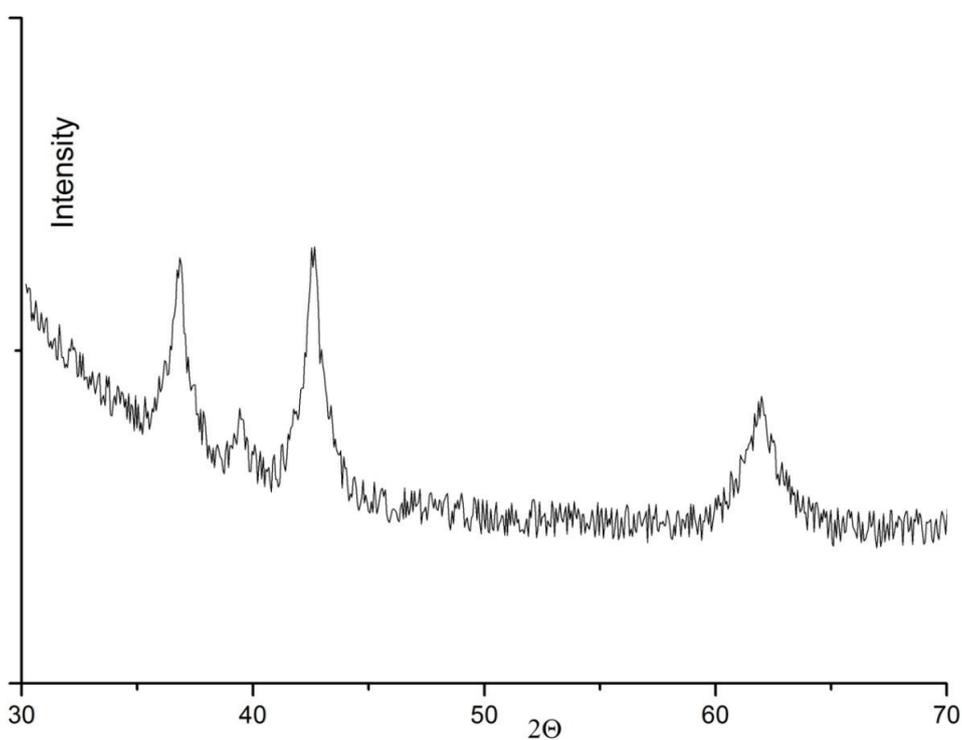


Рис. 1.2. Рентгенограмма образца нанопорошка TiN, пассивированного в среде азота в течение суток

Таблица 1.1

**Химический состав образца нанопорошка TiN, полученного
в результате плазмохимического синтеза**

TiN	
Элемент	Содержание, мас. %
Ti	71,1
N	28,1
Si	0,02
Cr	0,02
Fe	0,16
Cu	0,02
Zn	0,02

Таблица 1.2

**Химический состав образца нанопорошка TiN, пассивированного
в среде азота в течение суток**

TiN	
Элемент	Содержание, мас. %
Ti	64,8
N	34,3
Si	0,02
Cr	0,02
Fe	0,16
Cu	0,02
Zn	0,02

Молекула азота, ударившись о поверхность наночастицы, может либо упруго отразиться, либо, пройдя термическую аккомодацию, захватиться поверхностью. В расчетах общая доля молекул, захваченных поверхностью, обычно учитывается общим коэффициентом прилипания (конденсации), включающим в себя как эффект упругого отражения, так и эффект термической аккомодации. Для молекулы азота с тепловыми энергиями, не очень высокими температурами поверхности и малыми степенями ее заполнения доля захваченных поверхностью частиц составляет $\alpha_{i,2} = 0,4...0,9$ [2].

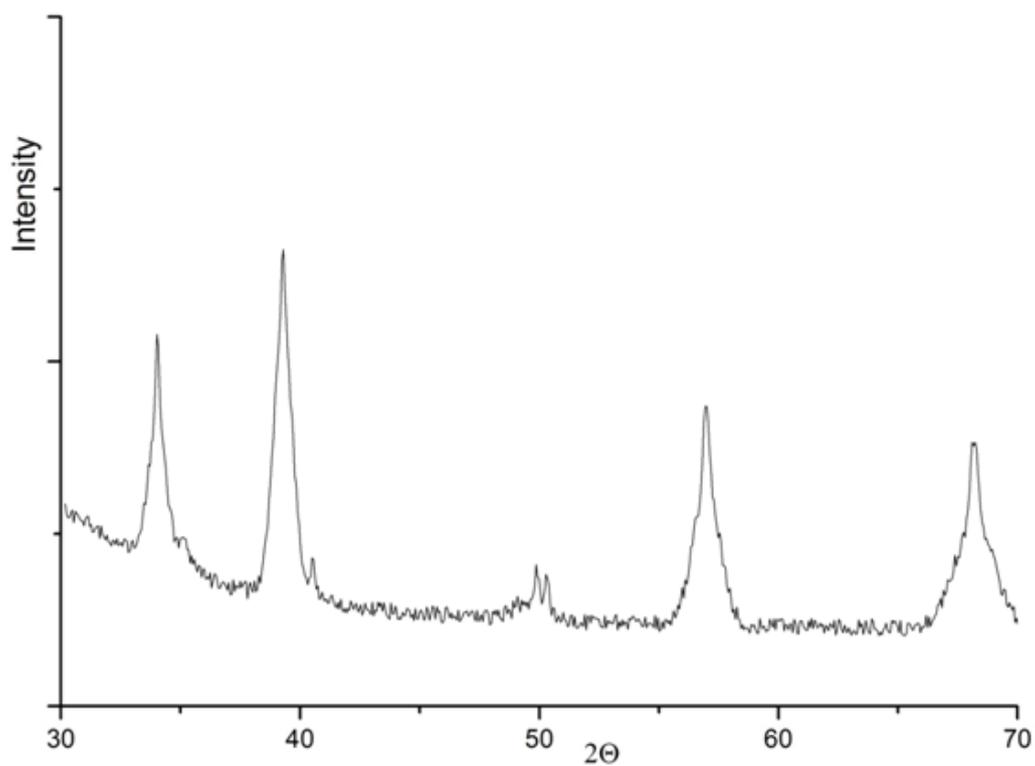


Рис. 1.3. Рентгенограмма образца нанопорошка ZrN, полученного в результате плазмохимического синтеза

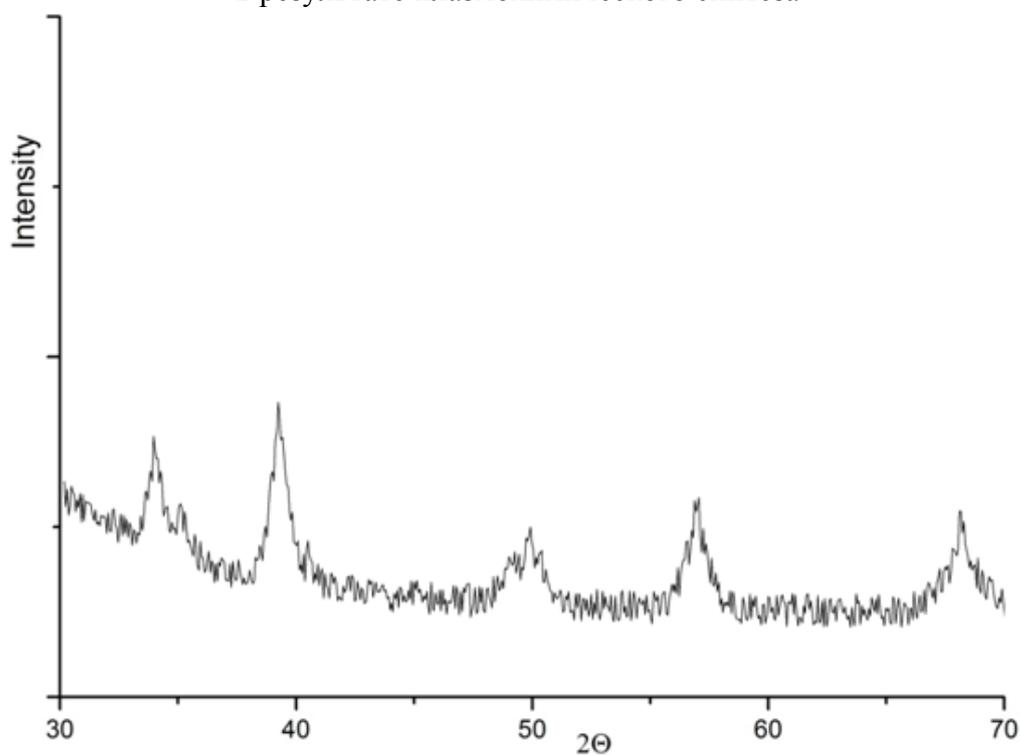


Рис. 1.4. Рентгенограмма образца нанопорошка ZrN, пассивированного в среде азота в течение суток

Таблица 1.3

**Химический состав образца нанопорошка ZrN, полученного
в результате плазмохимического синтеза**

ZrN	
Элемент	Содержание, мас. %
Zr	79,6
N	20,1
Si	0,02
Cr	0,02
Fe	0,16
Cu	0,02
Zn	0,02

Таблица 1.4

**Химический состав образца нанопорошка ZrN, пассивированного
в среде азота в течение суток**

ZrN	
Элемент	Содержание, мас. %
Zr	71,2
N	28,5
Si	0,02
Cr	0,02
Fe	0,16
Cu	0,02
Zn	0,02

Молекула, прошедшая термическую аккомодацию, в зависимости от вида и величины энергии взаимодействия с поверхностью, а также в зависимости от кристаллографической грани металла попадает в одно из состояний сорбции. Это состояние сорбции характеризуется состоянием адсорбата (степенью ослабления связи между атомами в молекуле и возможностью ее диссоциации на атомы); пространственным расположением молекулы – количеством центров сорбции, с которыми взаимодействует молекула; видом и величиной взаимодействия каждого атома молекулы с атомами поверхности [1].

В плазмохимическом синтезе наночастиц нитрида титана дополнительная энергия появляется в результате выделения кинетической энергии направленного движения ионов металла, попадающих на поверхность конденсации. Однако для обеспечения экспериментально получаемых скоростей наращивания нитридных покрытий механизм передачи энергии от иона поверхности и поверхности адсорбированной молекулы азота должен быть таким, чтобы не возникала повышенная десорбция N_2 , а сама область передачи энергии должна распространяться не менее чем на 10–40 атомных мест, доступных для адсорбции N_2 .

Один из возможных вариантов описания таких процессов был предложен в [3]. Сущность его заключается в том, что движущая сила различных процессов на поверхности рассматривается как суперпозиция воздействий, основанных на термической и нетермической активации. Термическая активация определяется классическими равновесными распределениями по энергиям и приводит к известным выражениям теории переходного состояния Эйринга–Эванса–Поляни или формулам Я. И. Френкеля.

Нетермическая активация этих процессов, рассматриваемая как кратковременное быстро затухающее возмущение, обусловлена ионной бомбардировкой поверхности и передачей ей кинетической энергии от быстрых частиц. Данная кинетическая энергия в процессе последовательных столкновений передается атомам кристаллической решетки и создает активную область в объеме и на поверхности твердого тела. За время существования такой области в ней протекают разнообразные физико-химические процессы с нетермической активацией. При создании феноменологической теории описания подобных явлений [4], и, следовательно, не обсуждая пока природу такой активации, можно утверждать, что под ударившейся высокоэнергетической частицей возникает некоторая активная зона площадью S_A , в которой и происходит нетермическая активация данного типа поверхностного процесса. Для определенности можно считать величину S_A таковой, что вероятность протекания данного типа поверхностного процесса в ней близка к единице. Естественно, в первом приближении можно считать, что величина этой площади пропорциональна выделенной кинетической энергии W_i и обратно пропорциональна энергии активации U_A рассматриваемого физико-химического процесса.

Таким образом, величину площади активной зоны нетермической активации для конкретного процесса можно представить в виде [4]

$$S_A = A' \frac{W_i}{U_A} \frac{1}{n_r}, \quad (1.1)$$

где n_r – ратикулярная плотность поверхностных атомов, коэффициент $A' \frac{W_i}{U_A}$ – имеет физический смысл числа атомных мест на поверхности, доступных для сорбции и получивших энергию U_A , достаточную для активации данного типа физико-химического процесса.

Например, используя введенное понятие величины активной зоны S_A , определим интенсивность (скорость) реакций нетермической диссоциации молекул азота, адсорбированных на поверхности с плотностью n . За некоторое время dt на поверхность площадью S падает $N = j_i S dt$ высокоскоростных атомов металла с плотностью потока j_i . Каждый из этих атомов создает активную зону площадью S_A . В соответствии с (1.1) это обеспечит диссоциацию $\sigma_A n N S_A$ адсорбированных молекул азота (σ_A – вероятность диссоциации молекул в S_A). Используя определение интенсивности (скорости) реакции λ_H нетермической диссоциации, получим [4]

$$\lambda_H = \sigma_A A' \frac{W}{U_A} \tilde{j}_i, \quad \lambda_H = \sigma_A A W \tilde{j}_i, \quad (1.2)$$

где $A = \sigma_A A' / U_A$ – предложено называть коэффициентом нетермической активации диссоциации, $\tilde{j}_i = j_i / n_r$, U_A – в данном случае энергия активации диссоциации молекулы N_2 в состоянии адсорбции.

Такой феноменологический подход оставил открытым вопрос обоснования физического механизма диссоциации [4]. Во-первых, физический смысл величины S_A – это фактически среднее сечение взаимодействия быстрого атома с поверхностью твердого тела. Однако получаемое экспериментально значение S_A оценивается площадью, занимаемой от нескольких десятков до нескольких сотен поверхностных атомов твердого тела. Во-вторых, энергия активации десорбции N_2 имеет порядок 0,4...2 эВ, а энергия связи атомов азота в молекуле, даже с учетом ослабления этой связи поверхностным взаимодействием, не может быть меньше 4...5 эВ [3, 4]. Поэтому механизм передачи кинетической энергии от быстрой частицы атомам активной зоны и механизм передачи энергии от атомов активной зоны адсорбированным молекулам N_2 , должен быть таков, чтобы возникала возможность

разрыва прочной связи между атомами в молекуле без сообщения всей молекуле кинетической энергии в направлении, перпендикулярном поверхности и достаточной для ее десорбции.

Для объяснения возможного механизма диссоциации N_2 на поверхности твердого тела при ее бомбардировке, а также ряда других явлений, типичных для ионно-плазменной технологии получения покрытий, авторами был предложен следующий механизм [5].

Известно [6], что при выполнении условия $d(W) > 0,5a$ и при определенных углах направления удара вдоль кристаллографических осей кристаллической решетки развиваются фокусоны, обеспечивающие передачу энергии и импульса на очень большие (по сравнению с межатомным) расстояния. Обнаружение этого эффекта в кристаллических структурах принадлежит работам Силсби [6], в которых анализируется развитие фокусонов в глубь твердого тела для объяснения эффекта анизотропии распыления.

Анализ потерь энергии в сформированной цепочке фокусона, развивающегося в идеальной кристаллической решетке [6], дает величину порядка 1 эВ на каждый акт передачи энергии. Таким образом, например, для кубической решетки TiN вдоль цепочки атомов Ti при энергии зарождения фокусона 3–5 эВ такое взаимодействие могло бы распространиться на 60...100 атомов или на расстояние 150...300 Å. Если налетающий или рассеивающий атом имеет энергию, превышающую энергию, определяемую из условия рождения фокусона $d(W) > 0,5a$, то зарождение фокусона возможно после того, как эти атомы передадут часть своей энергии другим атомам из этого или нижнего слоя. При этом породить фокусон может любой из атомов, участвующих во взаимодействии [5, 6].

Естественно, в этой ситуации возможно зарождение и развитие фокусонов в глубь материала и рождение каскада смещений. Точный теоретический расчет доли энергии иона, рассеянной в поверхностных слоях, возможен, по-видимому, только в рамках машинного моделирования, тем более что в данной ситуации потенциал взаимодействия в виде твердых сфер приведет к существенному занижению вклада энергии частиц, рассеиваемых на малые углы. Однако проанализированные выше ситуации [3, 4, 6] рассеивания позволяют с определенной уверенностью предполагать, что доля энергии, рассеиваемой в поверхностных слоях, за счет поверхностных фокусонов может быть достаточно велика.

Поэтому будем считать, что около иона, ударившего о поверхность твердого тела, зарождаются и распространяются вдоль поверхности на большие (по сравнению с межатомным) расстояния возмущения, при которых атомы поверхностного слоя совершают резкие скачки вдоль поверхности на расстояния $a - d(W)$ [6]. Причем в каждом таком скачке происходит передача достаточно большой энергии (порядка нескольких десятков эВ).

При таких скачках поверхностных атомов атомы и молекулы, адсорбированные поверхностью и находящиеся в потенциальном поле поверхностных атомов, тоже получают определенный импульс и кинетическую энергию вдоль направления поверхности твердого тела. Естественно, что при этом потери энергии в фокусоне возрастают и он быстрее затухает. Если такой импульс получает адсорбированный атом, то он переходит в другой центр сорбции, т.е. увеличивается интенсивность его поверхностной миграции и снижается его среднее время жизни в данном центре сорбции. Возникший эффект увеличения поверхностной подвижности по своей сути является эффектом нетермической активации поверхностной миграции адсорбированных атомов. Важным элементом данной нетермической активации, в отличие от термической, служит отсутствие существенного увеличения десорбции атомов при миграции.

В случае нахождения в состоянии адсорбции молекулы, например, N_2 , распространяющийся под молекулой фокусон приводит либо к разрыву связи N-N, либо к возбуждению колебаний на этой ослабленной поверхностным взаимодействием связи с последующей диссоциацией молекулы. Так, как и в случае адсорбированных атомов, в данном случае возникает эффект нетермической диссоциации молекулы. Причем в отличие от термической активации и других способов передачи молекуле большой энергии, в данном случае из-за отсутствия составляющей импульса перпендикулярной поверхности, не возникает проблем сохранения частиц в адсорбированном слое [5, 6].

Кроме этих двух описанных эффектов при прохождении фокусона происходит релаксационная подстройка поверхностных атомов кристаллической решетки под минимум потенциальной энергии системы, т.е. повышение когезионных и адгезионных свойств покрытия.

Необходимо отметить, что максимальная эффективность описанного механизма нетермической активации процесса получения покрытий должна наблюдаться в определенном диапазоне энергий и уг-

лов падения налетающих частиц, так как при увеличении их энергий или уменьшении угла падения происходит перераспределение долей энергий, идущих на поверхностные и объемные процессы, в сторону увеличения доли объемных процессов [1].

Для описания влияния высокой кинетической энергии осаждаемых частиц (по сравнению с тепловой энергией) на процессы формирования покрытий можно на первом этапе исследования использовать феноменологический подход [2], при котором вводится понятие активной зоны на поверхности твердого тела.

Эффективную величину активной зоны на поверхности твердого тела можно ввести следующим образом. Сначала рассмотрим случай, когда происходит распространение фокусонов без дополнительных потерь на активацию процессов. Упавший на поверхность быстрый атом может создать $\frac{kW}{W_f}$ поверхностных фокусонов, где k – коэффициент эффективности рождения поверхностных фокусонов $k < 1$, W_f – энергия зарождения фокусона. Каждый из этих фокусонов в своем развитии охватывает примерно $N = \frac{W_f}{\Delta W}$ поверхностных атомов, где ΔW – энергетические потери на один акт передачи энергии в фокусоне. Это количество атомов можно представить в виде $N = S_{\Phi,1} \cdot n_r$, где n_r – ретикулярная плотность поверхностных атомов на данной грани кристалла, $S_{\Phi,1}$ – эффективная активная поверхностная зона, рожденная одним фокусоном. Поэтому полная эффективная активная зона будет иметь площадь [2]

$$S_A = \frac{kW}{W_f} \cdot S_{\Phi,1} = \frac{kW}{\Delta W} \cdot \frac{1}{n_r}. \quad (1.3)$$

В случае, когда в адсорбированном слое на поверхности возможны процессы диссоциации молекулы с энергией активации диссоциации u_2' и поверхностной миграции атомов из мест сорбции с энергией активации миграции u_1' баланс энергий при прохождении одного фокусона дает

$$W_f = \Delta W N + u_1' N_1 + u_2' N_2 = (\Delta W + u_1' \tilde{n}_1 + u_2' \tilde{n}_2) S_{\Phi,1} \cdot n_r, \quad (1.4)$$

где $\tilde{n}_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{n_1}{n_r}$, $\tilde{n}_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{n_2}{n_r}$,

откуда полную эффективную площадь активной зоны при падении одной быстрой частицы можно представить в виде

$$S_A = \frac{kW}{\Delta W + u'_1 \tilde{n}_1 + u'_2 \tilde{n}_2} \cdot \frac{1}{n_r}. \quad (1.5)$$

В связи с необходимостью экспериментального определения в (1.5) величин k , ΔW , u'_1 , u'_2 этому соотношению удобно придать вид с одним экспериментально определяемым коэффициентом в соответствии с (1.1):

$$S_A = A' \frac{W}{U_A} \cdot \frac{1}{n_r}, \quad (1.6)$$

где U_A – энергия активации рассматриваемого физико-химического процесса, протекающего на поверхности твердого тела.

Необходимо иметь в виду, что при экспериментальной проверке может быть определен только коэффициент нетермической активации, например диссоциации молекул азота в активной зоне (1.2):

$$A = \sigma_A A' / U_A. \quad (1.7)$$

Фактически экспериментально проверяется зависимость (1.2), в которой скорость диссоциации молекул азота пропорциональна энергии и плотности потока ионов:

$$\lambda_H = AW \tilde{j}_i \quad (1.8)$$

В действительности эта зависимость неоднократно проверялась начиная с начала 80-х годов [7] и получила достаточно убедительное подтверждение.

Таким образом, авторы фактически впервые дали только достаточно убедительное физическое объяснение природе нетермической активации при ионной бомбардировке поверхности.

Используя типовые значения диапазонов варьирования параметров при синтезе нитридных покрытий ($u'_1 < 2,8$ эВ, $u'_2 < 9,8$ эВ, $\Delta W = 1$ эВ, $\tilde{n}_1 < 0,1$, $\tilde{n}_2 < 0,1$, $U_A = u'_2$, $\sigma_A \cong 1$, $k \sim 0,1 \dots 0,5$), получим, что $A = (0,01 \dots 0,6)$ эВ⁻¹. Причем нижние значения коэффициента нетермической активации должны соответствовать процессам диссоциации азота, а верхние значения – процессам миграции атомов, адсорбированных на поверхности.

Вместе с тем значение A должно с определенной точностью быть постоянным в определенных диапазонах энергии и как феноменологический параметр должно позволить описать нетермическую активацию поверхностных процессов и определить основные параметры, необходимые для описания кинетики получения ионно-плазменных покрытий.

Рассмотренный эффект возникновения поверхностных фокусов находится на начальной стадии исследований и требует обстоятельных теоретических и экспериментальных исследований в связи с высокой значимостью ионно-плазменных технологий для практических целей [7].

Высокая эффективность ионно-плазменных технологий особенно наглядно проявилась в возможности получения больших скоростей роста наночастиц из соединений стехиометрических нитридов, имеющих температуру существенно более низкую (100...300 °С), чем температура образования этих соединений (800...1000 °С), предсказываемая равновесной термодинамикой [1, 5].

Вместе с тем, несмотря на очевидную технологическую и физико-химическую актуальность объяснения и математического моделирования этого эффекта и процесса в целом, в литературе имеется описание только отдельных сторон формирования покрытий вакуумным ионно-плазменным методом [7] без учета основных физико-химических факторов, определяющих этот процесс.

На поверхность наночастицы падает поток нейтральных атомов с плотностью [7]

$$j_1 = j_i + j_H, \quad (1.9)$$

где $j_i = \alpha_i j_1$ – плотность потока атомов, $j_H = (1 - \alpha_i) j_1$ – плотность потока атомов с тепловой энергией, α_i – степень ионизации плазменного потока.

При получении нитридных покрытий на поверхность наночастицы падает поток молекул азота с плотностью [7]

$$j_2 = P(2\pi m_{N_2} k T_{CT})^{-1} \quad (1.10)$$

и поток атомов азота с плотностью j_3 , где m_{N_2} – масса молекул азота; T_{CT} – их температура; k – постоянная Больцмана.

При соответствующем подборе физических параметров процесса (j_1 , α_i , j_2 , j_3 , W_i , T и др.) на поверхности конденсации образуется покрытие из нитрида металла [6, 8].

Атомы и молекулы, сталкиваясь с поверхностью, частично отражаются, распыляют поверхностные атомы, а прошедшие кинетическую и термическую аккомодацию захватываются поверхностью и переходят в адсорбированное состояние. В состоянии адсорбции атомы и молекулы в процессе поверхностной миграции (диффузии) час-

точно десорбируются, частично распыляются, а оставшаяся их часть хемосорбируется, достраивая кристаллическую решетку поверхностного слоя. Таким образом, при моделировании процесса формирования нитридов необходимо выделить следующие стадии [1, 6, 7]:

I стадия – переход частиц из газовой фазы в адсорбционный слой и заполнение адсорбционного слоя атомами и молекулами азота. Молекулы азота, имеющие наиболее слабую энергию связи с поверхностью, при повышенных температурах активно десорбируются обратно в газовую фазу. Будем считать, что возникающий поток десорбции возбужденных молекул азота сталкивается в газовой фазе с налетающим потоком частиц металла, имеющих высокую кинетическую энергию. В результате этого происходит частичная диссоциация десорбирующего потока и возврат на поверхность потока атомов азота.

II стадия – диссоциация адсорбированных молекул азота на поверхности на атомы под действием термической и нетермической активации.

III стадия – поверхностная миграция атомов металла и азота и их хемосорбция на активных центрах поверхности. Сумма хемосорбированных плотностей потоков атомов металла и азота с учетом их распыления и определит скорость роста покрытия и степень стехиометрии соединения.

Для исключения особенностей, возникающих при формировании покрытия на инородной основе, будем рассматривать в качестве начального момента времени момент, при котором на поверхности имеется нитридное покрытие, полученное при рассматриваемом наборе физических параметров процесса.

Для перехода к математическим уравнениям, описывающим данный физический процесс, необходимо конкретизировать виды рассматриваемых материалов. Однако, как будет показано далее, применяемый подход обладает достаточной общностью и применим к большому классу материалов. В этой связи рассмотрим получение нитрида титана. Данное соединение имеет химическую формулу TiN_x , в которой степень стехиометрии соединения x изменяется в пределах от 0,6 до 1 [7].

Состояние адсорбции частиц, осаждаемых на поверхность наночастицы нитрида титана при конденсации, характеризуется энергией связи, определяемой энергией сублимации $\Delta H = 8,38$ эВ [6]. Для атомов металла и азота такая очевидность адсорбционного состояния ис-

чезает из-за наличия химического взаимодействия с атомами поверхности. Поэтому в соответствии с общепринятыми положениями [8], для атома титана адсорбционным будем считать состояние атома в положении на поверхности. В зависимости от грани кристалла, выходящей на поверхность, число ближайших соседей адсорбированного атома будет различным и, следовательно, различной будет величина химической связи. Например [8], для грани (100) адсорбированный атом титана взаимодействует с одним ближайшим атомом азота и четырьмя атомами металла во 2-й координатной сфере, а энергия связи в этом состоянии может быть оценена с определенной точностью величиной $U_{12} = \frac{2\Delta H}{z} = 2,79$ эВ [8]. На этой же грани атом азота в адсорбированном состоянии (состояние на поверхности) будет иметь связь с одним атомом титана в 1-й координационной сфере и четырьмя атомами титана во 2-й координационной сфере, т.е. энергия связи будет $U_{32} = U_{12} = 2,79$ эВ. Естественно, что на других гранях величина связи атомов в состоянии адсорбции будет другой. Атомы азота на этой грани появляются в основном в результате диссоциации молекулы азота. При этом выделившаяся энергия диссоциации достаточна для хемосорбирования атома азота.

Ретикулярная плотность атомов азота и титана на поверхности зависит от вида грани, составляющей эту поверхность. Например, для грани (100) ретикулярная плотность атомов титана и азота равна $n_{r,Ti} = n_{r,N} = 1,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^{-2}$. Следовательно, при адсорбции общее число частиц на поверхности не может превышать $n_r = n_{r,Ti} + n_{r,N} = 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^{-2}$. В действительности в соединении TiN_x в поверхностном слое будет $1/2n_r$ атомов титана, $x/2n_r$ атомов азота, а оставшееся число мест $n_r - \frac{1}{2n_r} - x/2n_r = (1 - x)/2n_r$ будет занято вакансиями [8].

В реальном физическом процессе получения нанопорошков число адсорбированных атомов титана n_1 , молекул азота n_2 и атомов азота n_3 обычно удовлетворяет условиям $n_1 \ll n_r$, $n_2 \ll n_r$, $n_3 \ll n_r$. В этом случае, в отличие от процессов газовой хемосорбции, где это условие не выполняется, перемещение частиц в адсорбированном слое можно рассматривать в приближении свободномолекулярного газа, находящегося в потенциальном поле поверхностных атомов кристалла. Кроме того, приведенное условие позволяет не учитывать влияние

размеров и разности размеров атомов титана и азота при адсорбции [4, 6].

В связи с этим возникает необходимость в установлении закономерностей взаимосвязи физических параметров процесса со скоростью роста покрытия, видом получаемого покрытия и степенью его стехиометрии.

1.2. Математическая модель заполнения адсорбционного состояния

Получим уравнение заполнения адсорбционного слоя атомами металла, молекулами азота и атомами азота из уравнения баланса частиц данного сорта в данном состоянии [5, 9].

Из общего потока атомов металла с плотностью j_1 в адсорбционное состояние с энергией связи U_{12} перейдут атомы, которые попадут на долю поверхности $\beta = 1 - \tilde{n}_1 - 2\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3$, не занятую другими адсорбированными атомами, и которые пройдут кинетическую и термическую аккомодацию с коэффициентом $\alpha_{T,1}$. Следовательно, переход атомов металла из газовой фазы в состояние адсорбции будет определяться потоком с плотностью [9]

$$j_{T1} = \alpha_{T,1}\beta j_1, \quad (1.11)$$

где $\tilde{n}_1 = \frac{n_1}{n_r}$, $\tilde{n}_2 = \frac{n_2}{n_r}$, $\tilde{n}_3 = \frac{n_3}{n_r}$ – относительные числа заполнения адсорбционного слоя атомами металла, молекулами азота и атомами азота. В (1.11) учтено, что молекула азота занимает два атомных места в адсорбционном слое, и для упрощения расчетов принято, что $\alpha_{T,1}$ – одинаков для тепловых и быстрых атомов металла. Последнее предположение оправдано тем, что для энергий быстрых частиц с $W_i \leq 25U_{12}$ величина $\alpha_{T,1}$ близка к единице [9].

Высокоскоростная часть потока j_i , равная $\alpha_i j_1$, кроме того, приводит к распылению частиц n_1 , n_2 и n_3 в адсорбционном слое и в кристаллической фазе поверхности, а также создаст зоны нетермической активации.

Атомы металла, попавшие в состояние адсорбции, в процессе поверхностной миграции будут уходить в газовую фазу за счет десорбции и распыления с плотностью потока j_{12} . Оставшаяся часть

атомов будет с плотностью потока j_{13} переходить в состояние кристалла, встретив в процессе миграции активный центр роста покрытия с энергией U , существенно большей U_{12} [9].

Таким образом, баланс частиц титана в адсорбционном слое дает соотношение [9]

$$\frac{dn_1}{dt} = j_{12} - j_{12} - j_{13}. \quad (1.12)$$

В соответствии с принципами макроскопической кинетики плотности потоков j_{12} и j_{13} выразим через константы скоростей реакций в виде

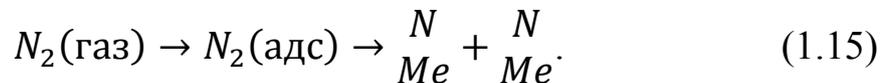
$$j_{12} = k_{12}n_1, j_{13} = k_{13}n_1. \quad (1.13)$$

Как и в случае с атомами металла, плотность потока молекул азота, попавших в состояние адсорбции с энергией связи U_{22} , можно представить в виде, аналогичном (1.11):

$$j_{21} = \alpha_{T,2}\beta j_2, \quad (1.14)$$

где j_2 определяется (1.10).

Для молекулы азота вначале рассмотрим схему переходов в адсорбционном состоянии, т. е.



Таким образом, молекулы азота, попавшие в состояние α -адсорбции, в процессе поверхностной миграции будут уходить в газовую фазу за счет десорбции и распыления, мигрировать по поверхности и диссоциировать на атомы. Обозначая общие плотности потоков десорбированных и диссоциированных молекул через j_{22} и j_{23} соответственно, получим из баланса молекул азота в адсорбционном слое уравнение [8, 9]

$$\frac{dn_2}{dt} = j_{21} - j_{22} - j_{23}. \quad (1.16)$$

В соответствии с принципами макрокинетики выразим плотности потоков j_{22} и j_{23} через соответствующие константы скоростей реакций:

$$j_{22} = k_{22}n_2, j_{23} = k_{23}n_2. \quad (1.17)$$

Атомы азота попадут в адсорбционный слой, во-первых, при диссоциации молекул азота j_{23} . При такой диссоциации возможно,

что только их часть $2\alpha'_{T,3}k_{23}n_2$, определяемая коэффициентом $\alpha'_{T,3}$, пройдет термическую аккомодацию, а оставшаяся часть $2(1 - \alpha'_{T,3})k_{23}n_2$ уйдет в газовую фазу [9].

Во-вторых, в адсорбционное состояние попадут атомы азота с плотностью $\alpha''_{T,3}j_3$ из-за возможной диссоциации молекул азота при их транспортировке к поверхности конденсации.

В-третьих, необходимо выделить поток атомов азота, возникающий при диссоциации термически десорбированных с поверхности молекул азота. Их диссоциация протекает из-за столкновений с налетающими высокоскоростными атомами титана и электронами плазменного потока и может быть достаточно эффективной из-за того, что молекула азота покидает поверхность, имея уже возбужденные колебания по линии связи N-N. Обозначая термическую часть константы скорости десорбции молекул азота через k'_{22} , а долю возвращаемых на поверхность атомов азота через коэффициент редесорбции a , получим, что по этой причине в адсорбционный слой должно прийти $2\alpha k'_{22}n_2\alpha'''_{T,3}$ атомов азота, где $\alpha'''_{T,3}$ – коэффициент термической аккомодации этих атомов азота [9].

Введенные три вида коэффициентов термической аккомодации атомов азота $\alpha'_{T,3}$, $\alpha''_{T,3}$ и $\alpha'''_{T,3}$, экспериментально отделить практически невозможно. Поэтому с учетом близости энергий этих атомов азота будем считать, что $\alpha_{T,3} \cong \alpha''_{T,3} \cong \alpha'_{T,3} \cong \alpha'''_{T,3}$. Таким образом, в адсорбционный слой поступают атомы азота с плотностью [8, 9]

$$\alpha_{T,3} = (2k_{23}n_2 + 2\alpha k'_{22}n_2 + j_3), \quad (1.18)$$

но останутся только те, которые попадут на долю поверхности β , свободную от других адсорбированных атомов, т.е.

$$j_{31} = \alpha_{T,3}n_r(2k_{23}\tilde{n}_2 + 2\alpha k'_{22}\tilde{n}_2 + j'_3)(1 - \tilde{n}_1 - 2\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3), \quad (1.19)$$

где $j'_3 = j_3/n_r$.

Учитывая, что $\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3 \ll 1$, оставим в (1.19) члены со степенями заполнения не выше первой:

$$j_{31} = \alpha_{T,3}n_r[j'_3 \cdot \beta + 2k_{23}\tilde{n}_2 + 2\alpha k'_{22}\tilde{n}_2]. \quad (1.20)$$

Из адсорбционного слоя атомы азота могут уходить в газовую фазу с плотностью $j_{32} = k_{32}n_3$ и в кристаллическую фазу с плотностью $j_{33} = k_{33}n_3$.

Таким образом, баланс атомов азота в адсорбционном слое даст уравнение [9]

$$\frac{dn_3}{dt} = j_{31} - j_{32} - j_{33}. \quad (1.21)$$

Введя обозначения $\tilde{n}_1 = \frac{n_1}{n_r}$, $\tilde{n}_2 = \frac{n_2}{n_r}$, $\tilde{n}_3 = \frac{n_3}{n_r}$; $\tilde{j}_1 = \alpha_{T,1} \frac{j_1}{n_r}$, $\tilde{j}_2 = \alpha_{T,2} \frac{j_2}{n_r}$, $\tilde{j}_3 = \alpha_{T,3} \frac{j_3}{n_r}$; $a_{11} = k_{12} + k_{13}$, $a_{22} = k_{22} + k_{23}$, $a_{32} = 2\alpha_{T,3}(k_{23} + \alpha k'_{22})$, представим уравнения заполнения адсорбционного слоя в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{n}_1}{dt} &= \tilde{j}_1 - (\tilde{j}_1 + a_{11})\tilde{n}_1 - 2\tilde{j}_1\tilde{n}_2 - \tilde{j}_1\tilde{n}_3; \\ \frac{d\tilde{n}_2}{dt} &= \tilde{j}_2 - \tilde{j}_2\tilde{n}_1 - (2\tilde{j}_2 + a_{22})\tilde{n}_2 - \tilde{j}_2\tilde{n}_3; \\ \frac{d\tilde{n}_3}{dt} &= \tilde{j}_3 - \tilde{j}_3\tilde{n}_1 - (2\tilde{j}_3 - a_{32})\tilde{n}_2 - (\tilde{j}_3 - a_{33})\tilde{n}_3. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Система уравнений (1.22) должна быть дополнена начальными условиями $\tilde{n}_1(0) = 0$; $\tilde{n}_2(0) = 0$; $\tilde{n}_3(0) = 0$, а также выражениями для плотностей потоков атомов металла и атомов азота, попадающих в кристаллическую фазу и остающихся в ней:

$$\tilde{j}_{14} = \tilde{j}_{14}^+ - \tilde{j}_{14}^-, \quad (1.23)$$

$$\tilde{j}_{34} = \tilde{j}_{34}^+ - \tilde{j}_{34}^-,$$

где $\tilde{j}_{14}^+ = k_{13}\tilde{n}_1$, $\tilde{j}_{34}^+ = k_{33}\tilde{n}_3$; \tilde{j}_{14}^- и \tilde{j}_{34}^- должны определяться из процессов распыления и десорбции частиц из твердой фазы.

Для завершения математической постановки рассматриваемой модели и определения скорости роста покрытия и степени его стехиометрии необходимо конкретизировать константы скоростей реакций k_{ij} и определить \tilde{j}_{14}^- и \tilde{j}_{34}^- в (1.23). Однако в данном случае удобно сначала получить общее решение системы дифференциальных уравнений, а затем исходя из физических моделей получить выражения для выходных функций [9].

Решение системы (1.22) с нулевыми начальными условиями, очевидно, состоит из суммы стационарных слагаемых и слагаемых, зависящих от времени. Причем при $t > (2...3)\tau$ решение системы (1.22) с большой точностью описывается стационарной частью. Время релаксации τ определяется временем формирования 1–2 атомных слоев

покрытия, т. е. $\tau < 0,5$ с [10]. За это время при рассматриваемых плотностях теплового потока плазменной струи температура в системе покрытие–основа изменяется незначительно [11]. Поэтому при решении системы (1.22) можно пользоваться стационарным решением, в которое входит температура как функция времени напыления, получаемая, например, из результатов [12].

Стационарное решение системы (1.22) можно представить в виде [11, 12]

$$\begin{aligned}\tilde{n}_1 &= \tilde{j}_1 \frac{a_{22}a_{33}}{\Delta}; \quad \tilde{n}_2 = \tilde{j}_2 \frac{a_{11}a_{33}}{\Delta}; \\ \tilde{n}_3 &= \tilde{j}_3 \frac{a_{22}a_{11}}{\Delta} + \tilde{j}_2 \frac{a_{32}a_{11}}{\Delta},\end{aligned}\tag{1.24}$$

где $\Delta = \tilde{j}_1 a_{22} a_{33} + 2\tilde{j}_2 a_{11} a_{33} + \tilde{j}_3 a_{22} a_{11} + \tilde{j}_2 a_{32} a_{11} + a_{11} a_{22} a_{33}$;
 $a_{11} = k_{12} + k_{13}$; $a_{22} = k_{22} + k_{23}$;
 $a_{32} = 2\alpha_{T,3} + (k_{23} + \alpha k'_{22})$;
 $a_{33} = k_{32} + k_{33}$.

Кроме того, при дальнейших расчетах нам понадобится два комплекса, получаемых из соотношений (1.24) [11]:

$$\beta = \frac{a_{11}}{\tilde{j}_1} \cdot \tilde{n}_1; \quad \frac{\tilde{n}_3}{\tilde{n}_1} = \frac{\tilde{j}_3}{\tilde{j}_1} \cdot \frac{a_{11}}{a_{33}} + \frac{\tilde{j}_2}{\tilde{j}_1} \cdot \frac{a_{32}a_{11}}{a_{22}a_{33}}.\tag{1.25}$$

Сформулированная задача (1.22) и полученные решения (1.24) [11], по-видимому, являются наиболее общими при рассмотрении конденсации на поверхности покрытия из потока металла и молекул газа как в условиях ионной бомбардировки, так и без нее. В зависимости от конкретизации величин поставленная задача может описывать следующие процессы [11]:

1. Получение нанопорошков из нитридов любых металлов как в условиях плазмохимического синтеза, так и чисто высокотемпературного процесса.

2. Получение нанопорошков из оксидов любых металлов как в условиях плазмохимического синтеза, так и чисто высокотемпературного процесса.

3. Получение нанопорошков карбидов любых металлов как в условиях плазмохимического синтеза, так и чисто высокотемпературного процесса. В этом случае необходимо положить все $k_{2i}=0$, $j_2=0$, $n_2=0$.

4. Получение нанопорошков из любых бинарных металлов как в условиях плазмохимического синтеза, так и без него. В этом случае необходимо выполнить условия п. 3.

5. Получение нанопорошков из чистых металлов с оценкой влияния остаточной атмосферы на чистоту наноматериалов.

6. Получение нанопорошков из чистых металлов в атмосфере аргона с оценкой влияния остаточной атмосферы на чистоту наноматериалов. В этом случае j_3 соответствует потоку аргона, а величины $\alpha_{T,3}(k_{23} + \alpha k'_{22})$ и $k_{32} + k_{33}$ надо положить равными нулю.

Необходимо отметить, что сформулированная задача (1.22) и полученные решения (1.24) легко обобщаются на произвольные многокомпонентные системы, а также системы с учетом эффектов полисорбции (наличия адсорбционных состояний с различной энергией связи) адсорбированных частиц [11, 12].

1.3. Скорость роста и степень стехиометрии нанопорошков нитридов

Для определения скорости роста и степени стехиометрии нитридного покрытия необходимо найти в явном виде плотности потоков \tilde{j}_{14}^- и \tilde{j}_{34}^- , атомов титана и азота с учетом распыления и десорбции титана и азота из формирующейся кристаллической фазы.

При нахождении этих плотностей потоков для нитридов необходимо иметь в виду, что десорбция соединений, а тем более распыление в качестве первой стадий содержит диссоциацию соединения на поверхности [12, 13]. В зависимости от вида материалов соединения (точнее от соотношения между давлениями насыщенного пара компоненты в газовой фазе и давлением пара компоненты при диссоциации) диссоциация может быть газообразной (конгруэнтной) или конденсатной [13]. Диссоциация соединений типа TiN_x , ZrN_x и ряда других носит газообразный характер, т.е. если поверхность покидает атом Me, то поверхность покинет атом N (в соответствии со стехиометрией) и наоборот.

Рассмотрим образование покрытия из TiN_x . [1, 11, 12]. В связи с высокой энергией активации десорбции этого соединения его термической десорбцией из кристаллического состояния при $T < 1000$ К

можно пренебречь по сравнению с процессами распыления. При этом необходимо иметь в виду, что покидающий поверхность распыленный атом разрывает химическую связь в соединении TiN_x , т.е. приводит в данном случае к газообразной диссоциации соединения.

При этом доля мест поверхности нитридного покрытия $\beta = 1 - \tilde{n}_1 - 2\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3$, свободная от адсорбированных атомов титана, атомов и молекул азота, в соответствии с формулой химического соединения TiN_x в $0,5\beta$ случаях занята атомами титана в регулярных узлах кристаллической решетки [11], в $0,5x\beta$ случаях занята атомами азота также в регулярных узлах кристаллической решетки, а в $0,5(1-x)\beta$ случаях вакантна (вакансии в подрешетке азота). Поэтому распыленные атомы, покидающие поверхность, будут в $0,5\beta + 0,5(1-x)\beta$ случаях атомами титана, а в $0,5x\beta$ – атомами азота. Обозначая коэффициент распыления титановой компоненты в соединении нитрида через $\alpha_{P,1}$, а коэффициент распыления азотной компоненты в том же соединении через $\alpha_{P,3}$, получим, что если плотность потока распыленных атомов титана будет $0,5(\beta + (1-x)\beta) \alpha_{P,1} \alpha_i j_1$, то с учетом газообразной диссоциации поверхность также покинет $x0,5(\beta + (1-x)\beta) \alpha_{P,1} \alpha_i j_1$ атомов азота [10, 12].

Аналогично, если распыление поверхности приводит к тому, что поверхность покидает азот с плотностью $0,5x\beta \alpha_{P,3} \alpha_i j_1$, то из-за газообразной диссоциации нитрида поверхность покинет титан с плотностью потока атомов $0,5\beta \alpha_{P,3} \alpha_i j_1$ [11, 12].

Таким образом, процесс распыления будет приводить к тому, что конденсированную фазу будут покидать общие плотности потоков титана и азота, описываемые следующими выражениями [12]:

$$\begin{aligned} \tilde{j}_{14}^- &= 0,5(\beta + (1-x)\beta) \alpha_{P,1} \alpha_i \frac{j_1}{n_r} + 0,5\beta \alpha_{P,3} \alpha_i \frac{j_1}{n_r} = \\ &= 0,5 \left((1-x)\alpha_{P,1} + \alpha_{P,1} + \alpha_{P,3} \right) \beta \alpha_i \frac{j_1}{n_r} = \frac{\alpha_P \beta \alpha_i \tilde{j}_1}{\alpha_{T,1}}, \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$\tilde{j}_{34}^- = 0,5 \left((1-x)\alpha_{P,1} + \alpha_{P,1} + \alpha_{P,3} \right) x\beta \alpha_i \frac{j_1}{n_r} = \frac{\alpha_P x \beta \alpha_i \tilde{j}_1}{\alpha_{T,1}}. \quad (1.27)$$

В (1.26) и (1.27) выражение в скобках обозначено через

$$\alpha_P = \frac{1-x}{2} \alpha_{P,1} + \frac{\alpha_{P,1} + \alpha_{P,3}}{2} \quad (1.28)$$

и имеет ясный физический смысл измеряемого экспериментально усредненного коэффициента распыления соединения нитрида титана,

ускоренными атомами титана. Причем из (1.28) в явном виде видно влияние стехиометрии на процесс распыления. Кроме того, в (1.26) и (1.27) использовано, что $\tilde{j}_1 = \frac{\alpha_{T,1} j_1}{n_r}$ [11].

Следовательно, в результате проведения процесса нанесения покрытия в кристаллическую фазу будут поступать плотности потоков титана и азота (1.23) [12]:

$$\tilde{j}_{14} = k_{13} \tilde{n}_1 - \frac{\alpha_P \beta \alpha_i \tilde{j}_1}{\alpha_{T,1}}, \quad (1.29)$$

$$\tilde{j}_{34} = k_{33} \tilde{n}_3 - \frac{\alpha_P x \beta \alpha_i \tilde{j}_1}{\alpha_{T,1}}. \quad (1.30)$$

Отношение \tilde{j}_{34} к \tilde{j}_{14} должно определить степень стехиометрии соединения TiN_x . Однако здесь необходимо иметь в виду, что при параметрах напыления, обеспечивающих реализацию неравенства $x_1 < 0,6$ (где $x_1 = \tilde{j}_{34}/\tilde{j}_{14}$), покрытие в соответствии с диаграммой состояния системы титан-азот представляет собой не нитрид металла, а твердый раствор азота в титане. Формально в этом случае x_1 – не степень стехиометрии, а атомарная концентрация азота в титане. При параметрах напыления, обеспечивающих реализацию неравенства $x_1 > 1$, степень стехиометрии нитрида x будет определяться максимально достижимым значением степени стехиометрии для области гомогенности нитрида. Хотя в литературе [11, 12] иногда встречаются данные об обнаружении $x = 1,16$, тем не менее в соответствии с общепринятыми представлениями будем считать, что максимальное значение степени стехиометрии TiN_x соответствует значению $x = 1$. Следовательно, в случае $x_1 > 1$ степень стехиометрии необходимо полагать $x = 1$.

Физически ситуация $\tilde{j}_{34} > \tilde{j}_{14}$ характеризуется тем, что атомы азота из состояния адсорбции с энергией связи U_{32} переходят не только в состояние хемосорбции, достраивая кристаллическую решетку нитрида титана, а начинают занимать места, предназначенные для атомов титана в этом слое, или другие места адсорбции, замедляя скорость роста покрытия. При значительном превышении возможна, по видимому, и рекомбинация атомов азота в молекулы [10, 11]. Однако в связи с тем, что энергия связи атома азота, занявшего положение атома титана или другое место адсорбции, меньше энергии связи атома азота в своем стандартном положении, то за счет роста коэффициента распыления будет восстанавливаться стандартная кристалличе-

ская решетка нитрида. В целом в этом случае возникает достаточно сложная картина формирования покрытия.

С точки зрения технологии для обеспечения степени стехиометрии $x = 1$ [11] естественным является проведение процесса с не очень существенным превышением \tilde{J}_{34} над \tilde{J}_{14} . При этом в расчетные соотношения необходимо внести определенные изменения, которые будут обсуждены при выводе скорости роста покрытия.

Таким образом, степень стехиометрии получаемого покрытия TiN_x можно представить в виде [11]

$$x = \begin{cases} x_1, \text{при } 0,6 \leq y \leq 1 \\ 1, \text{при } y > 1 \end{cases}, \quad (1.31)$$

$$y = (\tilde{J}_{34})|_{x=1} / \tilde{J}_{14}. \quad (1.32)$$

Используя (1.29) и (1.30), в области $y \in [0,6;1]$ степень стехиометрии нитрида может иметь вид [11]

$$x = x_1 = \frac{k_{33}\tilde{n}_3}{k_{13}\tilde{n}_1} \quad (1.33)$$

или, используя (1.24),

$$x = x_1 = \frac{k_{33}a_{11}}{k_{13}a_{33}} \cdot \frac{\tilde{J}_3}{\tilde{J}_1} + \frac{k_{33}a_{11}a_{32}}{k_{13}a_{22}a_{33}} \cdot \frac{\tilde{J}_2}{\tilde{J}_1}. \quad (1.34)$$

Необходимо отметить, что степень стехиометрии в случае (1.34) не зависит от коэффициента распыления конденсированной фазы, а зависит только от коэффициентов распыления атомов и молекул в адсорбированном состоянии (см. далее выводы k_{ij} и a_{ij}). Очевидность данного результата вытекает из газообразной диссоциации нитрида титана. В случае конденсатной диссоциации, очевидно, величина x будет зависеть от коэффициента распыления кристаллической фазы.

Для нахождения скорости роста нитридной пленки используем уравнение баланса массы, соотношения (1.29), (1.30) и тот факт, что плотность $\rho_{\text{п}}$ покрытия TiN_x можно представить в виде [14]

$$\rho_{\text{п}} = \frac{n_0}{V_0} (m_1 + x m_2), \quad (1.35)$$

где $V_0 = a$ и n_0 – объем элементарной ячейки и число формальных единиц в ней (для TiN $n_0 = 4$).

Поэтому в области $y \in [0,6;1]$ скорость роста покрытия можно представить в виде [13, 14]

$$V = \frac{V_0 n_r}{n_0} \cdot \frac{m_1 \tilde{j}_{14} + m_2 \tilde{j}_{34}}{m_1 + x m_2} = a \tilde{j}_{14}, \quad (1.36)$$

где $a = \frac{V_0 n_r}{n_0}$ – постоянная кристаллической решетки.

Используя (1.32), (1.35) и (1.25), получим

$$V = a \left(k_{13} - a_{11} \frac{\alpha_P \alpha_i}{\alpha_{T,1}} \right) \tilde{n}_1. \quad (1.37)$$

при $y \in [0,6;1]$.

В области $y < 0,6$ формула (1.37) сохраняет формальную зависимость от технологических параметров, однако вместо a должна стоять величина $\frac{V_0 n_r}{n_0}$ с параметрами решетки α -Ti с твердым раствором азота [13].

В области $y > 1$, но несущественно превышающей 1, в расчетных формулах необходимо сделать формальную замену: a_{33} заменить на $a'_{33} = k_{32}$, j_3 заменить на $\tilde{j}'_3 = \tilde{j}_3 - \tilde{j}_{42}$, где $\tilde{j}_{42} = k_{13} \tilde{n}_1$.

$$V = a \left(k_{13} - a_{11} \frac{\alpha_P \alpha_i}{\alpha_{T,1}} \right) \left(1 + \frac{\tilde{n}_3 k_{33} - \tilde{n}_1 k_{13}}{a'_{33}} \right)^{-1} \tilde{n}_1, \quad (1.38)$$

при $y > 1$ или $\tilde{n}_3 k_{33} > \tilde{n}_1 k_{13}$.

Из сравнения (1.37) и (1.38) видно, что при $y = 1$ формулы совпадают. С ростом разности $\tilde{n}_3 k_{33} - \tilde{n}_1 k_{13}$ скорость роста покрытия убывает, причем при малых $a'_{33} = k_{32}$ (низкие температуры, малая скорость распыления) или большой разности это отличие значительное [14].

Также уменьшение V в (1.38) может определяться уменьшением k_{13} .

Однако хотелось бы отметить еще раз, что основные технологические режимы должны определяться условием $y \in [0,6;1]$, и только в случае $x=1$ естественным будет выбор режимов с небольшим превышением \tilde{j}_{34} над \tilde{j}_{14} , что должно позволить применять (1.38) [14].

Предварительный анализ (без конкретизации вида k_{ij}) соотношений (1.34) и (1.36) позволяет сделать некоторые вполне определенные выводы.

Преобразуя скорость роста покрытия (1.36) к виду [14]

$$V = a \left(\frac{k_{13}}{k_{12} + k_{13}} - \frac{\alpha_P \alpha_i}{\alpha_{T,1}} \right) \beta \tilde{j}_1, \quad (1.39)$$

получим, что скорость роста покрытия зависит от плотности падающего потока \tilde{j}_1 , степени заполнения поверхности β , относительной

скорости перехода адсорбированных атомов в активные центры роста покрытия $\frac{k_{13}}{k_{12}-k_{13}}$, коэффициентов распыления нитридной фазы α_P и адсорбированных атомов титана $\alpha_{P,1}$ (входит в k_{12}) и степени ионизации плазменного потока. Величина скорости роста покрытия может существенно лимитироваться высокой степенью заполнения поверхности адсорбированными молекулами газа β (ограничения в доступности мест адсорбции), скоростью встраивания адсорбированных атомов в активные центры роста покрытия k_{13} (ограничения в доступности активных центров роста покрытия), большой скоростью десорбции атомов из адсорбированного состояния k_{12} и высокой скоростью распыления нитридной фазы $\alpha_P \alpha_i$. [13, 14] При этом при определенном соотношении между параметрами $\frac{\alpha_P \alpha_i}{\alpha_{T,1}} \geq \frac{k_{13}}{k_{12}+k_{13}}$ возможна ситуация $V < 0$. Точка инверсии скорости $V = 0$ существенно зависит от поведения частиц металла в адсорбционном состоянии. В связи с тем, что $(\frac{k_{13}}{k_{12}+k_{13}}) < 1$, точка инверсии будет достигаться при меньших энергиях, чем в случае распыления поверхности ионами газа. При этом возможна ситуация, когда кристаллическая фаза основы может практически не распыляться, а будет распыляться только динамически образуемое покрытие. Такой псевдорежим ионной очистки может существенно ухудшать адгезионные свойства покрытия и приводить к ограничениям в наращивании покрытий.

Учет обнаруженного эффекта [14] снижения величины инверсии и возникновение режима псевдоочистки при обработке поверхностей ионами металлов является важнейшей предпосылкой для эффективного проведения ионного травления поверхности перед нанесением покрытия.

Степень стехиометрии соединения (1.34) определяется двумя слагаемыми [14]. Первое связано с приходом на поверхность атомарного азота, а второе – с подачей на поверхность молекулярного азота. В первом случае степень стехиометрии определяется константами k_{ij} с близкими по величине физическими параметрами, поэтому процесс может лимитироваться только сложностью создания потоков атомарного азота с плотностью $\tilde{j}_3 \sim \tilde{j}_1$. Как отмечалось ранее, такой атомарный азот в данной технологии может создаваться только специальным образом, однако его доля не может быть слишком высока в молекулярном потоке \tilde{j}_2 . Основным в данной технологии обычно явля-