

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

---

УДК 621.793.14:548.4

**А.И. Устинов<sup>1</sup>, Е.В. Фесюн<sup>1</sup>, Т.В. Мельниченко<sup>1</sup>,  
А.А. Некрасов<sup>2</sup>, С.М. Романенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины  
г. Киев, ул. Боженко, 11, Украина, 03150

<sup>2</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 36, Украина, 03142

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ НИКЕЛЯ НА ИХ ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

---

**Ключевые слова:** вакуумный конденсат, никель, субструктура, двойники, микротвердость, электронно-лучевое испарение, паровая фаза

*На примере некоторых ГЦК-металлов с низкой энергией дефектов упаковки показано, что снижение температуры вакуумного осаждения ниже  $0,4 T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления металла, приводит к существенному повышению прочностных свойств вакуумных конденсатов, связанному с формированием зерен с нанодвойниковой субструктурой. Для никеля также наблюдалось заметное увеличение микротвердости конденсатов при снижении температуры их осаждения. В настоящей работе исследовано влияние температуры подложки (в диапазоне температур 150–800 °С) на характеристики микро- и субструктуры вакуумных конденсатов никеля и проведено сопоставление этих характеристик с изменением их микротвердости. Показано, что повышение прочности вакуумных конденсатов при снижении температуры осаждения обусловлено формированием зерен с наноразмерными субзернами, границы которых являются эффективными барьерами для движения дислокаций.*

### Введение

Прочностные свойства вакуумных конденсатов при снижении температуры подложки повышаются, что связывают в первую очередь с уменьшением размера их зерен. Однако, по мнению ряда исследователей, на механические свойства вакуумных конденсатов может оказывать влияние и субструктура зерен [1]. При исследовании влияния температуры подложки на характеристики субструктуры вакуумных конденсатов ряда металлов отмечено, что по мере ее снижения плотность дефектов кристаллического строе-

© А.И. УСТИНОВ, Е.В. ФЕСЮН,  
Т.В. МЕЛЬНИЧЕНКО,  
А.А. НЕКРАСОВ,  
С.М. РОМАНЕНКО, 2010

ния (дислокаций, скопления вакансий, дефектов упаковки и границ двойников) возрастает (см., например, [2]).

Проведенные нами исследования влияния температуры подложки на микро- и субструктуру вакуумных конденсатов некоторых ГЦК-металлов с низкой энергией дефектов упаковки (Cu, сплав Ag-Cd [3–5]) показали, что при температурах подложки ниже  $0,4T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления металла, субструктура зерен становится полидоменной, т. е. формируется двойниковая субструктура. При дальнейшем снижении температуры подложки толщина двойниковых доменов уменьшается и может достигать наноразмерного масштаба. Следует отметить, что наблюдаемые изменения субструктуры при снижении температуры подложки сопровождаются монотонным уменьшением размера зерен до субмикронного масштаба.

Отмечено также, что в температурной области осаждения конденсатов, при которой наблюдается качественное изменение их субструктуры (около  $0,4T_{пл}$ ), кристаллографическая текстура вакуумных конденсатов ГЦК-металлов трансформируется с волокнистой текстуры  $\langle 100 \rangle$  (при  $T > 0,4T_{пл}$ ) на волокнистую текстуру  $\langle 111 \rangle$  (при  $T < 0,4T_{пл}$ ) [3, 5]. При росте зерен в направлении  $\langle 111 \rangle$  двойниковые границы по плоскости  $\{111\}$  могут образовываться вследствие нарушения укладки плотноупакованных атомных слоев на фронте роста кристаллов.

На основании этих данных можно предположить, что качественные изменения текстуры и субструктуры вакуумных конденсатов ГЦК-металлов с низкой энергией дефектов упаковки взаимосвязаны.

Переход от монодоменной к полидоменной субструктуре зерен вакуумных конденсатов меди вызывает резкое повышение их твердости. В конденсатах с нанодвойниковой субструктурой она в 3–5 раз больше, чем в конденсатах с монодоменной субструктурой зерен [3].

Сравнение характеристик нанодвойниковой субструктуры конденсатов ГЦК-металлов с различными энергиями дефектов упаковки показало, что энергия дефектов упаковки оказы-

вает влияние на формирование двойниковой субструктуры указанных образцов. Так, при одинаковых температурных условиях формирования конденсатов сплава Ag-Cd (энергия дефектов упаковки которого, по различным оценкам, составляет менее  $20 \text{ мДж/м}^2$ ) и меди (около  $50 \text{ мДж/м}^2$ ), плотность двойниковых границ в первом случае оказалась в четыре раза больше, чем в конденсатах меди. На этом основании можно предположить, что при повышении энергии дефектов упаковки вероятность возникновения двойников будет уменьшаться, а следовательно, резкого повышения прочностных свойств вакуумных конденсатов при снижении температуры их осаждения ожидать не придется.

Вместе с тем в ряде работ [6–10] было показано, что в случае вакуумных конденсатов никеля, энергия дефектов упаковки которого оценивается на уровне  $200 \text{ мДж/м}^2$ , при снижении температуры подложки твердость вакуумных конденсатов также резко возрастает (рис. 1) подобно тому, как это наблюдалось в случае ГЦК-металлов с низкой энергией дефектов упаковки, в которых формируется нанодвойниковая субструктура зерен. Для установления физической природы упрочнения вакуумных конденсатов

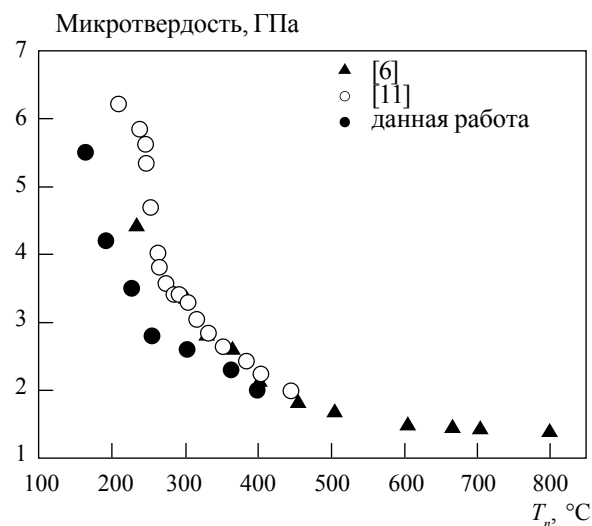


Рис. 1. Зависимость микротвердости вакуумных конденсатов никеля от температуры подложки по данным различных авторов [6, 11]

никеля при снижении температуры их осаждения в данной работе исследовано влияние температуры подложки на микро- и субструктуру конденсатов никеля в диапазоне температур 150–800 °С.

### Методика получения образцов и проведения исследований

Конденсаты никеля толщиной 60–100 мкм в виде фольг получали методом электронно-лучевого испарения слитков никеля в вакууме с последующей конденсацией паровой фазы на подложку, вдоль которой создавали градиент температуры в интервале от 150 до 800 °С. Скорость конденсации паровой фазы на различных участках подложки изменялась в диапазоне 1,4–2,8 мкм/мин. Чистота исходного материала составляла 99,42%, основными примесями при этом являлись Si (0,36%) и Al (0,22%). Для отделения конденсата от подложки на нее предварительно осаждали слой соли (NaCl или CaF<sub>2</sub>).

Микроструктуру конденсатов никеля изучали с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Поперечные шлифы исследовали на сканирующем электронном микроскопе «CamScan-4». Субструктуру конденсатов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа «Hitachi-800» при ускоряющем напряжении 150 кВ. Для этого использовали фольги, которые получали механической шлифовкой и полировкой с последующим ионным травлением.

Текстуру конденсатов определяли методом рентгеновской дифрактометрии с помощью авто-

матизированной текстурной приставки, установленной на рентгеновском дифрактомере ДРОН-4,0 в фильтрованном  $K_{\alpha}$ -излучении Со-анода путем построения фигур полюсной плотности.

Прочностные свойства (микротвердость) конденсатов определяли методом Виккерса на поперечных шлифах на оптическом микроскопе «Polyvar Met», оснащенный приставкой для измерения твердости, при нагрузке 10 г и времени нагружения 10 с. При выборе величины нагрузки исходили из того условия, что на размер отпечатка, который составлял 10 мкм, не оказывали влияния краевые эффекты, обусловленные конечным размером поперечного сечения вакуумных конденсатов. Такой выбор нагрузки позволял обеспечить точность измерения микротвердости не хуже  $\pm 10\%$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены характерные примеры микроструктур планарного сечения конденсатов никеля, сформированных при температурах подложки 150–800 °С. Видно, что при снижении температуры осаждения наблюдается уменьшение размера зерен. Так, при температуре подложки 750 °С средний размер зерен конденсатов составил около 10 мкм, а при температуре 200 °С – 380 нм. Зависимость среднего размера зерен от температуры подложки носит немонотонный характер (рис. 3). Условно ее можно разделить на три участка – при

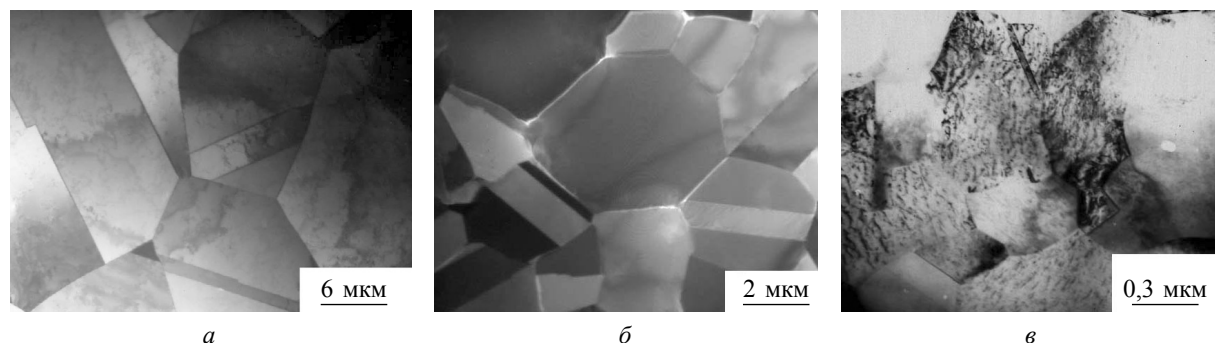


Рис. 2. Микроструктура (планарное сечение) конденсатов никеля, осажденных при температурах подложки 750 (а), 510 (б) и 200 °С (в)

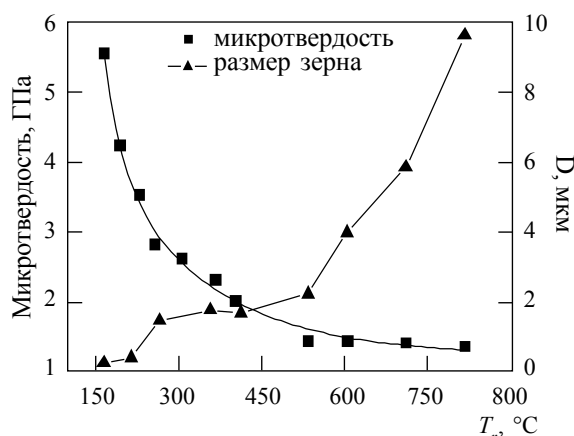


Рис. 3. Зависимость микротвердости и среднего размера зерен от температуры осаждения

высоких температурах (500–800 °C) это практически линейная зависимость, в интервале 300–500 °C размер зерен слабо зависит от температуры подложки, а при температурах подложки ниже 300 °C размер зерен резко уменьшается до субмикронного масштаба. Обращает на себя внимание то, что некоторые зерна разделены на домены прямолинейными границами (рис. 2). На микродифракционных картинах, снятых от таких зерен, наблюдаются две двойниково связанные системы отражений ГЦК-кристаллов (рис. 4). Микроструктурные

изображения, снятые в рефлексе одной из двойниковых компонент, показывают, что эти отражения относятся к доменам, расположенным в одном зерне, а их границы совпадают с плоскостью  $\{111\}$ . Из анализа микроструктуры вакуумных конденсатов, полученных при различных температурах, видно, что формирование двойниковой субструктуры в некоторых зернах не коррелирует с температурой осаждения: частота обнаружения зерен с двойниковой субструктурой не зависит от температуры осаждения, тогда как толщина двойниковых доменов уменьшается при уменьшении размера зерен.

Микроструктурные изображения конденсатов в поперечном сечении представлены на рис. 5. Видно, что во всем диапазоне температур осаждения конденсаты имеют столбчатую форму зерен, поперечный размер которых уменьшается при снижении температуры подложки. Уменьшение размера поперечного сечения столбчатых зерен сопровождается изменением их субструктуры. Для конденсатов, осажденных при высоких температурах подложки (500–800 °C), характерны крупные кристаллиты, доминирующим элементом субструктуры которых являются дислокации. При снижении температуры осаждения ниже 300 °C на поперечном сечении конденсатов наблюдаются вытянутые

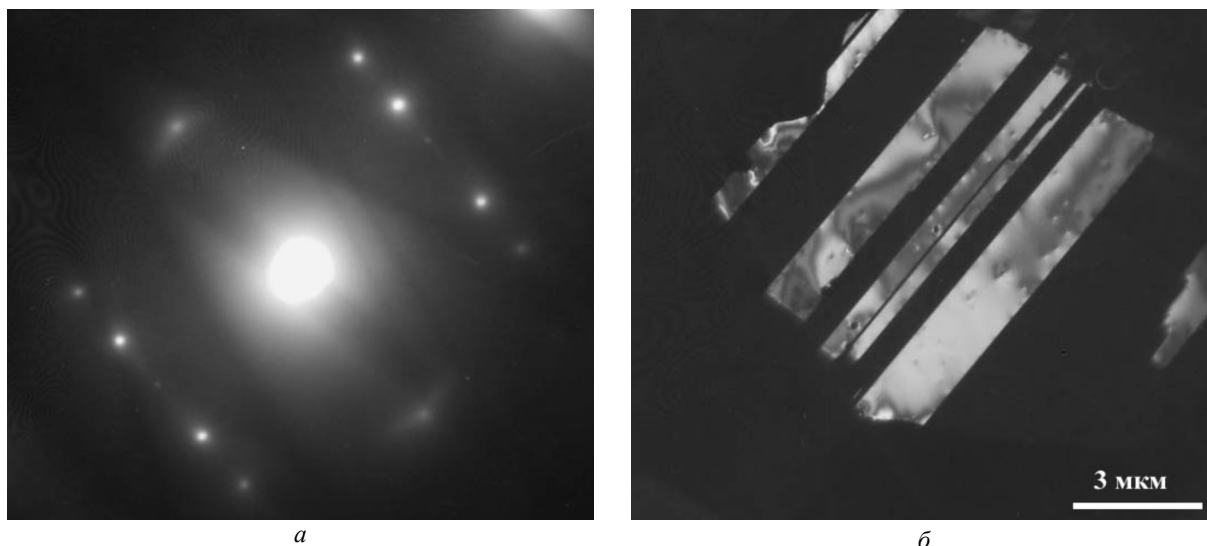


Рис. 4. Микродифракционная картина от зерна, разделенного на домены (а), и темнопольное изображение микроструктуры этого зерна (б)

зерна, проходящие по всей толщине вакуумного конденсата, а субструктура характеризуется наличием доменов, расположенных перпендикулярно к направлению роста столбчатых зерен. Дальнейшее снижение температуры осаждения приводит к формированию конденсатов с вытянутыми в направлении роста зернами, поперечное сечение которых имеет субмикронный масштаб. Кроме того, в структуре таких зерен можно видеть наноразмерные фрагменты, развернутые относительно друг друга на углы более  $5^\circ$ . Причем, как хорошо видно из микроструктуры конденсата, полученного при температуре подложки  $275^\circ\text{C}$  (рис. 5), границы фрагментов часто имеют плоский характер и располагаются перпендикулярно к направлению

роста зерен. Кроме такой субструктуры зерен, можно встретить и зерна с двойниковой субструктурой. Как видно из рис. 6, двойниковые границы в таких зернах ориентированы вдоль направления их роста или под небольшим углом к этому направлению.

При исследовании кристаллографической текстуры конденсатов никеля было обнаружено, что она также претерпевает изменение при снижении температуры подложки. На рис. 7 представлены полюсные фигуры распределения полюсных плотностей для кристаллографических плоскостей  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ , определенные в случае конденсатов никеля, которые получены при различных температурах подложки. Условно температурный интервал можно

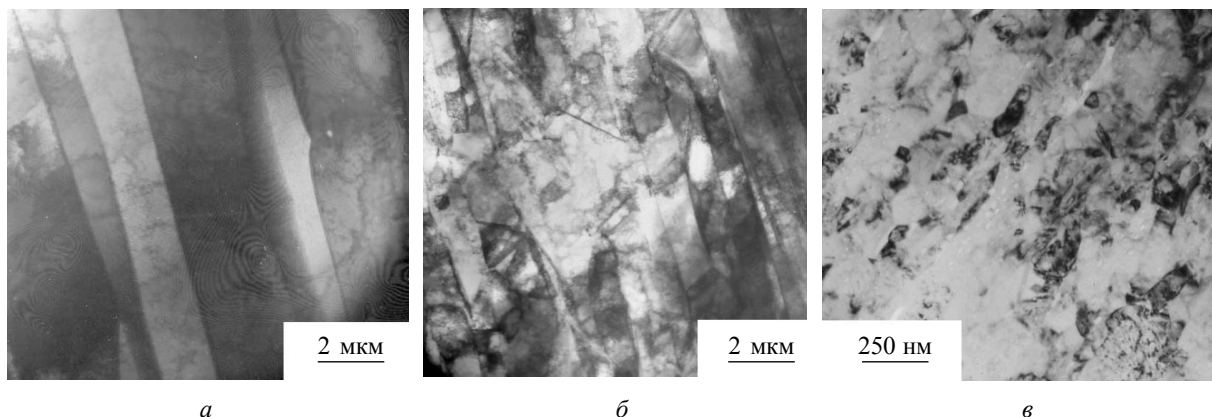


Рис. 5. Поперечная субструктура конденсатов никеля, осажденных при температурах подложки  $500^\circ\text{C}$  (а),  $275^\circ\text{C}$  (б) и  $200^\circ\text{C}$  (в)

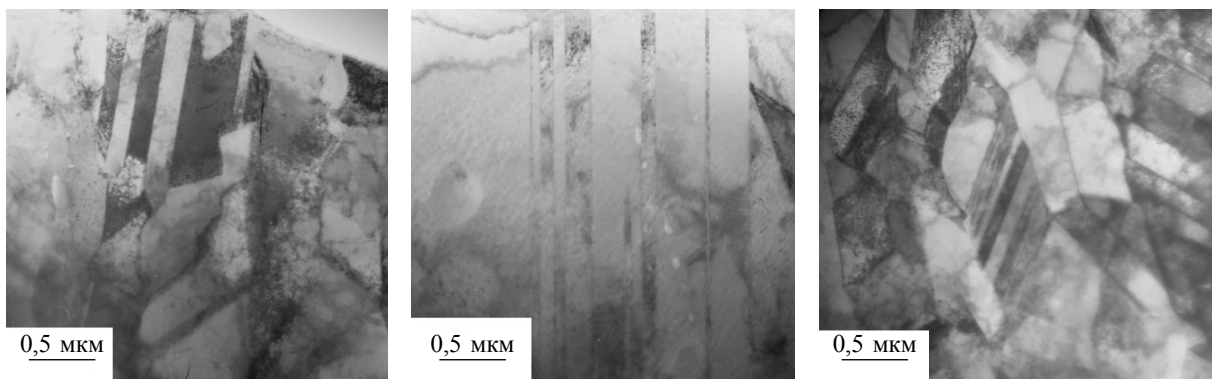


Рис. 6. Микроструктура поперечного сечения конденсата никеля, осажденного на подложку при температуре  $275^\circ\text{C}$

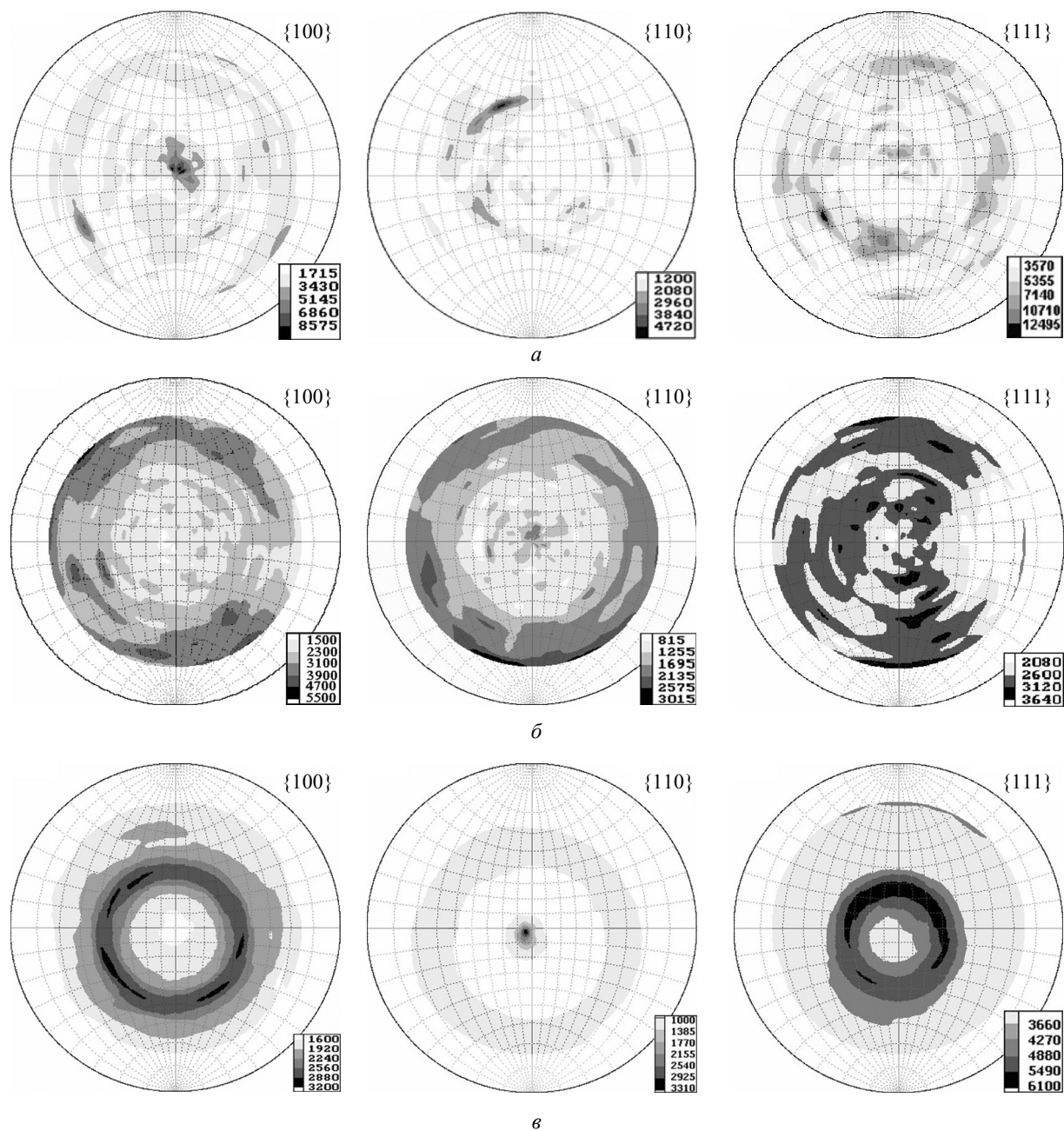


Рис. 7. Стереографические проекции полюсной плотности конденсатов никеля, осажденных при температуре 750 (*a*), 550 (*б*) и 200 °C (*в*)

разделить на три температурные области: первая область – от 800 до 600 °C, вторая – 600–350 °C и третья – ниже 350 °C. Видно, что для конденсатов, осажденных при высоких темпе-

ратурах (первая область), характерна аксиальная текстура  $\langle 100 \rangle$ . Об этом свидетельствуют максимум полюсной плотности {100}, расположенный в центре полюсной фигуры, и наличие

кольцевых максимумов полюсных плотностей  $\{110\}$  и  $\{111\}$ , которые расположены на угловом расстоянии от максимума полюсной плотности  $\{100\}$   $45^\circ$  и  $55^\circ$  соответственно. Для второй области максимумы полюсной плотности в центре полюсной фигуры наблюдаются для полюсов  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ , что говорит о вырождении аксиальной текстуры конденсатов  $\langle 100 \rangle$  и формировании трехкомпонентной аксиальной текстуры. В третьей области наблюдается острая аксиальная текстура  $\langle 110 \rangle$ . Это подтверждают наличие максимума полюсной плотности  $\{110\}$  в центре полюсной фигуры и кольцевое распределение полюсных плотностей для плоскостей  $\{100\}$  и  $\{111\}$  с максимумом на угловых расстояниях от полюса  $\{110\}$   $45^\circ$  и  $35^\circ$  соответственно.

Таким образом, из кристаллографического анализа следует, что при низких температурах наиболее вероятный рост столбчатых зерен происходит вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , в области температур  $500\text{--}650^\circ\text{C}$  наблюдается смешанная ориентация зерен вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , а при высоких температурах зерна ориентированы по направлению  $\langle 100 \rangle$ .

Сопоставляя зависимость микротвердости конденсатов от размера зерен в поперечном сечении в координатах Холла–Петча (Х–П), можно видеть (рис. 8), что эта зависимость описывается ломаной линией, состоящей из трех участков с различным наклоном. На этом основании можно предположить, что на механические свойства конденсатов существенное влияние оказывает не только размер зерен, но и характеристики их субструктуры.

Действительно, участок *I* на зависимости Х–П соответствует конденсатам, сформированным при высоких температурах подложки, для которых характерны кристаллиты с размером порядка  $2\text{--}10\ \mu\text{м}$  и дислокационной субструктурой.

К области *II* относятся конденсаты, в которых часть зерен имеет двойниковую субструктуру, а часть – дислокационную субструктуру. По сравнению с первым участком зависимости Х–П наклон на этом участке существенно больше. Увеличение наклона зависимости Х–П

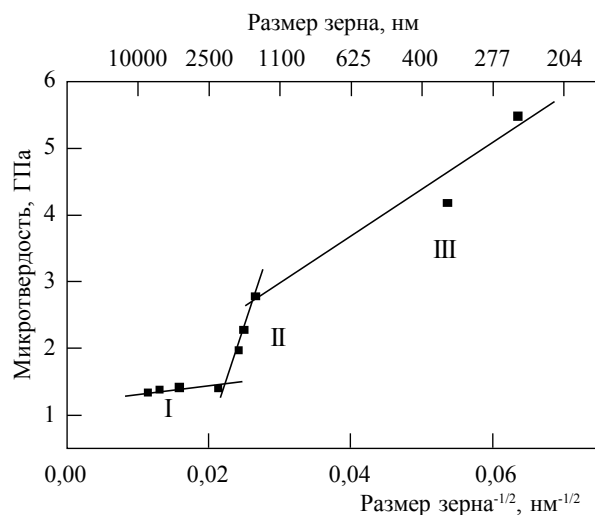


Рис. 8. Зависимость микротвердости от размера зерна в координатах Холла–Петча

может быть обусловлено не столько изменением размера зерен, сколько, как свидетельствуют данные электронной микроскопии, появлением зерен, которые разделены на домены двойниковыми границами, ориентированными перпендикулярно к направлению роста столбчатых зерен. Появление таких границ в структуре зерна возможно при условии, что они растут по направлению  $\langle 111 \rangle$ , что согласуется с появлением в микроструктуре таких конденсатов компоненты аксиальной текстуры  $\langle 111 \rangle$ .

Область *III* на зависимости Х–П коррелирует с исчезновением компоненты аксиальной текстуры  $\langle 111 \rangle$  и установлением в конденсатах однокомпонентной текстуры типа  $\langle 110 \rangle$ . Поскольку при росте зерен с такой ориентацией формирование двойниковых границ как результат возникновения ошибок в укладке атомных слоев на фронте растущего кристалла затруднено [12], субструктура субмикронных зерен характеризуется наноразмерными фрагментами. Величина наклона на этом участке занимает промежуточное значение между первым и вторым участком на зависимости Х–П.

Влияние субструктуры на прочностные свойства вакуумных конденсатов никеля позволяет предположить, что границы между характерными элементами субструктуры (двойниковыми

доменами и субзернами) являются эффективным препятствием для перемещения дислокаций, поэтому их размеры должны быть учтены при рассмотрении соотношения Х–П. На рис. 9 представлена такая зависимость, построенная исходя из размеров характерных элементов субструктуры конденсатов никеля – зерен в случае их дислокационной субструктуры; двойниковых доменов в случае двойниковой субструктуры зерен; субзерен при разделении зерен малоугловыми границами. Видно, что в этом случае соотношение Х–П удовлетворительно выполняется: вакуумные конденсаты никеля, полученные при различных температурах осаждения, описываются одной прямой.

Из представленных результатов видно, что характеристики микро- и субструктуры вакуумных конденсатов никеля претерпевают изменения при снижении температуры их осаждения. Однако эти изменения имеют качественные отличия по сравнению с вакуумными конденсатами на основе ГЦК-металлов с низкой энергией дефектов упаковки; это обусловлено в первую очередь тем, что при низких тем-

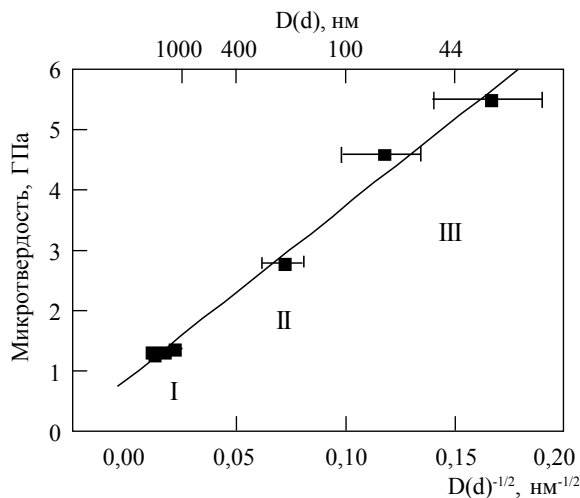


Рис. 9. Зависимость микротвердости вакуумных конденсатов никеля от размера характерных элементов микроstructures (зерен с дислокационной субструктурой –  $D$ ) и субструктуры (двойниковых доменов и субзерен (фрагментов), отделенных друг от друга малоугловыми границами –  $d$ ) в координатах Холла–Петча

пературах осаждения кристаллиты никеля ориентируются вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . В этом случае атомные плоскости  $\{111\}$  ориентированы относительно направления роста кристаллита таким образом, что они либо совпадают с ним, либо расположены под углом в  $35^\circ$ . Такое направление роста кристаллитов затрудняет образование двойников вследствие возникновения ошибок укладки атомов на фронте растущего из паровой фазы кристалла, как это имеет место при осаждении паровой фазы некоторых ГЦК-металлов (Cu и сплава Ag–Cd), в которых рост кристаллитов происходит по направлению  $\langle 111 \rangle$ . По этой причине субструктура конденсатов никеля, осажденных при низкой температуре подложки, определяется главным образом наноразмерными фрагментами, разделенными малоугловыми границами. Высокое значение микротвердости для таких конденсатов позволяет предположить, что малоугловые границы наноразмерных фрагментов так же, как и двойниковые границы, являются эффективными барьерами для дислокаций. Это косвенно подтверждает выполнение соотношения Холла–Петча, построенного в координатах микротвердость – размер элемента микроstructures, свойственного данному вакуумному конденсату.

## Выводы

1. Микроstructure вакуумных конденсатов никеля претерпевает качественные изменения при снижении температуры подложки от  $800$  до  $150^\circ\text{C}$  в такой последовательности: столбчатая структура конденсатов, формирующаяся при повышенных температурах, сменяется микроstructure, для которой характерны вытянутые зерна с поперечным размером порядка  $100$ – $150$  нм, фрагментированные на домены размером  $30$ – $50$  нм при пониженных температурах подложки. Отмеченные изменения характеристик микро- и субструктуры вакуумных конденсатов никеля сопровождаются изменением текстуры с аксиальной типа  $\langle 100 \rangle$  при повышенных температурах на аксиальную типа  $\langle 110 \rangle$  при пониженных температурах осаждения.

2. Вакуумные конденсаты с наноразмерными субзернами, разделенными малоугловыми



границами, характеризуются высоким уровнем прочности, которая в 3–4 раза выше, чем у вакуумных конденсатов с крупными зернами, не содержащих субзеренных границ. На этом основании допускается, что такие субзеренные границы являются эффективными барьерами для движения дислокаций. Учет размеров характерных элементов субструктуры в соотношении Холла–Петча дает возможность удовлетворительно описать с его помощью изменение твердости.

3. Формирование двойниковой субструктуры отдельных зерен, в которых плоскость двойникования параллельна направлению  $\langle 110 \rangle$ , может быть обусловлено сращиванием соседних зародышей по плоскости двойникования и их последующим совместным ростом.

На прикладі деяких ГЦК-металів із низькою енергією дефектів упаковки показано, що зниження температури вакуумного осадження нижче від  $0,4T_m$ , де  $T_m$  – температура плавлення металу, призводить до суттєвого підвищення міцнісних властивостей вакуумних конденсатів, пов'язаного з формуванням зерен із нанодвійниковою субструктурою. Для нікелю також спостерігалось помітне збільшення мікротвердості конденсатів при зниженні температури осадження їх. У цій роботі досліджено вплив температури підкладки (в діапазоні температур 150–800 °C) на характеристики мікро- та субструктури вакуумних конденсатів нікелю й проведено зіставлення цих характеристик зі змінами їхньої мікротвердості. Показано, що підвищення міцності вакуумних конденсатів при зниженні температури осадження обумовлено формуванням зерен із нанорозмірними елементами субструктури, межі яких є ефективними бар'єрами для руху дислокацій.

**Ключові слова:** вакуумний конденсат, нікель, субструктура, двійники, мікротвердість, електронно-променево випаровування, парова фаза

It was shown that a decreasing of the temperature deposition below  $0,4T_m$  where  $T_m$  – is the metal melting temperature, results in an essential increasing of the strength properties of the condensates for some fcc metals. Such changes of the strength properties are determined by the nanotwinned structure of the condensates. In case of the nickel condensates a considerable rising of the condensate microhardness at decreasing of the substrate temperature is also observed. Influence of the substrate temperature (in the range of 150–800 °C) on the micro- and substructure of the nickel vacuum

condensates is investigated in this work. Comparison between microstructure and microhardness is given. It is shown that an increasing the strength properties of the condensates at a decreasing of the substrate temperature are caused by the nanoscale grain boundaries which are effective barriers for moving dislocations.

**Key words:** vacuum condensate, nickel, substructure, twins, microhardness, electron-beam deposition, vapor phase

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм формирования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 319 с.
2. Pashley D.W. The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin surface films // Adv. Phys. – 1965. – **14**. – P. 327–416.
3. Влияние температуры подложки на микро- и субструктуру конденсатов меди, осажденных из паровой фазы / А.И. Устинов, Е.В. Фесюн, Т.В. Мельниченко, С.М. Романенко // Современная электрометаллургия. – 2007. – № 4. – С. 19–26.
4. Ustinov A.I., Skorodzievski V.S., Fesiun E.V. Damping capacity of nanotwinned copper // Acta Mater. – 2008. – **56**. – P. 3770–3776.
5. Ustinov A.I., Fesiun O.V. Substrate temperature effect on the substructure of Ag-Cd alloy condensates // Surf. Coat. Technol. – 2010. – **204**. – P. 1774–1778.
6. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и материаловедение. – 1969. – **28**, № 4. – С. 653–660.
7. Thornton J.A. High rate thick film growth // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1977. – **7**. – P. 239–260.
8. Thompson A.A.W. Yielding in nickel as a function of grain or cell size // Acta Metall. – 1975. – **23**, N 11. – P. 1337–1342.
9. Spingarn J.R., Jacobson B.E., Nix W.D. High ductility in physically vapor-deposited nickel // Thin Solid Films. – 1977. – **45**. – P. 507–515.
10. Молодкина Т.А., Мовчан Б.А. Исследование субструктуры толстых конденсатов чистого никеля // Проблемы спецэлектрометаллургии. – 1983. – **19**. – С. 44–47.
11. Палатник Л.С., Ильинский А.И., Равлик А.Г. О прочности пленок никеля и железа, полученных конденсацией в вакууме // Физика металлов и материаловедение. – 1965. – **19**, № 1–2. – С. 310–311.
12. Zhou X.W., Wadley N.G. Twin formation during the atomic deposition of copper // Acta Mater. – 1999. – **47**, N 3. – P. 1063–1078.