

УДК 538.9

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ С РОСТОМ ТОЛЩИНЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Е.К. Белоногов

Воронежский государственный технический университет
394006 Воронеж, Московский пр., д. 14
Тел.: +7(4732) 467633, e-mail: ekbelonogov@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 10.03.15 Заключение совета экспертов: 14.03.15 Принято к публикации: 18.03.15

Проанализированы эффекты ионно-плазменного нанесения пленочных покрытий (микро- и нанокристаллические композиционные гетероструктуры) с градиентным характером морфологии, фазового и элементного состава, субструктуры и ориентации. Обсуждается перечень подходов к формированию градиентных структур у свободной поверхности для модификации или получения новых свойств материала. Показано, что компоненты плазмы, выступая ассистентами конденсации материала, инициируют механизмы формирования дискретных и компактных, пористых и плотных, изотропных и морфо-анизотропных, аморфных и кристаллических конденсатов. Установлены закономерные связи условий нанесения, морфологических параметров и свойств ионно-плазменного конденсата.

Ключевые слова: пленочные покрытия, градиент, структура, ориентация, рельеф, морфология поверхности, фазовый состав, магнетронное распыление, электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов.

EVOLUTION OF THE STRUCTURE WITH INCREASING THICKNESS CONDENSED FILMS OF INORGANIC MATERIALS

E.K. Belonogov

Voronezh State Technical University
14 Moskow ave., Voronezh, 394006, Russia
Tel.: +7(4732) 467633, e-mail: ekbelonogov@mail.ru

Referred: 10.03.15 Expertise: 14.03.15 Accepted: 18.03.15

The analysis of the effects of ion-plasma film coating (micro- and nanocrystalline composite heterostructures) with a gradient character morphology, phase and elemental composition, substructure and orientation. Discusses approaches to the formation of gradient structures at the free surface modification or new material properties. It is shown that plasma component – assistants condensation of material, initiate mechanisms of formation of discrete and compact, porous and dense, isotropic and anisotropic morphological, amorphous and crystalline condensates. The relation between the synthesis conditions, morphological parameters and properties of ion-plasma condensate (IPC).

Keywords: film coatings, gradient, structure, orientation, surface morphology, phase composition, magnetron sputtering, electron microscopy, diffraction of fast electrons.



*Евгений
Константинович
Белоногов*

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, ВГТУ – профессор кафедры физики; ВГУ – профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем; доцент кафедры физики твердого тела.

Руководство научными проектами РФФИ 08-08-99071-р_офи «Разработка физико-химических основ создания тонкопленочных солнечных элементов на основе теллурида кадмия» 2008-2009; 2009-2012 гг., «Разработка научно-технических принципов создания наноструктурных сенсоров магнитного поля на основе треков быстрых тяжелых ионов для применения в изделиях ракетно-космической техники» программы Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» («Нанотехнология-СГ») на 2009-2012 гг.

Область научных интересов: материаловедение, поверхность, ионно-плазменные конденсаты, нанокристаллические и нанопористые пленочные гетероструктуры; ионно-плазменные конденсаты с высокой открытой пористостью свободной поверхности; селективные мембраны глубокой очистки водорода; тонкопленочные фотоэлектрические преобразователи; синтез пленочных покрытий титана из гидроксипатита для биоимплантатов.

Публикации: 57. Индекс Хирша 6.

E.K. Belonogov

Author information: Voronezh State Technical University – Professor of chair of Physics; Voronezh State University – Professor of chair of materials science and industry nanosystems; Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor in the Department of Physics of Solids.

Management of scientific projects RFBR 08-08-99071-r_ofi “Development of physical and chemical bases of creation of thin-film solar cells based on cadmium telluride” 2008-2009; 2009-2012. “Development of scientific and technical principles of creation of nanostructured magnetic field sensors based on the tracks of fast heavy ions for use in rocket and space technology” Union State program “Development of nanotechnology create materials, devices and systems for space applications and their adaptation to other industries and mass production” (“Nanotechnology-SG”) for 2009-2012.

Main research interests: materials, surface, ion-plasma condensates, nanocrystalline and nanoporous film heterostructures; ion-plasma condensates with a high open porosity free surface; selective membranes of deep purification of hydrogen; thin-film photovoltaic cells; synthesis of titanium film coatings of hydroxyapatite for bio-implants.

Publications: 57. Hirsch index 6.

Введение

Дизайн низкоразмерных материалов и структур предполагает разработку прецизионных методов воздействия параметрами процесса синтеза на структуру (инженерия дефектов субструктуры) и фундаментальных физико-технологических основ создания компактной или дискретной архитектуры с морфологическими наноразмерными неоднородностями (индустрия наносистем). Успехи современного материаловедения достигнуты на фоне тенденции уменьшения размеров изделий и элементов структуры. Фундамент успеха – размерный эффект, делающий свойства низкоразмерных структур отличными от свойств объемных материалов.

В перспективных проектах материаловедения (нано-, микро-, оптоэлектроника) ведущая роль принадлежит двумерным (гетероструктуры, мультислои, сверхрешетки), одно- и нульмерным объектам (квантовые нити и точки). Недостаток информации о закономерностях синтеза в зависимости от толщины конденсата сдерживает реализацию идей, требующих сложной архитектуры многокомпонентных слоев.

Актуальность исследования субструктуры пленочных покрытий при ионно-плазменном воздействии обусловлена потребностями фундаментальной науки и перспективой создания материалов с принципиально новыми свойствами.

Цель работы – установление закономерностей ионно-плазменного воздействия на структуру пленочных покрытий. Работа ориентирована на изучение эффектов формирования градиентных микро- и наноструктур.

Теоретический анализ

Процессы, assisting распылению и конденсации материалов

В обзоре [1] представлены технологические варианты синтеза кластеров, порошков и пористых покрытий различных материалов. Образование кластеров материала в магнетронной плазме зависит от концентрации атомов в объеме рабочего газа, давления рабочего газа и степени пересыщения конденса-

руемого потока у подложки, т.е. вероятность образования кластера возрастает с удельной мощностью разряда на магнетроне. Геометрия расположения распыляемого материала и подложки, температура осаждения позволяют получать дискретные и компактные кластерные структуры. Снижение концентрации атомов в плазме вызывает уменьшение размера кластера. Конденсация повышает температуру подложки, что увеличивает концентрацию атомов в плазме непосредственно у подложки за счет реиспаренных атомов. Концентрационные градиенты реализуют положительную и отрицательную обратную связь в системе плазма – поверхность конденсата.

При поступлении на подложку атомарного потока могут быть реализованы три механизма формирования конденсата: постоянная скорость возникновения зародышей новой фазы; разрастание и объединение зародышей; повторное зародышеобразование. Кинетика зародышеобразования и структурообразования следует уравнениям Колмогорова – Аврамы. Аналитические решения получены только для простейших систем. При компьютерном моделировании используют алгоритмы движения межфазной границы, метод Монте-Карло, метод клеточного автомата. В отношении многокомпонентных ионно-плазменных конденсатов (ИПК) применение уравнений возможно при условии стационарного пересыщения и неизменного механизма зародышеобразования.

При ионно-плазменных методах нанесения конденсированных слоев протекают физико-технологические процессы, характеризующиеся неравновесными и анизотропными термодинамическими параметрами. С учетом структурной чувствительности и изменения поверхностной энергии (эффект Ребиндера) это приводит к образованию градиентных слоев, физико-химические свойства которых изменяются с толщиной, как в пленочных конденсатах, так и у свободной поверхности массивных материалов, взаимодействующих с плазмой. Поэтому ИПК, особенно многокомпонентных неорганических материалов, пространственно неоднородны – имеют зависимость структуры (суб-, мезо-, инфраструктуры), фазового, химического и элементного состава от толщины слоя.



Процесс распыления атомов с поверхности твердого тела ионами низкотемпературной плазмы или ионным пучком [2] в зависимости от условий разряда создает пространственное распределение распыленных и (или) испаренных атомов в плазме. В зависимости от давления рабочего газа и энергетических параметров распыления движение атомов по направлению к подложке осуществляется диффузионным путем (и) или по баллистическому механизму. При конденсации стационарного диффузионного потока в плоскости подложки реализуются изотропные условия роста конденсата, но направление потока будет выделенным. При баллистическом поступлении атомов, характеризующихся угловыми и энергетическими спектрами, анизотропные условия предопределяют пространственную неоднородность формирования конденсата. При высоком давлении преобладает объемная конденсация (кластерообразование), при низком – конденсация происходит по механизму ПК (пар-кристалл) или ПЖК (пар-жидкость-кристалл), т.е. равновесный процесс роста слоя конденсата.

Отношение эффективных коэффициентов распыления компонентов мишени в стационарном режиме равно отношению их концентраций, что возможно в условиях обогащения приповерхностного слоя мишени компонентом с наименьшим значением селективного коэффициента распыления. Стационарный режим распыления двухкомпонентного материала наступает при условии возрастания и убывания у поверхности мишени концентрации трудно- и легко-распыляемого компонентов соответственно. Это приведет к изменению концентрационного профиля компонентов по толщине приповерхностного слоя распыляемой мишени. В конденсате, синтезированном в нестационарных условиях ионно-плазменного распыления, концентрация легко-распыляемого компонента будет превышать соответствующее значение в исходной мишени. С толщиной наращиваемого слоя элементный состав ИПК и мишени выравнивается. Для Pd-Cu и Cu-Ni показано изменение концентрационного профиля элементов в приповерхностных слоях распыляемой мишени с увеличением энергии бомбардирующих ионов. Элементный состав мишени зависит от энергии бомбардирующих ионов, а толщина ИПК с градиентом концентрации элементов определяется режимом магнетронного распыления (МР).

Физико-химические подходы к технологии синтеза нанокристаллических пленок

Разработка подходов и выбор термодинамических условий нанесения тонких пленок идет более полувека. Опираясь на классические работы Зельдовича, а позднее Уолтона, Родина, Вебера, Фольмера, Франка, Мерве, Странского и Крастанова, исследователи [3-11] установили закономерности конденсации и роста новой фазы. Морфологическую эволюцию крупных зародышей описывают уравнением Фоккера – Планка [12]. Окончательная морфология

дискретного или компактного конденсата определяется кинетикой заполнения поверхности конденсации новой фазой. Все авторы стохастических, баллистических и кластерных моделей приходят к необходимости учета нелинейной обратной связи между пересыщением и параметрами рельефа конденсата. На подложке проявляются нелинейные эффекты самоорганизации, которая становится возможной из-за сильной обратной связи в системе пар-конденсат-подложка; при естественном старении протекают эволюционные процессы.

В плазме дугового и МР синтезированы аморфные и нанокристаллические слои высокой твердости (до 20 ГПа). Релаксация границ раздела в нанокристаллических металлах и сплавах происходит самопроизвольно [13]. Пластичность керамики повышается с появлением аморфной фазы и высокоугловых границ зерен.

Аномальное поведение ИПК при диффузии: коэффициент диффузии водорода для нанокристаллического Pd много меньше по сравнению с поликристаллом. Градиентный характер воздействия формирует анизотропные морфологические параметры структуры. Эволюция структуры пленок при гидрировании формирует анизотропные выделения, интенсивность процесса определяется структурными параметрами: средним размером кристаллита; объемной долей границ.

Для наноструктурных конденсатов характерны высокие значения твердости и хрупкости. Закономерен вопрос: возможно ли повышение прочности без увеличения хрупкости? Поскольку в наноматериалах источником дислокаций могут служить границы зерен, а в объеме нанокристаллита источников дислокаций нет – ответ нетривиален. Соотношения Холла-Петча определяют зависимость от размера зерна (L) предела текучести и твердости, которые с увеличением дисперсности зеренной структуры возрастают как $L^{-1/2}$.

Один из способов достижения высоких значений твердости (H) и модуля упругости (E) – создание нанокристаллических покрытий методом МР; многокомпонентные наноструктурные пленки обладают столбчатой структурой, высокой твердостью и упругим восстановлением до 90%.

Микроструктура конденсата описывается моделью структурных зон [14], согласно которой в условиях низкой подвижности адсорбированных атомов возникает анизотропная структура, которая предопределена градиентом упругих напряжений к свободной поверхности покрытия. Решение проблемы синтеза высокопрочного и нехрупкого материала следует искать в следующих архитектурах: мульти-слоенные покрытия (толщина одного слоя до 100 нм); ионно-плазменная конденсация многокомпонентных гетеросистем; градиентные структуры из нескольких слоев (аморфно-нанокристаллических, субмикроструктурных изотропных и поликристаллических с анизотропными включениями упрочняющей фазы).



Синтез ИПК (катодное распыление, ионный пучок, дуговой разряд, плазмотрон) проходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, что приводит к формированию неравновесных (метастабильных) структур, которые эволюционируют уже в процессе и после окончания роста слоя. В дуговом разряде, где плазма разрушает химические связи за исключением самых прочных, возникают условия формирования разнообразных структурных модификаций (фуллеренов, нанотрубок и др.).

Результаты и их обсуждение

Инженерия субструктуры ИПК

Технология создания высокой удельной поверхности конденсатов за счет открытой микропористости давно развивается и применяется для модификации поверхности катодных фольг электролитических

конденсаторов. Нанесенные МР гетероструктуры ИПК Al-Ti-TiN_x [15] показали удельные значения емкости $3 \cdot 10^3$ мкФ·см⁻². Сущность изобретения [16] заключается в том, что в состав покрытия входит углерод в виде наночастиц (фуллеренов и нанотрубок). Наноконпозиционное покрытие с высокой открытой пористостью системы AlO_x-C нанесено на фольгу Al методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР). Развитая поверхность проводящей фазы содержит углеродные наноструктурные модификации графита (нанотрубки и наноленты) в пористой матрице AlO_x. Присутствие в конденсируемом потоке атомов углерода и стохастический механизм роста AlO_x обеспечивают открытую пористость. Аналогично, при МР (на постоянном токе) распылении мишени графита достигается высокая пористость покрытия (рис. 1) [17].

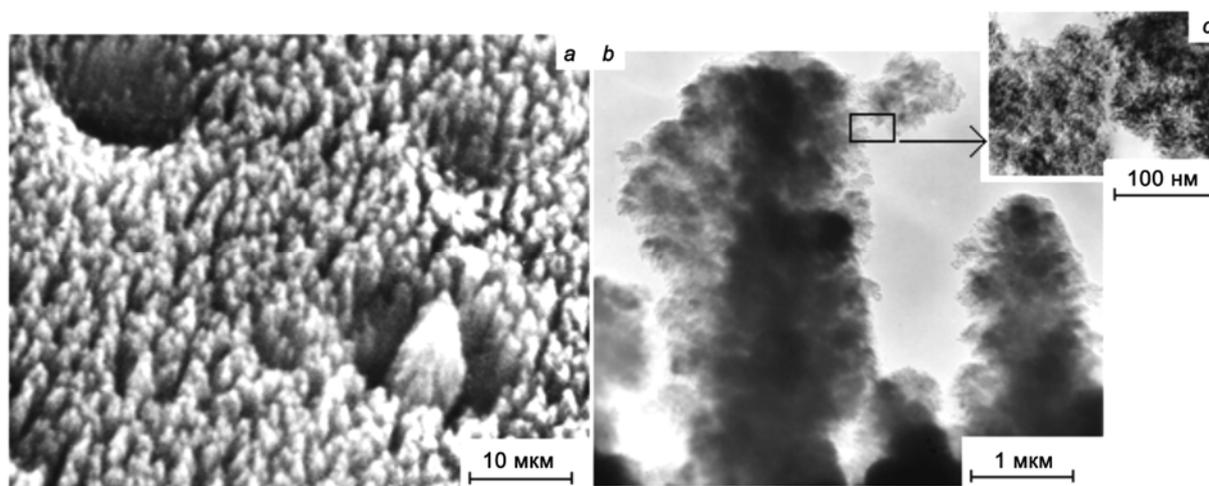


Рис. 1. РЭМ (a) и ПЭМ изображения профиля поверхности (b, c) ионно-плазменного конденсата углерода
Fig. 1. SEM (a) and TEM profile image surface (b, c) ion-plasma condensation (IPC) of carbon

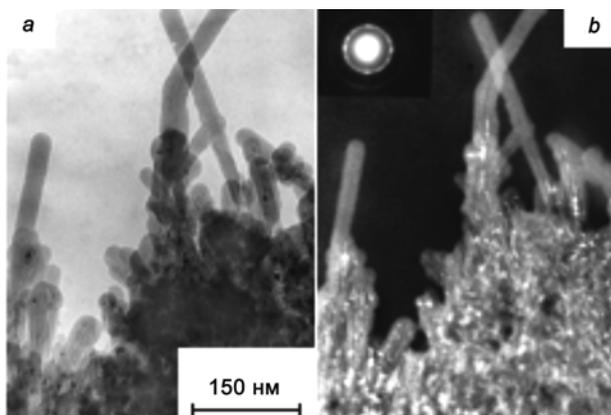


Рис. 2. Светлопольное (a) и темнопольное (b) ПЭМ изображения ИПК углерода
Fig. 2. Light field (a) and dark-field (b) TEM image IPC of carbon

Роли кристаллической и аморфной фазы выполняют, соответственно, нанокристаллы (рис. 2) графита и аморфный углерод. Увеличение эффективной поверхности и открытой пористости ИПК происходит за счет формирования дискретных кристаллических наноструктур графита в компактной аморфной матрице углерода.

Стохастический рост морфо-анизотропных и фрактальных структур (рис. 1, b, c) создает градиент пересыщения у ростовой поверхности, способствует формированию градиента пористости конденсата; реализуется положительная обратная связь пересыщения с рельефом конденсата.

Градиенты структуры и фазового состава имеют место и в объеме ионно-плазменного покрытия, на рис. 3 представлены электронограммы, полученные в режиме дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и ПЭМ изображения структуры ИПК углерода (после

утонения ~4 мкм слоя до толщины, прозрачной для пучка электронов) у свободной поверхности и у границы с подложкой. У свободной поверхности реализована двухфазная структура – дискретные нанокристаллиты графита распределены в аморфной матрице углерода (рис. 3, *a, c*), а у межфазной границы с подложкой – только аморфная фаза (рис. 3, *b, d*).

Образование кристаллитов графита возможно лишь при увеличении эффективной температуры слоя за счет бомбардировки поверхности электронами плазмы и уменьшении теплопроводности с ростом толщины конденсата. Фактором неоднородности условий роста выступает градиент температуры, который вызывает формирование градиентов структуры и фазового состава [16-19].

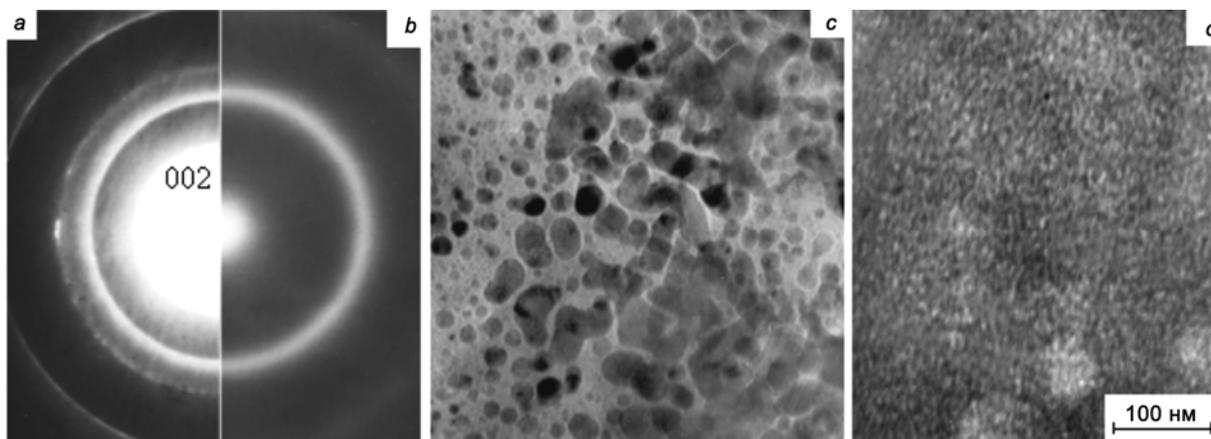


Рис. 3. Электронограммы (*a, b*) и ПЭМ изображения (*c, d*) слоев ИПК углерода у свободной поверхности (*a, c*) и у межфазной границы с подложкой (*b, d*)
 Fig. 3. The diffraction pattern of fast electrons (*a, b*) and TEM images (*c, d*) IPC carbon layers have free surfaces (*a, c*) and the interface with the substrate (*b, d*)

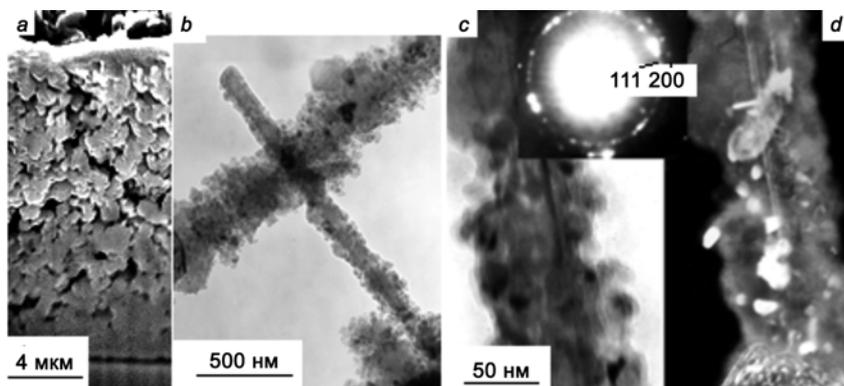


Рис. 4. РЭМ (*a*) и ПЭМ изображения профиля поверхности (*b-d*) ИПК алюминий – оксид алюминия
 Fig. 4. SEM (*a*) and TEM images of the surface profile (*b-d*) IPC aluminum – aluminum oxide

Высокопористые покрытия AlO_x-Al синтезируются реактивным МР алюминия в кислородсодержащей атмосфере [18, 19]. На профиле ИПК AlO_x-Al (рис. 4, *a*) наиболее компактно выглядит нижний слой ≈ 2 мкм у подложки, а у свободной поверхности формируются нитевидные кристаллы алюминия (вискеры). Расположение нитевидных кристаллов относительно ростовой поверхности произвольное (рис. 4, *b*). Рост вискеро-размерного эффекта и анизотропии роста. Темнопольный анализ иллюстрирует архитектуру морфо-анизотропных композиций – аморфная матрица окисленного металла содержит один нитевидный монокристалл и множество нанокристаллов алюминия (рис. 4, *c, d*).

По данным РСХА доля кислорода из объема слоя возрастает к свободной поверхности и межфазной границы с подложкой, т.е. реализуется градиент элементного состава. Поскольку кислорода недостаточно для стехиометрии Al_2O_3 , аморфная матрица конденсата – фаза переменного состава AlO_x .

Формирование нитевидных кристаллов в аморфной оболочке характерно для конденсата, содержащего легкоплавкий (Al) и тугоплавкий (окисленный алюминий) компоненты. В условиях высокого градиента температур подвижность атомов легкоплавкого компонента позволяет реализовать селективный рост нитевидных кристаллов по механизму ПЖК, а малоподвижные молекулы тугоплавкого компонента диффундируют к свободной боковой поверхности и препятствуют латеральному разрастанию кристалла.

Факторами неоднородности условий роста выступают градиенты температуры, а также фазового и элементного состава [19].

Ионно-плазменное ассистирование и положительная обратная связь градиента пересыщения с рельефом конденсата формируют аморфно-нанокристаллический слой с градиентной структурой, развитым рельефом и пористостью. Аморфно-нанокристаллические структуры с сильно развитой удельной поверхностью применимы для модификации катодных фольг электролитических суперконденсаторов; подавления отражательной способности тел; создания наночувствительных мембран, светочувствительных, светопоглощающих, теплоизолирующих и теплоаккумулирующих покрытий; наличие в пленочных структурах системы открытых нанопор – перспектива создания материалов с качественно новыми свойствами.

Морфология и текстура ИПК

Столбчатый рост преобладает с увеличением скорости конденсации при условии, что температура подложки (T_n) не превышает 0,5 температуры плавления конденсируемого материала [14]. С ростом T_n процессы рекристаллизации формируют изотропную кристаллическую структуру [15]. Направление поступления материала задает не только столбчатый характер роста, но и аксиальную текстуру, степень совершенства которой определяется толщиной слоя.

Методикой обратных диффузионных потоков от планарного магнетрона синтезированы пористые металлические структуры, условием порообразования выступает стационарная конденсация в высокоинертной среде при высоком давлении. Это обеспечивает при малых пересыщениях селективное зарождение и рост кристаллитов, которые формируют двухосную текстуру пленки алюминия на стеклянной подложке, т.к. одно направление задано по-

ступлением материала, а второе – напряженностью электрического поля.

Исследование морфологии и ориентированного роста ИПК твердого раствора на основе палладия обнаружало ряд закономерностей, обусловленных ионно-плазменным ассистированием. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) для пленок Pd-Y и Pd-Cu различной толщины, конденсированных при $T_n = 770$ К на поверхности фторфлогопита (Ф) [20, 21], показано, что с ростом толщины от 0,05 до 2 мкм шероховатость ИПК возрастает от 5 до 140 нм и остается практически неизменной в более толстых слоях.

Одновременно на подложках разной шероховатости и пористости (кварц, прессованные фольги из порошков стали и рутила микронного и субмикронного размера) был конденсирован слой сплава Pd-Y и получена разная результирующая толщина слоя, что объясняется конденсационно-стимулированной поверхностной диффузией атомов конденсата в пористые подложки. Происходит заполнение пор и насыщение приповерхностного слоя подложки конденсируемым материалом. Плазменное ассистирование увеличивает подвижность адатомов на подложках с высокой открытой пористостью. Замеченный эффект – основа инженерии нанокристаллических селективных фильтрующих мембран на пористых подложках.

Тонкие (до 150 нм) ИПК Pd-Cu при $T_n = 650-850$ К формируют на поверхности Ф многоориентационные эпитаксиальные двухфазные структуры – в основном упорядоченной (β) фазы и неупорядоченной (α) фазы в закономерных ориентационных соотношениях (рис. 5). Для β фазы характерны три азимутальные ориентации при параллельности грани (001) $_{\beta}$ базисной плоскости Ф:

$$(001), [110]_{\beta} \parallel (001), [010], [310], [\bar{3}\bar{1}0]_{\Phi}. \quad (1)$$

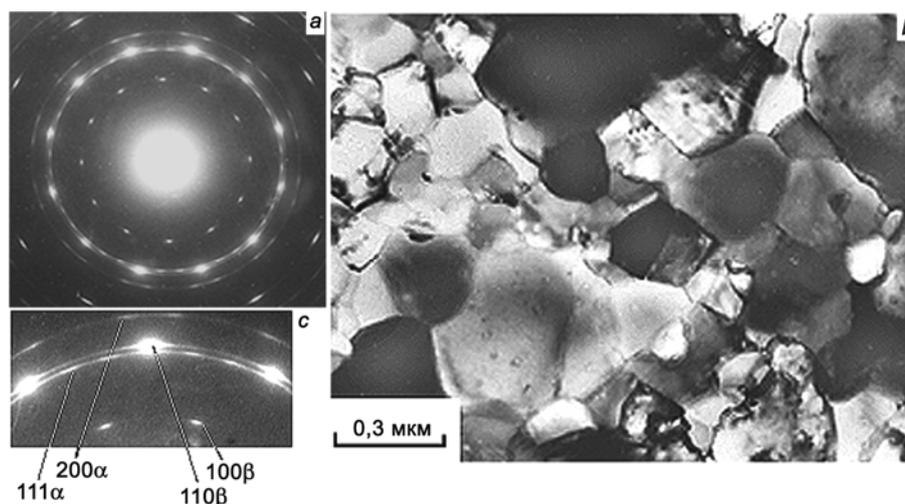


Рис. 5. Электронограмма (а), ее фрагмент (б) и ПЭМ изображение (с) ИПК твердого раствора Cu-47 ат.% Pd толщиной 100 нм на фторфлогопите при $T_n = 800$ К

Fig. 5. The diffraction pattern of fast electrons (a), fragment (b) and TEM image (c) solid solution of IPC Cu-47 atom.% Pd on a thickness of 100 nm; condensation at 800 K on the surface fluorphlogopite

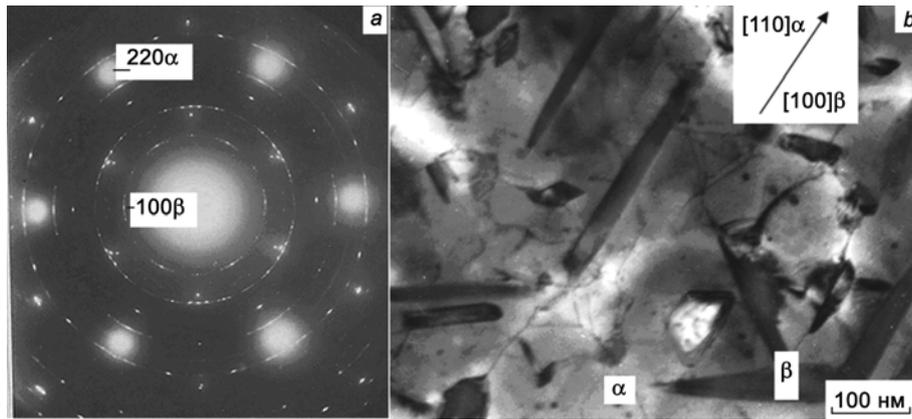


Рис. 6. Электронограмма (а) и ПЭМ изображение (b) ИПК твердого раствора Cu-47 ат.% Pd на фторфлогопите при $T_n = 900$ К; напряжение на магнетроне 400 В

Fig. 6. The diffraction pattern of fast electrons (a), and TEM image (b) solid solution of IPC Cu-47 atom.% Pd; condensation at 900 K on the surface fluorphlogopite; 400 V voltage on the magnetron



Сопряжение на межфазной границе пленка–подложка плоскостями разной симметрии формирует три эквивалентные ориентации, поликристаллическую структуру с 120°-ной разориентировкой зерен. Пучности на дифракционных кольцах α фазы отвечают ориентационным соотношениям

$$(110), \langle 1\bar{1}1 \rangle \alpha \parallel (001), \langle 110 \rangle \beta. \quad (2)$$

С учетом двойниковых позиций α фазы эти соотношения объясняют все 36 пучностей на кольце 111 $_{\alpha}$. Интересен факт отсутствия соотношений, эквивалентных соотношениям Нишиямы и Вассермана или Курдюмова и Закса. При $T_n = 870-920$ К объемные соотношения фаз изменяются – теперь многоориентационные эпитаксиальные двухфазные структуры содержат в основном α и меньшую долю β фазы, которые закономерно ориентированы согласно (1) и (2) (см. рис. 6). Эпитаксиальный рост неупорядочен-

ной α фазы происходит с соблюдением ориентационного соотношения

$$(111), \langle 1\bar{1}0 \rangle \alpha \parallel (001), [100], [010] \Phi. \quad (3)$$

В матрице неупорядоченного твердого раствора по направлениям $\langle 110 \rangle$ возникают анизотропные кристаллиты упорядоченной фазы в ориентационных соотношениях Нишиямы и Вассермана, Курдюмова и Закса с α фазой. С увеличением удельной мощности на магнетроне получены однофазные неупорядоченные (α фаза) эпитаксиальные пленки (001) (рис. 7). Эпитаксиальные пленки выросли в ориентационном соотношении

$$(001), [110] \alpha \parallel (001), [100], [010] \Phi. \quad (4)$$

Эпитаксиальные двухориентационные пленки в ориентации (3) для металла с ГЦК решеткой ранее не наблюдали.

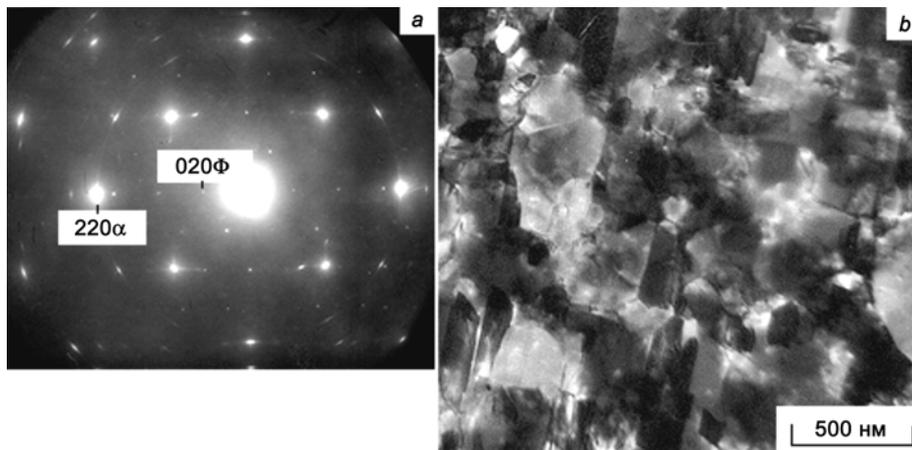


Рис. 7. Электронограмма (а) и ПЭМ изображение (b) ИПК твердого раствора Cu-47 ат.% Pd на фторфлогопите при $T_n = 900$ К; напряжение на магнетроне 600 В

Fig. 7. The diffraction pattern of fast electrons (a), and TEM image (b) solid solution of IPC Cu-47 atom.% Pd; condensation at 900 K on the surface fluorphlogopite; 600 V voltage on the magnetron



Поскольку соотношения (3) и (4) определяются не температурой, а параметрами распыления, можно полагать, что происходит $\beta \rightarrow \alpha$ фазовое превращение, которое навязывает ориентацию (4) для α фазы [23, 24].

Электронная бомбардировка изменяет концентрацию и геометрию точечных дефектов на поверхности Φ , подавляет гексагональные элементы симметрии. Увеличение напряжения на магнетроне усиливает воздействие плазмы на структуру конденсата – возрастают доля ионизированных атомов в конденсируемом потоке, энергия адатомов и интенсивность потока электронов. Неоднородная плотность плазмы создает градиентные условия роста пленки, и поэтому в зависимости от положения подложки относительно зоны эрозии магнетрона были получены пленки, отличающиеся фазовым составом. Выделение упорядоченной фазы происходит у свободной поверхности пленки (расслоение структуры по горизонтали) с соблюдением ориентационных соотношений Нишиямы и Вассермана, Курдюмова и Закса, а также при реализации столбчатого роста (расслоения структуры по вертикали) с соблюдением ориентационного соотношения (1), обеспечивающего энергетически выгодное сопряжение кристаллической решетки β фазы с подложкой и матрицей одновременно. Шероховатость поверхности однофазной пленки (α) в четыре раза больше, чем у двухфазной ($\alpha + \beta$), что свидетельствует о селективном росте отдельных блоков α твердого раствора.

Компоненты плазмы инициируют выделение второй фазы, расслоение структуры пленки по вертикали (столбчатый рост), а увеличение T_n способствует расслоению двухфазных пленок по горизонтали (слоевой рост). Удаление подложки от магнетрона снижает интенсивность бомбардировки растущей пленки электронами плазмы, но оставляет неизменными энергию и долю ионизированных атомов в конденсируемом потоке, следовательно, электронная бомбардировка препятствует слоевому росту пленки. Эффект плазмы реализует многоориентационное зарождение, активирует фазообразование, увеличивает дисперсность и дефектность пленки вследствие изменения межфазного взаимодействия пленка-подложка; усиление межфазного взаимодействия при небольших T_n и ослабление при высоких.

Формирование в одном температурно-концентрационном интервале упорядоченного и неупорядоченного твердого раствора обусловлено инициирующими факторами ионно-плазменного распыления, а именно: ионизацией атомов; бомбардировкой подложки и пленки высокоэнергетичными (400-600 эВ) электронами; накоплением отрицательного потенциала на подложке; спектром некогерентного излучения плазмы на подложку; последний фактор увеличивает температуру подложки. Ионизация, бомбардировка и накопление заряда увеличивают концентрацию дефектов подложки и снижают подвижность адатомов.

Упорядоченная β фаза возникает при низкой подвижности адатомов; воздействие плазмы стимулирует (ростом концентрации дефектов) или сдерживает (повышением T_n) упорядочение твердого раствора при конденсации. Поэтому температурный интервал синтеза α и β фаз зависит от пересыщения, удельной мощности магнетрона и геометрии расположения подложка-мишень. Расслоение пленок по фазовому составу подавляется плазмой из-за многопозиционного повторного зарождения при высокой плотности дефектов пленки.

На рис. 8 представлены РЭМ изображения ИПК Cu-Pd толщиной 7 мкм, выращенного на поверхности SiO_2 при $T_n = 800$ К. Пленка неупорядоченного твердого раствора PdCu имеет градиентную поликристаллическую структуру, характеризующуюся увеличением на порядок величины среднего размера кристаллита в направлении от межфазной границы с подложкой к свободной поверхности. Кристаллиты заметно увеличивают латеральные размеры при толщине слоя до ≈ 2 мкм, а в дальнейшем наблюдается столбчатый рост.

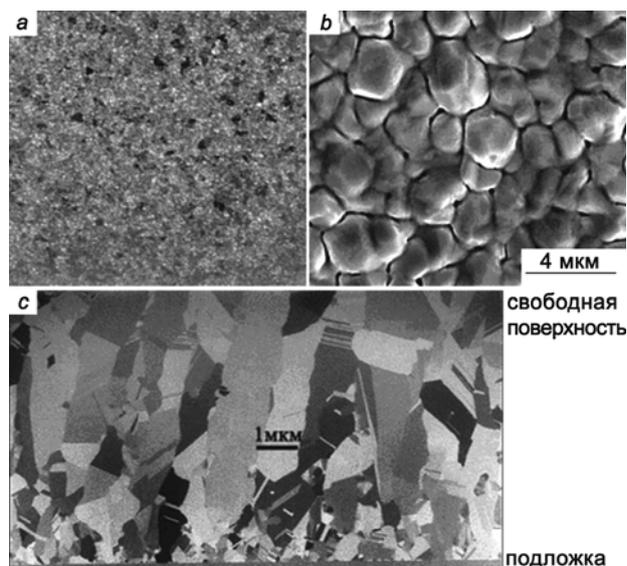


Рис. 8. РЭМ изображения ИПК твердого раствора Cu-47 ат.% Pd на границе с подложкой (а), у свободной поверхности (b) и профиль слоя (c)
Fig. 8. SEM image IPC solid solution Cu-47 atom.% Pd at the interface with the substrate (a), at the free surface (b) and the profile of the layer (c)

Существует характерная толщина конденсата, в пределах которой градиент имеет максимальное значение, а за ее пределами происходит формирование более однородной структуры. Формирование градиентной структуры обусловлено селективным ростом кристаллитов сплава. Принцип ростовой селекции предполагает большую скорость разрастания зерна, имеющего энергетически выгодную кристаллографическую ориентацию относительно направления поступления материала; это вызывает прорастание

увеличивающегося во фронтальном сечении зерна на всю толщину слоя и прекращение роста зерен с другой ориентацией. Селективный рост обеспечивает формирование текстуры и градиент размера зерен по толщине слоя. К свободной поверхности слоя прорастают только те зерна, ориентация которых обеспечивает поступление материала на поверхность с кристаллографическими индексами, отвечающими наибольшей ретикулярной плотности атомов. Это приводит к формированию аксиальной текстуры; в представленном случае это $\langle 111 \rangle$ ГЦК решетки твердого раствора PdCu [25, 26]. Аналогично, в ИПК ZnO при реактивном МР цинка [27] происходит формирование аксиальной текстуры с осью $[000.1]$ ГПУ решетки. Формирование текстуры задано направлением поступления конденсируемых атомов и симметрией кристаллографической решетки синтезируемого материала.

На рис. 9 представлены АСМ скан, гистограмма высоты рельефа поверхности и РЭМ изображение пленки твердого раствора Pd-Cu толщиной 8 мкм, конденсированной на неподогреваемую поверхность окисленного кремния. При наращивании пленок твердого раствора Pd-Cu на неподогреваемые подложки развитие рельефа наступает с превышением толщины конденсата $\sim 2-3$ мкм; элементами рельефа являются столбчатые формирования с куполом на вершине, которые разделены вертикальными трещинами (рис. 9, a и c). Гистограмма (рис. 9, b) отражает глубину трещин (до 0,5 мкм) и наличие участков приблизительно равной высоты; немонотонная зависимость указывает на то, что размеры элементов рельефа соизмеримы с базовой длиной сканирования.

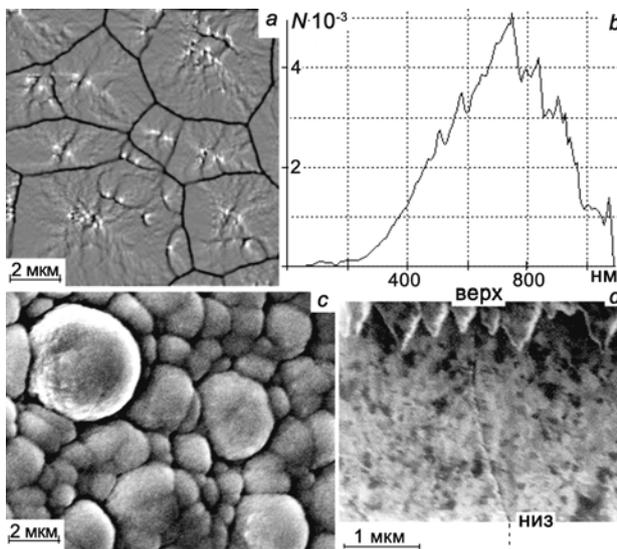


Рис. 9. АСМ (a) скан, гистограмма (b), РЭМ изображения поверхности (c) и поперечного сечения (d) пленки твердого раствора Pd-Cu толщиной 8 мкм, конденсированной без нагрева на поверхности окисленного кремния

Fig. 9. AFM scan (a), histogram (b), SEM images of surface (c) and the cross-section (d) of the solid solution film Pd-Cu thickness of 8 microns, condensed without heating the surface of the oxidized silicon

Размеры элементов столбчатой структуры находятся в интервале 1-5 мкм, а область сканирования 13×13 мкм, следовательно, шероховатость поверхности находится в зависимости от площади сканирования. Для области 13×13 мкм шероховатость составит 150 нм и с увеличением площади сканирования будет расти. Максимальная высота, на которую элементы столбчатой структуры выступают над поверхностью, составляет 0,4 мкм, т.е. 5% толщины слоя.

Высокодисперсная (среднее значение кристаллитов 100 нм) субструктура конденсата проявляет анизотропные свойства в процессе препарирования пленки. По методике «cross-section» профильный срез пленки осуществляли ионным пучком, в результате на профильном РЭМ изображении отчетливо видны (рис. 9, d) следы ионного травления – треугольные выступы, ориентированные в направлении ионного пучка. Анизотропию при ионном травлении можно объяснить текстурой слоя, когда несколько кристаллитов с близкой кристаллографической ориентацией формируют вытянутые в направлении роста пленки блоки зерен (размером до 1 мкм). Блоки можно различить благодаря дифракционному контрасту на профильном изображении. Эти блоки образуют столбчатую структуру пленки. На рис. 9, d заметна линия, вертикально разделяющая соседние блоки, которая начинается у ростовой поверхности, проходит через всю пленку и заканчивается у свободной поверхности, разделяя столбчатые неоднородности рельефа. Образование такого рода дефектов возможно в рамках деформационно-сдвигового механизма эволюции рельефа, когда тангенциальные напряжения в растущей пленке действуют на систему кристаллитов с одинаково ориентированными плоскостями скольжения и выдавливают в направлении свободной поверхности объем материала (см. схему на рис. 10), т.е. происходит автоэкструзия части конденсата.

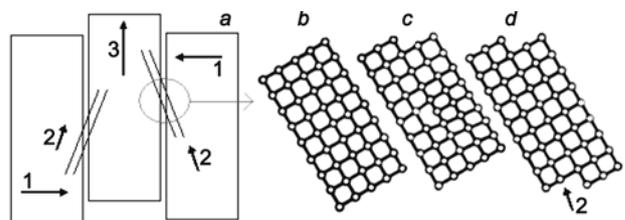


Рис 10. Схема экструзии и формирования столбчатой структуры в толстых пленках (a):

- 1 – тангенциальные напряжения в наращиваемом слое;
- 2 – сдвиг микрокристаллитов по плоскости скольжения;
- 3 – направление экструзии субзерна материала;

(b-d) последовательность для дислокационного механизма пластической деформации материала на границе субзерен

Fig. 10. Diagram of extrusion and formation of the columnar structure in thick films (a): 1 – tangential stresses in the build up layer; 2 – shift micro-crystallites along the slip plane; 3 – extrusion direction subgrain material;

(b-d) sequence for the dislocation mechanism of plastic deformation of the material at the subgrain boundaries

Для реализации этого механизма необходимы толстый слой конденсата, при котором возникает пороговое напряжение в слое, и блочная текстура кристаллитов. Экструзия происходит в течение всего времени наращивания слоя, поэтому высота выступающих неоднородностей рельефа увеличивается с толщиной конденсата.

Реализация столбчатой структуры в текстурированных пленках

Морфологию роста и характер рельефа свободной поверхности эпитаксиальных пленок палладия иллюстрирует РЭМ изображение на рис. 11. Эпитаксиальная поликристаллическая пленка образована монокристалльными на всю толщину слоя зернами с латеральными размерами в интервале 2-6 мкм. На поверхности пленки эти монокристаллы характеризуются двумя значениями толщины (2,25 и 2,40 мкм), что создает двухуровневый рельеф пленки.

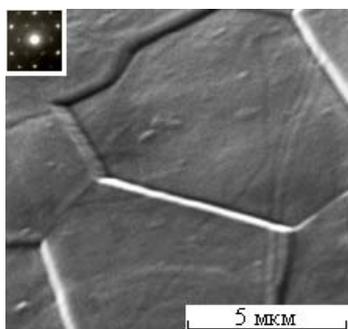


Рис. 11. РЭМ изображение поверхности пленки палладия толщиной 2,5 мкм; магнетронное распыление и конденсация при $T_n = 450^\circ\text{C}$ на поверхности фторфлогопита

Fig. 11. SEM image of the surface of the palladium film thickness of 2.5 microns; magnetron sputtering and condensation at $T_n = 450^\circ\text{C}$ on the surface fluorphlogopite

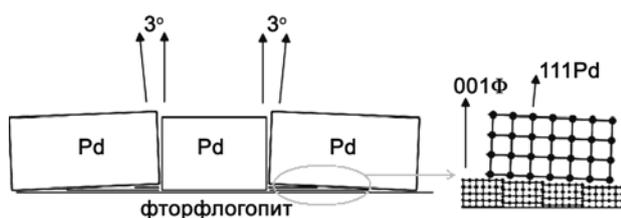


Рис. 12. Схема формирования рельефа в эпитаксиальных пленках палладия на вициальной поверхности фторфлогопита

Fig. 12. Scheme of relief formation in epitaxial films of palladium on the vicinal surface fluorphlogopite

При эпитаксиальном росте в результате несовпадения кристаллографического направления и нормали к плоскости роста из-за вициальной поверхности фторфлогопита для соседних кристаллитов пленки возникает ситуация, при которой направления их фронта роста оказываются разориентированы в вертикальной плоскости на небольшой угол, как показан

но на схеме рис. 12. Такая морфология роста с ростом толщины конденсата реализует на границах зерен ступени, высота которых не зависит от латеральных размеров зерен, но прямо пропорциональна толщине конденсата и синусу угла разориентации фронта роста соседних кристаллов.

Для структуры на фторфлогопите, представленной на рис. 11, выполняется ориентационное соотношение $[1\bar{1}0] (111) \text{Pd} \parallel [010] (001)\text{Ф}$. Поэтому направление $[111]$ кристаллической решетки палладия, оставаясь перпендикулярным поверхности зерна, отклонено от нормали к подложке. При толщине конденсата 2,4 мкм и высоте ступеней ~ 150 нм такое отклонение составляет не менее трех градусов. Таким образом, вициальная поверхность фторфлогопита при эпитаксиальном наращивании конденсата служит причиной монотонного увеличения шероховатости поверхности с толщиной слоя.

Рельеф и эпитаксиальный рост пленок на полированной поверхности

При эпитаксиальном наращивании пленок интерметаллида CuAl_2 методом термического испарения и конденсации компонентов на полированные поверхности монокристаллического кремния реализуется ориентационное соотношение $[010] (001) \text{CuAl}_2 \parallel [010] (001) \text{Si}$, одновременно с этим происходит резкое увеличение шероховатости поверхности пленки с увеличением ее толщины [28]. На рис. 13 представлена электронограмма, полученная «на отражение» от пленки CuAl_2 на кремнии, которая представляет собой наложение двух электронограмм с разворотом относительно оси съемки $[110] \text{Si}$ на угол 5° . Наложение с поворотом на угол 5° двух сечений по плоскости (110) обратной решетки интерметаллида (рис. 13, b) дает полное совпадение с электронограммой.

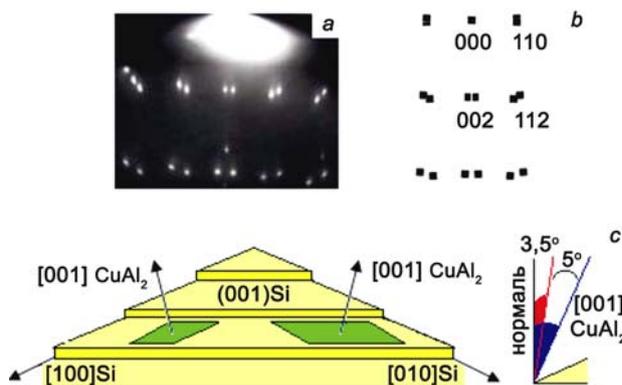


Рис. 13. Фрагмент электронограммы (а), наложение сечений обратной решетки (b) и схема расположения кристаллитов CuAl_2 на поверхности кремния; термическое испарение и конденсация Cu-Al при $T_n = 500^\circ\text{C}$ на полированные пластины (001) кремния (с)

Fig. 13. Fragment of the diffraction pattern of fast electrons (a), the imposition of the cross sections of the reciprocal lattice (b) and the arrangement of crystallites CuAl_2 on the silicon surface; thermal evaporation and condensation of Cu-Al at $T_n = 500^\circ\text{C}$ on polished plate (001) silicon (c)



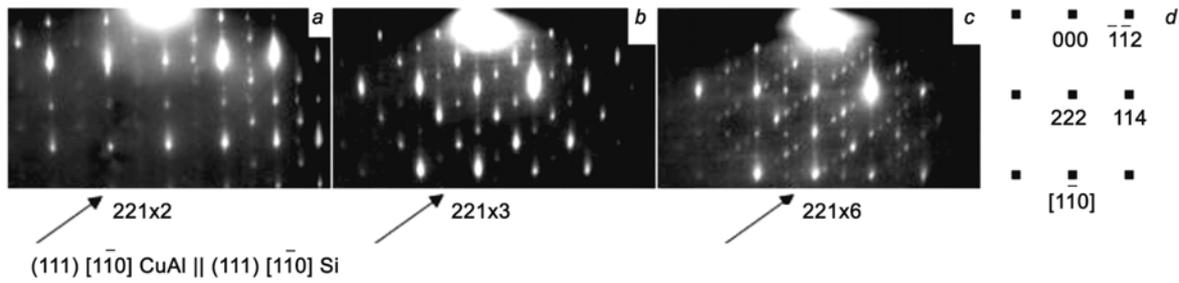


Рис. 14. Картины ДБЭ от пленок интерметаллида Al₄Cu₉ толщиной 150 нм; концентрация меди в конденсируемом потоке 70 (a), 60 (b) и 50 ат.% (c); сечение обратной решетки для зоны [110] кубической модификации (P $\bar{4}$ 3m) Al₄Cu₉ (d)

Fig. 14. The diffraction patterns of the fast electrons from films Al₄Cu₉ intermetallic thickness of 150 nm; copper concentration in the condensable stream 70 (a) and 60 (b) and 50 at.% (c); section of the reciprocal lattice for the zone [110] cubic modification (P $\bar{4}$ 3m) Al₄Cu₉ (d)

Расположение кристаллитов CuAl₂ на поверхности кремния отвечает схеме (рис. 13, c), где реальная полированная поверхность кремния представлена как виртуальная вицинальная ростовая поверхность. С учетом того, что наклон кристаллитов от нормали к ростовой поверхности происходит в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а результирующий угол между направлениями [001] тетрагональной решетки CuAl₂ составляет 5° (рис. 13, a), нетрудно определить наклон ростовой поверхности относительно кристаллографической плоскости (001) кремния, который составляет 3,5°. Это значение совпадает с технологическими условиями приготовления кремниевых подложек больших интегральных схем (БИС). Полированная поверхность оказывает ориентирующее влияние на растущий слой, как виртуально вицинальная. Очевидно, что отклонение ростовой поверхности от кристаллографической плоскости определяет шероховатость эпитаксиальной пленки. Таким образом, полированная поверхность монокристаллического кремния, приготовленная с отклонением от кристаллографической плоскости, при эпитаксиальном наращивании конденсата служит причиной монотонного увеличения шероховатости поверхности слоя с толщиной.

На рис. 14 представлены картины ДБЭ на отражение от пленок Al-Cu, синтезированных путем одновременной конденсации алюминия и меди на поверхности монокристаллического (001) кремния при T_п = 770 К.

Представленные картины ДБЭ получены от пленок, отличающихся концентрацией компонентов вблизи стехиометрии интерметаллического соединения Al₄Cu₉. Сечение обратной решетки Al₄Cu₉ для оси зоны [110] дает интерпретацию основных дифракционных максимумов [28].

Т.е. при одновременной конденсации алюминия и меди синтез интерметаллического соединения Al₄Cu₉ сопровождается текстурированным ростом кубической фазы при соблюдении параллельности кристаллических решеток подложки и пленки.

В представленном концентрационном интервале (50-70 ат.% меди) согласно фазовой диаграмме могут быть реализованы несколько кристаллических фаз из ряда твердых растворов Al-Cu. Однако тип и совершенство текстуры соединения Al₄Cu₉ остаются неизменными, с отклонением от стехиометрии на электрограммах возникают сверхструктурные отражения. Это может свидетельствовать о сохранении кристаллической модификации и параметров решетки интерметаллического соединения за счет упорядоченного распределения вакансий.

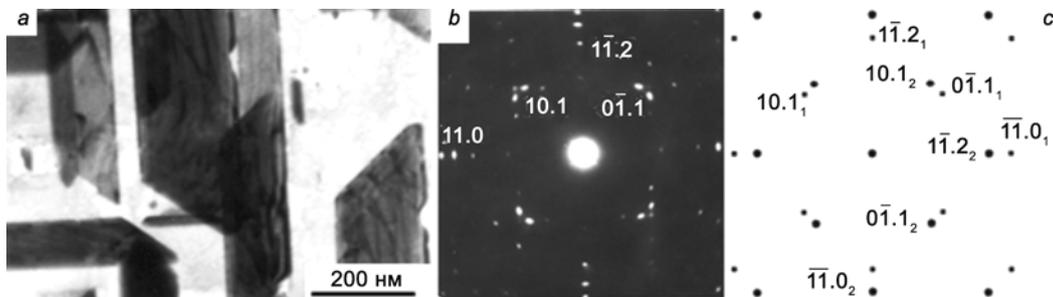


Рис. 15. ПЭМ изображение (a), фрагмент картины ДБЭ (b) от пленки твердого раствора Al-Ag толщиной 70 нм;

c – развернутые на 90° сечения обратной решетки интерметаллического соединения Ag₂Al для зоны [110] 90 degrees deployed (c)

Высокая степень двухосной текстуры сохраняется только при толщине слоя не более 200 нм, а с увеличением толщины происходит формирование пленки с произвольной ориентацией кристаллитов. Очевидно, что в более толстых слоях процессы рекристаллизации проходят более интенсивно и приводят к перераспределению элементного состава и формированию равновесных кристаллических фаз. Тонкопленочное состояние способно реализовать кристаллографические модификации и текстуры интерметаллических соединений в более широком концентрационном интервале по сравнению с толстыми пленками.

На рис. 15 приведены ПЭМ изображение и фрагмент картины ДБЭ от пленки твердого раствора Al-Ag толщиной 70 нм, полученной конденсацией серебра на монокристаллическую пленку алюминия. Расчет электронограммы (рис. 15, b) показывает, что она представляет собой суперпозицию картин дифракции на двухориентационной субструктуре Ag_2Al , кристаллизующейся с ГПУ решеткой, в монокристаллической (001) пленке алюминия (рис. 15, c) с соблюдением ориентационного соотношения (11.0) , $[\bar{1}2\bar{1}0]$ Ag_2Al II (110) , $[001]$ Al.

На рис. 16 приведены ПЭМ изображение и фрагмент картины ДБЭ от пленки твердого раствора Al-Ag толщиной 100 нм, полученной конденсацией алюминия на монокристаллическую пленку серебра. Анализ ПЭМ и расчет электронограммы (рис. 16, b) показали, что основным субструктурным элементом является межфазная граница Ag_2Al -Ag в плоскости пленки. Сетка межфазных дислокаций становится более регулярной с увеличением исходной толщины монокристаллического слоя серебра. Между ГПУ решеткой Ag_2Al и монокристаллической (111) пленкой выполняется ориентационное соотношение (000.1) , $[11\bar{2}.0]$ Ag_2Al II (111) , $[\bar{1}10]$ Ag.

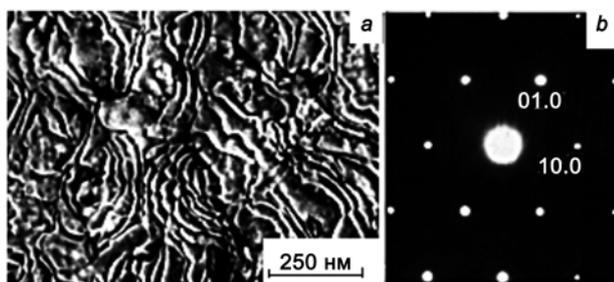


Рис. 16. ПЭМ изображение (a), фрагмент картины ДБЭ (b) от пленки твердого раствора Al-Ag толщиной 100 нм
Fig. 16. TEM image (a), the diffraction pattern of fast electrons (b) of the film of the solid solution Al-Ag 100 nm thick

В обоих случаях синтез ГПУ фазы приводит к расслоению тонких пленок, расположение и субструктура межфазных границ определяется ориентацией исходного слоя при условии параллельности плоскостей (000.1) ГПУ и (111) ГЦК решеток.

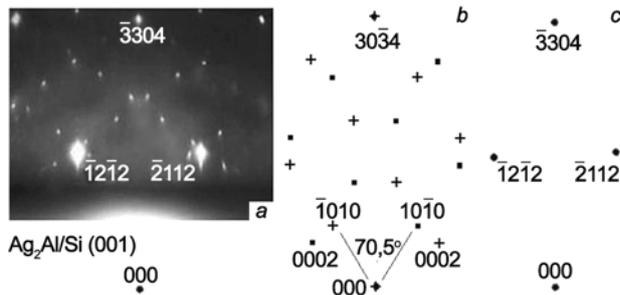


Рис. 17. Фрагмент картины ДБЭ (a) от пленки Ag_2Al толщиной 200 нм, синтезированной последовательной конденсацией серебра и алюминия на монокристаллическую поверхность (001) Si; сечения обратной решетки Ag_2Al для оси зоны $[\bar{1}2\bar{1}0]$ (b) и $[2\bar{2}03]$ (c)

Fig. 17. Detail diffraction pattern of fast electrons (a) of the film thickness of 200 nm Ag_2Al synthesized sequential condensation of silver and aluminum on the surface of the single crystal (001) Si; reciprocal lattice section Ag_2Al zone axis $[\bar{1}2\bar{1}0]$ (b) and $[2\bar{2}03]$ (c)

На рис. 17 представлена картина ДБЭ на отражение от пленки Ag_2Al , синтезированной путем конденсации алюминия на поверхности монокристаллической пленки серебра при $T_{II} = 770$ К. Сечения обратной решетки Ag_2Al для осей зон $[\bar{1}2\bar{1}0]$ (рис. 17, b) и $[2\bar{2}03]$ (рис. 17, c) полностью отвечают наблюдаемой дифракционной картине. Рефлексы, принадлежащие оси зоны $[\bar{1}2\bar{1}0]$, развернуты на угол $70,5^\circ$, что свидетельствует о двухориентационном расположении кристаллитов ГПУ фазы с симметрией, отвечающей комплексу плоскостей $\{111\}$ ГЦК решеток. Т.е. при конденсации алюминия на эпитаксиальную (001) пленку серебра (с высокой плотностью микродвойников) синтез интерметаллического соединения Ag_2Al сопровождается текстурированным ростом ГПУ фазы в объеме пленки при соблюдении параллельности плоскостей (000.1) ГПУ и (111) ГЦК решеток. С увеличением толщины происходит формирование пленки, которая не имеет кристаллографических плоскостей с малыми индексами, параллельных подложке.

Такая морфология роста приводит к тому, что в отражающее положение (рис. 17, a) выходит комплекс плоскостей $\{330.4\}$ и $\{30\bar{3}.4\}$ ГПУ решетки, поскольку составляют угол $54,2^\circ$ (угол залегания микродвойников в исходной монокристаллической пленке серебра) с базисной плоскостью. Таким образом, субструктурные дефекты (микродвойники) в исходном слое определяют текстуру и морфологию роста новой фазы, синтезируемой в процессе конденсации и роста толстой пленки.

Морфология фронта роста и рельеф конденсированных пленок

В [29] синтез ориентированных пленок $CuInSe_2$ реализован в двух вариантах: одновременная конденсация элементов; последовательная конденсация

Cu₂Se и слоя In-Se. На рис. 18 представлены электронограммы и ПЭМ изображения пленок CuInSe₂, синтезированных последовательным нанесением слоев из двухкомпонентной паровой фазы при термическом испарении и методом МР. Электронограммы интерпретированы как суперпозиция картин дифракции электронов на двухдоменной субструктуре CuInSe₂ с ориентацией доменов относительно подложки

$$(010), [001] \text{CuInSe}_2 \parallel (001), [100], [010] \text{NaCl}. \quad (5)$$

Независимо от метода формирования конденсируемого потока (термическое испарение или ионно-плазменное распыление) последовательная конденсация эпитаксиального слоя Cu₂Se и In-Se приводит к синтезу ориентированных пленок CuInSe₂ в ориентационном соотношении (5). Фазовый состав и ориентация кристаллитов в обоих случаях идентичны, а субструктура ИПК (ср. рис. 18, c, d) характеризуется большей дисперсностью, дефектностью структуры и азимутальным размытием текстуры.

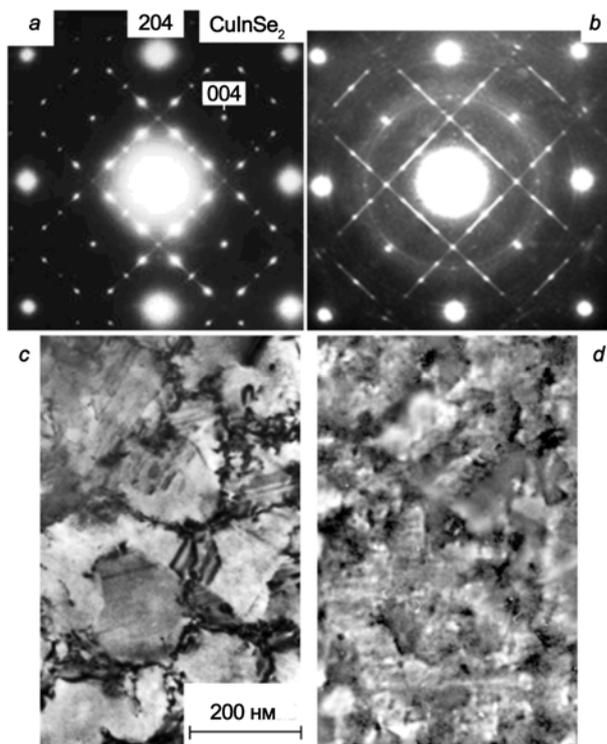


Рис. 18. Электронограммы (a, b) и ПЭМ изображения (c, d) пленок CuInSe₂; синтез на поверхности (001) NaCl термическим испарением (a, c) и методом МР (b, d)
Fig. 18. The diffraction patterns of the fast electrons (a, b) and TEM images (c, d) films CuInSe₂; synthesis on the surface (001) NaCl thermal evaporation (a, c) and magnetron sputtering method (b, d)

В работах [30-35] на различных подложках методом ВЧМР керамической мишени гидроксиапатита (ГА) синтезированы пленки, структура и фазовый

состав которых задан пространственной неоднородностью плазменного разряда. При расположении подложки над зоной эрозии мишени формируются однофазные пленки, которые по данным РД, ДБЭ, ОЭС, и РОР соответствуют нанокристаллическому гидроксиапатиту со стехиометрией Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и по данным ПЭМ, РЭМ и АСМ имеют компактную структуру.

На профильном РЭМ изображении заметна слоистая структура конденсата, а дифракционные максимумы электронограмм указывают на преимущественную ориентацию оси [000.1] ГПУ решетки кристаллитов ГА перпендикулярно ростовой поверхности. Высокое разрешение нанокристаллитов демонстрирует предельные размеры (~ 20 нм) кристаллитов ГА. При расположении подложки за пределами зоны эрозии формируются аморфные пленки, в которых после отжига, воздействия электронного пучка в колонне микроскопа или облучения некогерентным ЭМИ формируются нанокристаллы ГА. Методом ВЧМР и конденсации на поверхности кремния и Ф синтезированы пленочные слои LiNbO₃, дисперсность и морфология которых зависит от геометрии расположения подложки и мишени [36]. Над зоной эрозии формируются однофазные поликристаллические пленки LiNbO₃ с двухосной и одноосной текстурой. Слоистый характер роста характерен для пленок с двухосной текстурой, а развитие рельефа из-за селективного роста – с одноосной. В стороне от зоны эрозии получены аморфные и нанокристаллические пленки LiNbO₃. Доля нанокристаллической фазы растет с энергетическим воздействием (отжиг, облучение пучком электронов или ЭМИ).

Как было показано выше, при конденсации паровой фазы In-Se на поверхности эпитаксиальных пленок Cu₂Se в результате хемозепитаксии происходит синтез пленок CuInSe₂ в тетрагональной и кубической модификации. Пороговой температурой синтеза является 420 К. Увеличение толщины пленки приводит к расслоению по фазовому составу и формированию межфазных границ (111) [01 $\bar{1}$] ГЦК II (112) [11 $\bar{1}$], [20 $\bar{1}$], [1 $\bar{1}$ 0] ГЦТ, образованию дополнительных эпитаксиальных ориентаций и микродвойникованию [29]. На поверхности (001) Cu₂Se происходит синтез двухориентационных эпитаксиальных тонких пленок CuInSe₂, субструктурные дефекты возникают при кооперативном сдвиге атомов индия и меди относительно неподвижной подрешетки атомов селена. На поверхности (111) Cu₂Se формируются одноориентационные эпитаксиальные пленки CuInSe₂. Эпитаксиальные тонкие пленки CuInSe₂ расслаиваются по фазовому составу с формированием вертикальных и горизонтальных межфазных границ для ориентации (001) и (111) соответственно. Для эпитаксиальных толстых пленок CuInSe₂ характерно формирование дополнительных текстур кристаллических фаз разной кристаллогра-



фической модификации, двойникование кристаллитов, развитие субструктурных дефектов и увеличение дисперсности пленки; толстые пленки CuInSe_2 двухфазны, крупноблочная структура образована субзернами из одноориентированных кристаллитов; основными дефектами субзерен являются двойники и дислокационные сетки на межфазных границах ГЦК-ГЦТ. В эпитаксиальных гетероструктурах (112) CuInSe_2 – (110) Mo – (001) Φ и (112) CuInSe_2 – (111) Cu_2Se – (001) Φ взаимная ориентация кристаллических решеток CIS и Φ совпадает с ориентацией эпитаксиального роста CIS при одновременной конденсации компонентов на Φ . На трехориентационной эпитаксиальной пленке молибдена, используемой в качестве подслоя, вырастают одноориентационные эпитаксиальные пленки CIS. По мере увеличения толщины пленки уменьшается азимутальное размытие, т.е. возрастает степень совершенства текстуры. Метод последовательной конденсации слоев Cu-Se и In-Se на поликристаллической эпитаксиальной пленке молибдена позволяет синтезировать монокристаллические слои CIS толщиной до 5 мкм. Для субструктуры толстых пленок присущи: крупноблочные субзерна; высокая плотность дислокаций ростового происхождения; одновременная кристаллизация CuInSe_2 в тетрагональной и кубической модификации; многопозиционные эпитаксиальные ориентации; регулярные дислокационные сетки на межфазных границах; многократное двойникование; развитие субструктурных дефектов с толщиной и увеличение дисперсности пленки. На примере синтеза пленок Ag_2Al показано, что дефекты субструктуры пленки (микродвойники) в исходном слое предопределяют текстуру и морфологию кристаллитов новой фазы. Синтез интерметаллического соединения Ag_2Al сопровождается текстурованным ростом ГПУ фазы в объеме пленки при соблюдении параллельности плоскостей (00.1) и (111) ГПУ и ГЦК решеток. С увеличением толщины происходит формирование пленок, поверхность которых отвечает иррациональным индексам кристаллографических плоскостей. На примере синтеза пленок Al-Cu показано, что в тонких пленках реализуются совершенные двухосные текстуры кристаллических фаз интерметаллических соединений с существенным отклонением от стехиометрии. В толстых слоях этому препятствуют рекристаллизация и перераспределение элементного состава.

Развитие рельефа поликристаллических пленок с блочной структурой обусловлено образованием блоков одноориентированных дисперсных кристаллов, которые образуют вертикальные межкристаллитные границы по деформационно-сдвиговому механизму. Механизм предполагает действие тангенциальных напряжений растущей пленки на систему кристаллитов с одинаково ориентированными плоскостями скольжения, что вызывает экструзию материала –

выдавливание в направлении свободной поверхности блока одноориентированных кристаллов. На примере пленок Pd-Cu показано, что экструзия происходит в течение всего времени наращивания слоя, поэтому высота выступающих неоднородностей рельефа увеличивается с толщиной конденсата. Развитие рельефа эпитаксиальных пленок может быть следствием вицинальной поверхности монокристаллической подложки, когда небольшое отклонение фронта роста соседних кристаллитов от нормали к подложке приводит к формированию вертикальной малоугловой границы. На примере эпитаксиальных пленок палладия показано, что этот механизм при эпитаксиальном наращивании конденсата служит причиной монотонного увеличения шероховатости поверхности с толщиной слоя. Полированная поверхность монокристаллической подложки может оказывать влияние на морфологию роста, текстуру и шероховатость конденсата, как виртуально вицинальная. Изменение (в процессе подготовки подложки) угла отклонения ростовой поверхности от кристаллографической плоскости изменяет значение шероховатости эпитаксиальной пленки.

На примере пленок интерметаллида CuAl_2 показано, что полированная с отклонением от кристаллографической плоскости поверхность монокристаллической подложки при эпитаксиальном наращивании конденсата служит причиной монотонного увеличения шероховатости поверхности слоя с толщиной.

Развитый рельеф поверхности подложки и отклонение направления поступления конденсируемого потока от нормали к подложке приводят к уменьшению толщины пленки, декорированию рельефа подложки, увеличению шероховатости поверхности пленки. При прочих равных условиях ориентирующая ростовая поверхность через текстуру и блочную структуру конденсата инициирует развитие рельефа с ростом толщины слоя; неориентирующая поверхность из-за произвольной ориентации высокодисперсных кристаллитов способствует выравниванию рельефа с ростом толщины слоя; поступление материала под углом к нормали подложки развивает рельеф конденсата. Эффект ионно-плазменного ассистирования подавляет развитие рельефа с толщиной слоя, снижает открытую пористость (субмикронного размера) при толщине конденсата ~1 мкм и более.

Заключение

Эффекты ионно-плазменного ассистирования и эволюция структуры ИПК обусловлена некогерентным ЭМИ плазмы, изменением потенциала, электронной и ионной бомбардировкой. Резюмируя, можно сформулировать основные эффекты плазмы для ИПК.

1. Кинетика роста. При МР и ВЧМР скорость образования зародышей и их рост слабо зависит от шероховатости ростовой поверхности, поскольку плазма инициирует увеличение концентрации дефектов. Время формирования компактной или дискретной структуры ИПК можно оценить по уравнениям Колмогорова. Эффект плазмы проявляется в увеличении концентрации зародышей и подвижности адатомов.

2. Фазовый состав. Амorfизации ИПК достигают: снижением T_p , пересыщением, давлением рабочего газа, сложным элементным составом конденсата и применением ВЧМР. Поскольку время образования критического зародыша меньше времени химической реакции, синтез новой фазы отстает от формирования сплошного слоя ИПК. Поэтому в ИПК со сложным элементным составом сначала формируется однофазный компактный слой конденсата, а затем происходит кристаллизация и синтез соединений. Эффект плазмы проявляется в увеличении числа различных фаз.

3. Морфология роста. Столбчатая морфология по Мовчану – Торнтону имеет место при $T_p/T_{пл} \leq 0,4$. В сложных ИПК столбчатая морфология исчезает из-за примеси и химически не взаимодействующих фаз, которые формируют сегрегационную структуру – наночастицы в аморфной матрице с иным элементным составом. Для многокомпонентного ИПК, содержащего нерастворимые или ограниченно растворимые компоненты, с повышением температуры подложки характерна глобулярная морфология роста. Глобулярная структура ИПК реализуется последовательно через: 1 – образование аморфного слоя; 2 – кристаллизацию (нанокристаллиты в аморфной матрице); 3 – объединение кристаллитов в блоки; 4 – латеральное разрастание блоков; 5 – рекристаллизацию и повторное зарождение на кристаллитах. На этапах 3, 4 происходит развитие рельефа и образование пор. Механизм образования нанопор: стохастическое зародышеобразование приводит к образованию блоков из разориентированных и разделенных аморфной прослойкой нанокристаллитов; рекристаллизация с изменением объема на поздних этапах формирования конденсата и возникновением анизотропных напряжений. На 5 этапе идет снижение шероховатости, порообразование, сегрегация примеси и расслоение фаз. Если компоненты отличаются температурой плавления, то легкоплавкий компонент образует нитевидные кристаллы в матрице тугоплавкого компонента; у свободной поверхности – вискеры. Для ИПК из неограниченно растворимых или химически взаимодействующих компонентов вероятен механизм эволюционной селекции – столбчатый рост выгодно ориентированных зерен на всю толщину, анизотропная морфология кристаллитов.

4. Текстурирование. Специфика ориентированного роста ИПК: расширение интервала темпера-

тур эпитаксиального роста при МР происходит за счет снижения нижней границы на 150-200 °С; реализация кристаллографических ориентаций, не свойственных пленкам, полученным термическим методом; преимущественный рост кристаллов с ориентацией в направлении каналирования пучка ионов; одноориентационные поликристаллические эпитаксиальные слои; аксиальные текстуры в направлении поступления материала; зависимость степени совершенства текстуры от геометрии расположения подложки и зоны эрозии магнетрона.

5. Структура ИПК. У свободной поверхности возникают упругие напряжения из-за увеличения размеров кристаллитов с ростом толщины. Селективный рост кристаллитов приводит к блочной структуре, размытию двухосной текстуры и уменьшению дисперсности конденсата. В отсутствие внутренних напряжений – изотропная кристаллическая структура с постоянной дисперсностью по толщине слоя. Специфика ИПК: глобулярный рост, блочная структура, дисперсность, спектр кристаллических дефектов.

6. Адгезия. Увеличение адгезии ИПК обусловлено ионно-плазменным травлением ростовой поверхности и возрастанием эффективной T_p . На межфазной границе пленка-подложка возникает переходный слой с градиентом концентрации элементов. Межфазное взаимодействие обеспечивает адгезию, а селективный рост – аксиальную текстуру ИПК.

7. Элементный состав. Ассистирующее конденсации ионно-плазменное воздействие меняет элементный состав конденсата. Градиент элементного состава у поверхности распыляемой мишени и в конденсате тем выше, чем больше отношение эффективных коэффициентов распыления компонентов мишени, и при реактивном МР.

8. Порообразование. Отклонение от аксиальной симметрии рабочих полей МР приводит к бомбардировке ИПК ионами и электронами. Поток ионов подавляет анизотропию морфологии роста, уменьшает пористость конденсата, поэтому для синтеза плотных, высокотвердых и износостойких покрытий снижают давление рабочего газа или используют отрицательное смещение на подложке. Бомбардировка электронами плазмы активирует диффузию, синтез, фазовые превращения, эпитаксию, увеличение дисперсности, порообразование.

9. Размерный эффект. МР и ВЧМР в сравнении с другими методами создают структуры с рекордно малыми кристаллитами, формируют нанослои и монокристаллические вискеры в композиционных ИПК, создают градиент элементного и фазового состава у межфазных границ.

Ассистирование конденсации компонентами плазмы предопределяет морфологию, фазовый состав, текстуру, субструктуру и свойства ИПК [37]. В таблице сведены параметры и свойства ИПК.



Морфологические и структурные параметры ИПК
Morphological and structural parameters ICP

Ассистент		Иницируемые процессы	Зависимые параметры ИПК	
			Морфология	Особые свойства
Плазма	MP	Нагрев, накопление заряда, дефектообразование; диффузия; синтез; эпитаксия	Глобулярный рост; развитый рельеф; висеры; текстура	Компактность; упругие напряжения; шероховатость
	ВЧМР	Десорбция; распыление; растворение	Слоистый рост; нанокристаллы в аморфной матрице	Метастабильный, гомогенный состав
Поток электронов		Дефектообразование; синтез; кристаллизация; сегрегация; фазовые переходы	Столбчатый рост; блоки; дисперсность; пористость	Адсорбционные, теплопроводность
Поток ионов	инертных	Десорбция; распыление; имплантация; рекристаллизация; канализование	Компактность; аксиальная текстура; дефекты субструктуры	Адгезия, твердость; упругость
	активных	Синтез; диффузия		Химические; оптические; электрические

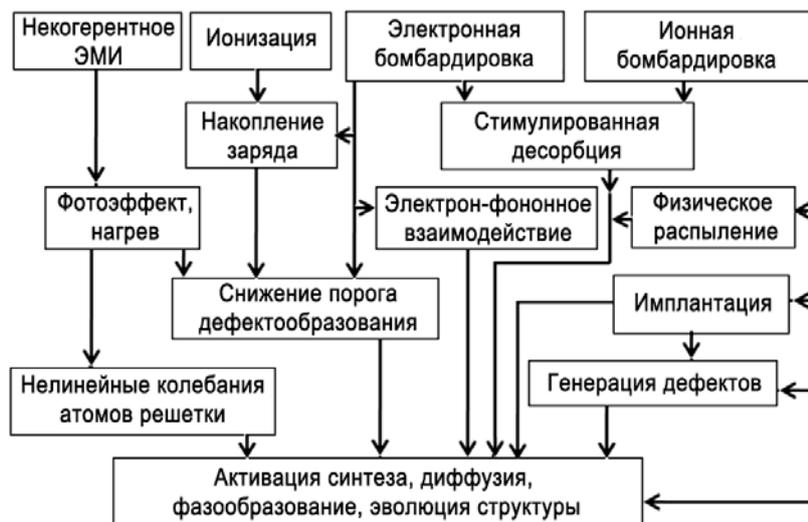


Рис. 19. Схема процессов, иницирующих эволюцию структуры ИПК
Fig. 19. Scheme of the process that initiated the evolution of the structure of the IPC

Представленная на рис. 19 последовательность физических процессов в системе плазма – ИПК иллюстрирует природу ионно-плазменного ассистирования. Нанесение покрытий методами МР, ВЧМР, а также фотонная обработка некогерентным облучением [38] стимулируют процессы диффузии, синтеза, фазо- и структурообразования, что приводит к градиентной структуре ИПК. Ионно-плазменное ассистирование вызывает имплантацию, десорбцию, распыление, генерацию дефектов, снижает энергетический порог дефектообразования, повышает эффективную T_p .

В современном материаловедении расширяется спектр ионно-плазменных покрытий и градиентных структур, в которых субструктурными элементами выступают упорядоченные дефекты, кластеры, нанотрубки, фуллерены, квантовые нити и точки.

Показана принципиальная возможность селективного заполнения нанопор в диэлектрике металлическими кластерами [39-41]. Поэтому разработка физико-технологических принципов создания градиентных структур остается фундаментальной проблемой материаловедения.

Список литературы

1. Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология // УФН. 2007. Т. 177, № 5. С. 473.
2. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. Иевлев В.М. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Metallurgia, 1982.
4. Золотухин И.В., Иевлев В.П., Белоногов Е.К., Держнев Д.А., Маркова А.Е. Фрактальная структура фуллерита // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 67, вып. 9. С. 684-685.
5. Золотухин И.В., Голев И.М., Иевлев В.П., Белоногов Е.К., Держнев Д.А. Структура и термо-ЭДС нанотрубного углеродного депозита, полученного в плазме электрического разряда // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, № 23. С. 84-85.
6. Иевлев В.М., Белоногов Е.К. Структура двухслойных эпитаксиальных пленок Ag-Al // ФММ. 1983. Т. 56, вып. 2. С. 322-326.
7. Белоногов Е.К., Даринский Б.М., Ильин А.С., Митрохин В.И., Мошников В.А., Харин А.Н., Ярославцев Н.П. Внутреннее трение в пленках на основе Si₃N₄ и Cu-Se // Изв. РАН. Сер. Физ. 2005. Т. 69, № 8. С. 1168-1170.
8. Хрипунов Г.С., Черных Е.П., Белоногов Е.К., Ковтун Н.А. Гибкие солнечные модули на основе сульфида и теллурида кадмия // ФТП. 2009. Т. 43, вып. 8. С. 1084-1089.
9. Хрипунов Г.С., Копач Г.И., Белоногов Е.К. Пленочные солнечные элементы на основе CdS/CdTe с наноразмерными сопрягающимися слоями // Материаловедение. 2008. № 11. С. 59-63.
10. Белоногов Е.К., Хрипунов Г.С. Размерный эффект, субструктура слоев и свойства солнечных элементов на основе CdS/CdTe // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2009. № 2. С. 76-82.
11. Черемской П.Г., Слезов В.В. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990.
12. Олемской А.И. Уравнение Фоккера-Планка // УФН. 1998. Т. 168, № 4. С. 475-480.
13. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоиздат, 1984.
14. Thornton J.A. Impurity effect on structure of metal films // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11, No. 4. P. 666.
15. Мовчан Б.А. Композиционные материалы, осажденные из паровой фазы в вакууме. Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН УССР, 1989.
16. Патент № 2109362. МКИ С1 (51) 6Н01G 9/00. Способ модификации поверхности фольги для электролитических конденсаторов / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Бурова С.В., Кушев С.Б., Тураева Т.Л. // Оpubл. 20.11.97, Бюл. № 30.

References

1. Kaštanov P.V., Smirnov B.M., Hippler R. Magnetronnaâ plazma i nanotehnologiâ // UFN. 2007. T. 177, № 5. S. 473.
2. Danilin B.S. Primenenie nizkotemperaturnoj plazmy dlâ naneseniâ tonkih plenok. M.: Ènergoatomizdat, 1989.
3. Ievlev V.M. Strukturnye prevrašeniâ v tonkih plenkah. M.: Metallurgiâ, 1982.
4. Zolotuhin I.V., Ievlev V.P., Belonogov E.K., Deržnev D.A., Markova A.E. Fraktal'naâ struktura fullerita // Pis'ma v ŽÈTF. 1998. T. 67, vyp. 9. S. 684-685.
5. Zolotuhin I.V., Golev I.M., Ievlev V.P., Belonogov E.K., Deržnev D.A. Struktura i termo-ÈDS nanotrubnogo uglerodnogo depozita, polučennogo v plazme èlektričeskogo razrâda // Pis'ma v ŽTF. 2003. T. 29, № 23. S. 84-85.
6. Ievlev V.M., Belonogov E.K. Struktura dvuhslojnyh èpitaksial'nyh plenok Ag-Al // FMM. 1983. T. 56, vyp. 2. S. 322-326.
7. Belonogov E.K., Darinskij B.M., Il'in A.S., Mitrohin V.I., Mošnikov V.A., Harin A.N., Âroslavcev N.P. Vnutrennee trenie v plenkah na osnove Si₃N₄ i Cu-Se // Izv. RAN. Ser. Fiz. 2005. T. 69, № 8. S. 1168-1170.
8. Hripunov G.S., Černyh E.P., Belonogov E.K., Kovtun N.A. Gibkie solnečnye moduli na osnove sul'fida i tellurida kadmiâ // FTP. 2009. T. 43, vyp. 8. S. 1084-1089.
9. Hripunov G.S., Kopač G.I., Belonogov E.K. Plenočnye solnečnye èlementy na osnove CdS/CdTe s nanorazmernymi soprâgaùšimisâ sloâmi // Materialovedenie. 2008. № 11. S. 59-63.
10. Belonogov E.K., Hripunov G.S. Razmernyj èffekt, substruktura sloev i svojstva solnečnyh èlementov na osnove CdS/CdTe // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEЕ. 2009. № 2. S. 76-82.
11. Čeremskoj P.G., Slezov V.V. Pory v tverdom tele. M.: Ènergoatomizdat, 1990.
12. Olemskoj A.I. Uravnenie Fokkera-Planka // UFN. 1998. T. 168, № 4. S. 475-480.
13. Morohov I.D. Fizičeskie âvleniâ v ul'tradispersnyh sredah. M.: Ènergoizdat, 1984.
14. Thornton J.A. Impurity effect on structure of metal films // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11, No. 4. P. 666.
15. Movčan B.A. Kompozicionnye materialy, osaždennye iz parovoj fazy v vakuume. Kiev: IÈS im. E.O. Patona AN USSR, 1989.
16. Patent № 2109362. MKI S1 (51) 6N01G 9/00. Sposob modifikacii poverhnosti fol'gi dlâ èlektrolitičeskikh kondensatorov / Ievlev V.M., Belonogov E.K., Burova S.V., Kušev S.B., Turaeva T.L. // Opubl. 20.11.97, Bûl. № 30.



17. Патент №2123738 РФ. МКИ С1 (51) 6Н01G 9/00,9/04. Пористое покрытие для модификации поверхности фольги электролитического конденсатора / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Бурова С.В., и др. // Бюл. № 35. 20.12.1998.

18. Иевлев В.М., Тураева Т.Л., Белоногов Е.К., Исаев А.Ю., Иевлев В.П. Пленочная композиция на основе углерода и оксида алюминия с высокой удельной поверхностью проводящей фазы // ФизХОМ. 1998. № 1. С. 104-106.

19. Белоногов Е.К. Формирование композиционных покрытий с высокой открытой пористостью на основе углерода и оксида алюминия / Труды МНПК «Нелинейная динамика металлургических процессов и систем». Липецк, 2003. С. 120-124.

20. Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А. Ориентированная конденсация тонких пленок твердого раствора медь-палладий // Горный информационно-аналитический бюл. 2005. С. 132-140.

21. Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А. Субструктура и ориентация тонких пленок твердого раствора Cu-Pd // Поверхность. 2008. № 2. С. 66-70.

22. Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А. Ориентированная кристаллизация тонких пленок Pd-Cu // ФММ. 2008. Т. 105, № 6. С. 608-613.

23. Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Бурханов Г.С., Рошан Н.Р. Субструктура и свойства толстых пленок палладия // Металлы. 2008. № 1. С. 95-102.

24. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А., Белоногов Е.К., Канныкин С.В., Синельников А.А., Синецкая Д.А. Стабилизация упорядоченной структуры тонкой конденсированной фольги твердого раствора Pd-Cu в среде водорода // ДАН. 2015. Т. 460, № 4. С. 422.

25. Иевлев В.М., Максименко А.А., Белоногов Е.К., Канныкин С.В., Сладкопевцев Б.В., Бурханов Г.С., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. Ориентированная кристаллизация толстых пленок Pd-Ru в процессе магнетронного распыления мишени // Материаловедение. 2015. № 2. С. 37-40.

26. Патент №2381055 РФ. МКИ С2, (51)ПКМ В01D. Способ изготовления композиционных мембран на основе тонких пленок металлов / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А., Рошан Н.Р. // Бюл. № 4. 10.02.2010.

27. Иевлев В.М., Шведова О.Г., Белоногов Е.К., Селезнев А.Д. Ориентация и субструктура пленок ZnO, полученных магнетронным распылением // Неорганические материалы. 1991. Т. 27, № 3. С. 521-525.

28. Белоногов Е.К. Структура, ориентация и фазовый состав пленок Al-Cu, Al-Ag, Al-Ni: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 1983.

29. Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Харин А.Н. Синтез и субструктура ориентированных пленок CuInSe₂ // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 1. С. 15-22.

17. Patent №2123738 RF. MKI S1 (51) 6N01G 9/00,9/04. Poristoe pokrytie dlâ modifikacii poverhnosti fol'gi èlektrolitičeskogo kondensatora / Ievlev V.M., Belonogov E.K., Burova S.V., i dr. // Bûl. № 35. 20.12.1998.

18. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Belonogov E.K., Isaev A.Û., Ievlev V.P. Plenočnââ kompoziciâ na osnove ugleroda i oksida alûminiâ s vysokoj udel'noj poverhnost'û provodâšej fazy // FizHOM. 1998. № 1. S. 104-106.

19. Belonogov E.K. Formirovanie kompozicionnyh pokrytij s vysokoj otkrytoj poristost'û na osnove ugleroda i oksida alûminiâ / Trudy MNPk «Nelinejnââ dinamika metallurgičeskikh processov i sistem». Lipeck, 2003. S. 120-124.

20. Ievlev V.M., Belonogov E.K., Maksimenko A.A. Orientirovannââ kondensaciâ tonkih plenok tverdogo rastvora med'-palladij // Gornyj informacionno-analitičeskij bûlleten'. 2005. S. 132-140.

21. Ievlev V.M., Belonogov E.K., Maksimenko A.A. Substruktura i orientaciâ tonkih plenok tverdogo rastvora Cu-Pd // Poverhnost'. 2008. № 2. S. 66-70.

22. Ievlev V.M., Belonogov E.K., Maksimenko A.A. Orientirovannââ kristallizaciâ tonkih plenok Pd-Cu // FMM. 2008. T. 105, № 6. S. 608-613.

23. Ievlev V.M., Belonogov E.K., Maksimenko A.A., Burhanov G.S., Rošan N.R. Substruktura i svojstva tolstyh plenok palladiâ // Metally. 2008. № 1. S. 95-102.

24. Ievlev V.M., Solncev K.A., Maksimenko A.A., Belonogov E.K., Kannykin S.V., Sinel'nikov A.A., Sineckââ D.A. Stabilizaciâ uporâdočennoj struktury tonkoj kondensirovannoj fol'gi tverdogo rastvora Pd-Cu v srede vodoroda // DAN. 2015. T. 460, № 4. S. 422.

25. Ievlev V.M., Maksimenko A.A., Belonogov E.K., Kannykin S.V., Sladkopevcev B.V., Burhanov G.S., Rošan N.R., Čistov E.M. Orientirovannââ kristallizaciâ tolstyh plenok Pd-Ru v processe magnetronnogo raspyleniâ mišeni // Materialovedenie. 2015. № 2. S. 37-40.

26. Patent №2381055 RF. MKI S2, (51)PMK B01D. Sposob izgotovleniâ kompozicionnyh membran na osnove tonkih plenok metallov / Ievlev V.M., Belonogov E.K., Maksimenko A.A., Rošan N.R. // Bûl. № 4. 10.02.2010.

27. Ievlev V.M., Švedova O.G., Belonogov E.K., Seleznev A.D. Orientaciâ i substruktura plenok ZnO, polučennyh magnetronnym raspyleniem // Neorganičeskije materialy. 1991. T. 27, № 3. S. 521-525.

28. Belonogov E.K. Struktura, orientaciâ i fazovyj sostav plenok Al-Cu, Al-Ag, Al-Ni: Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Voronež, 1983.

29. Ievlev V.M., Belonogov E.K., Harin A.N. Sintez i substruktura orientirovannyh plenok CuInSe₂ // Neorganičeskije materialy. 2005. T. 41, № 1. S. 15-22.



30. Баринов С.М., Белоногов Е.К., Иевлев В.М. Синтез компактных нанокристаллических пленок гидроксиапатита // ДАН. 2007. Т. 412 (3) С. 347-350.

31. Иевлев В.М., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Третьяков Ю.Д., Баринов С.М., Белоногов Е.К., Костюченко А.В. Синтез нанокристаллических пленок гидроксиапатита // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9, № 3. С. 209-215.

32. Домашевская Э.П., Баринов С.М., Иевлев В.М., Костюченко А.В., Белоногов Е.К. Структура, элементный состав и механические свойства пленок, полученных методом ВЧМР гидроксиапатита // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. С. 798-807.

33. Патент № 2.372.101. МКИ С1, РФ (51)ПК А61L 27/32. Способ получения на подложке плотного кристаллического кальций-фосфатного покрытия с составом стехиометрического гидроксиапатита / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Костюченко А.В. // Бюл. № 31. 10.11.2009.

34. Иевлев В.М., Баринов С.М., Костюченко А.В., Белоногов Е.К. Структура и механические свойства пленок гидроксиапатита на титане // Материаловедение. 2010. № 6. С. 22-26.

35. Баринов С.М., Белоногов Е.К., Иевлев В.М и др. Фазовый состав, субструктура и морфология кальцийфосфатных цементов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14(3). С. 285-291.

36. Иевлев В.М., Костюченко А.В., Белоногов Е.К., Сумец М.П., Вахтель В.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Структура и свойства пленок LiNbO_3 , полученных методом ВЧМР // Перспективные материалы. 2010. № 3. С. 26-33.

37. Белоногов Е.К. Структурные и субструктурные изменения с ростом толщины конденсированных пленок неорганических материалов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук 01.04.07, Воронеж, 2011.

38. Антонова М.С., Белоногов Е.К., Боряк А.В., Вавилова В.В., Иевлев В.М., Канныкин С.В., Палий Н.А. Активируемая фотонной обработкой нанокристаллизация и твердость сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 3. С. 333.

39. Демьянов С.Е., Петров А.В., Белоногов Е.К. и др. Наноструктуры с треками быстрых тяжелых ионов // Изв. РАН. 2008. Т. 72, № 9. С. 1262-1264.

40. Демьянов С.Е., Канюков Е.Ю., Петров А.В., Белоногов Е.К., Стрельцов Е.А., Иванов Д.К., Иванова Ю.А. Морфология наноструктур $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ с треками быстрых тяжелых ионов в оксиде кремния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 8. С. 77.

41. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А., Канныкин С.В., Белоногов Е.К., Донцов А.И., Рошан Н.Р. Образование тонкой фольги упорядоченного твердого раствора Pd-Cu с кристаллической решеткой типа CsCl в процессе магнетронного распыления // Докл. Академии наук. 2014. Т. 457, № 6. С. 676.

30. Barinov S.M., Belonogov E.K., Ievlev V.M. Sintez kompaktnyh nanokristalličeskikh plenok gidroksiapatita // DAN. 2007. T. 412 (3) S. 347-350.

31. Ievlev V.M., Domaševskaâ È.P., Terehov V.A., Tret'âkov Û.D., Barinov S.M., Belonogov E.K., Kostûčenko A.V. Sintez nanokristalličeskikh plenok gidroksiapatita // Kondensirovannye sredy i mežfaznye granicy. 2007. T. 9, № 3. S. 209-215.

32. Domaševskaâ È.P., Barinov S.M., Ievlev V.M., Kostûčenko A.V., Belonogov E.K. Struktura, èlementnyj sostav i mehaničeskie svojstva plenok, polučennyh metodom VČMR gidroksiapatita // Fizika i himiâ stekla. 2008. T. 34. S. 798-807.

33. Patent № 2.372.101. MKI S1, RF (51)PMK A61L 27/32. Sposob polučeniâ na podložke plotnogo kristalličeskogo kal'cij-fosfatnogo pokrytiâ s sostavom stehiometričeskogo gidroksiapatita / Ievlev V.M., Belonogov E.K., Kostûčenko A.V. // Bûl. № 31. 10.11.2009.

34. Ievlev V.M., Bapinov S.M., Kostûčenko A.V., Belonogov E.K. Spuktupa i mehaničeskie svojstva plenok gidpoksiapatita na titane // Materialovedenie. 2010. № 6. S. 22-26.

35. Barinov S.M., Belonogov E.K., Ievlev V.M i dr. Fazovyj sostav, substruktura i morfologiâ kal'cijfosfatnyh cementov // Kondensirovannye sredy i mežfaznye granicy. 2012. T. 14(3). S. 285-291.

36. Ievlev V.M., Kostûčenko A.V., Belonogov E.K., Sumec M.P., Vahtel' V.M., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Struktura i svojstva plenok LiNbO_3 , polučennyh metodom VČMR // Perspektivnye materialy. 2010. № 3. S. 26-33.

37. Belonogov E.K. Strukturnye i substrukturnye izmeneniâ s rostom toľšiny kondensirovannyh plenok neorganičeskikh materialov: Avtoref. dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk 01.04.07, Voronež, 2011.

38. Antonova M.C., Belonogov E.K., Borâk A.V., Vavilova V.V., Ievlev V.M., Kannykin S.V., Palij N.A. Aktiviruemaâ fotonnoj obrabotkoj nanokristallizaciâ i tverdosť splava $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ // Neorganičeskie materialy. 2015. T. 51, № 3. S. 333.

39. Dem'ânov S.E., Petrov A.V., Belonogov E.K. i dr. Nanostruktury s trekami bystryh tâželyh ionov // Izv. RAN. 2008. T. 72, № 9. S. 1262-1264.

40. Dem'ânov S.E., Kanûkov E.Û., Petrov A.V., Belonogov E.K., Strel'cov E.A., Ivanov D.K., Ivanova Û.A. Morfologiâ nanostruktur $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ s trekami bystryh tâželyh ionov v okside kremniâ // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniâ. 2014. № 8. S. 77.

41. Ievlev V.M., Solncev K.A., Maksimenko A.A., Kannykin S.V., Belonogov E.K., Doncov A.I., Rošan N.R. Obrazovanie tonkoj fol'gi uporâdočennogo tverdogo rastvora Pd-Cu s kristalličeskoj rešetkoj tipa CsCl v processe magnetronnogo raspyleniâ // Dokl. Akademii nauk. 2014. T. 457, № 6. S. 676.

Транслитерация по ISO 9:1995

