

На правах рукописи

Дружинин Александр Владимирович

**Термическая стабильность многослойных структур на
основе чередующихся наноразмерных слоев меди и
вольфрама**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель: **Страумал Борис Борисович,**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Найденкин Евгений Владимирович,**
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физического материаловедения

Орлова Татьяна Сергеевна,
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, отделение физики твердого тела, лаборатория физики профилированных кристаллов, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук

Защита состоится «__» _____ 2021 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твёрдого тела Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твёрдого тела Российской академии наук и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.136.01 (Д 002.100.02),
доктор технических наук

Курлов В.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На протяжении последних десятилетий в рамках науки о создании новых материалов активно проводятся исследования по разработке наноструктурированных материалов. Главенствующую роль в появлении уникальных физических и химических свойств в таких материалах играет структура внутренних границ раздела, таких как границы зерен и межфазные границы раздела. К подобным свойствам, например, можно отнести высокие механические характеристики мелкозернистых материалов в сравнении с традиционными, в которых на первый план выходят именно объемные свойства фаз. Одним из наиболее распространенных типов наноматериалов являются тонкие пленки. В буквальном смысле слова, пленки представляют собой атомные слои некоторого материала, которые наносятся на поверхность объемного материала (подложки) с целью придания ему требуемых физических или химических характеристик. Понятие «тонкие», как правило, распространяется на толщины в интервале от нескольких атомных слоев до единиц микрометров. Помимо варьирования толщины, возможно изготовление пленок с заданной объемной микроструктурой, в частности, с заданной зеренной структурой, где в зависимости от параметров роста размер зерен может быть уменьшен вплоть до единиц нанометров. Более того, помимо изменения размеров зерен в пленке, возможно создание определенных типов границ зерен и их пространственных конфигураций (так называемая инженерия границ зёрен). В качестве дополнительной степени свободы для придания уникальных свойств возможно создание составной объемной микроструктуры, которая состоит из нескольких пленок различных фаз, уложенных определенным образом вдоль нормали к поверхности подложки. Такая структура будет являться многослойной.

Широкое распространение имеют многослойные структуры (МС) на основе чередующихся слоев двух фаз (бислоев), где наибольший интерес вызывают МС с толщинами слоев в интервале от единиц до нескольких десятков нанометров. К настоящему моменту весомая доля работ, касающихся исследования МС, относятся к структурам, состоящим из чередующихся слоев (кристаллических или аморфных) фаз чистых металлов. По характеру взаимодействия компонент металлические МС можно условно разделить на три класса: системы с полной нерастворимостью компонент друг в друге (например, Cu/W, Cu/Mo), системы с частичной растворимостью компонент (при температурах > 500 °С; например, Cr/W, Cu/Co), системы с полной растворимостью компонент в широком интервале температур (например, Mo/W). Подавляющее количество исследований МС посвящено изучению гигантского магниторезистивного эффекта, открытого в 1989 г. в МС системы Fe/Cr. Также можно выделить большое число исследовательских работ, в которых изучаются оптические свойства МС. Это связано с тем, что чередование наноразмерных слоев позволяет добиться эффективного отражения излучения с длинами волн в рентгеновской и ультрафиолетовой областях спектра. Поэтому МС некоторых металлических систем элементов быстро нашли свое применение в качестве зеркал. Не последнее место занимают и исследования уникальных механических свойств МС. Они обладают, например, повышенными модулями упругости, твердости и предела текучести, где на первый план выходят МС металлических систем. Первые исследования механических свойств таких МС начались еще в конце 1980-х гг. К настоящему моменту, наряду с большим количеством экспериментальных результатов, разработаны математические модели,

предсказывающие появление высоких значений модулей текучести и твердости, широко изучены особенности взаимодействия дислокаций с межфазными границами раздела (границами между слоями). В последние годы появляется все больше работ, посвященных использованию МС металлических систем в качестве радиационно-стойких покрытий, где межфазные границы раздела служат в качестве стоков для радиационных дефектов.

Однако, несмотря на превосходные физические свойства изготовленных МС, в них может происходить дестабилизация созданной слоистой микроструктуры. Наибольший интерес вызывает стабильность МС металлических систем элементов с полной нерастворимостью компонент друг в друге, которые могут находить практическое применение при эксплуатации в условиях высоких температур. Объемная микроструктура МС состоит из большого числа внутренних границ раздела, которые, собственно, и служат источником уникальных свойств таких наноматериалов. Однако, подобная микроструктура далека от термодинамически равновесного состояния, так как система, несомненно, стремится уменьшить избыточную поверхностную энергию. Ключевым процессом, который приводит к деградации слоистой микроструктуры, является твердофазное «смачивание». Этот процесс основывается на изменении геометрии стыков границ раздела в сторону уменьшения избыточной энергии в соответствии с величинами поверхностных энергий этих самых границ. Это приводит к формированию канавок на границах зерен одной фазы, «смоченных» второй твердой фазой. При этом канавки будут постепенно углубляться внутрь границ зерен (объема слоя), причем кинетика процесса будет экспоненциально ускоряться с ростом температуры. Дополнительно, процесс смачивания может тесно переплетаться с релаксацией остаточных механических напряжений, которые часто наблюдаются в слоях МС. Таким образом, изучение этих процессов является необходимым шагом для разработки способов по контролю за устойчивостью структуры чередующихся слоев.

Высокий интерес исследователи проявляют к МС системы Cu/W в связи с полным отсутствием взаимной растворимости компонент вплоть до температур плавления меди и крайне малыми коэффициентами объемной гетеродиффузии. При этом МС системы Cu/W обладают высоким механическими характеристиками и радиационной стойкостью, а путем изменения толщин слоев меди можно в широких пределах изменять еще и электро- и теплопроводность структуры. Помимо потенциального применения в качестве радиационно-стойких покрытий, сравнительно недавно МС системы Cu/W были опробованы в достаточно нетривиальном своем приложении: они использовались в качестве твердофазных припоев, где путем правильно подобранной комбинации толщин слоев меди и вольфрама возможно соединять материалы с сильно различающимися коэффициентами термического расширения при сохранении высоких механических характеристик припоя. Поверхностные энергии наблюдаемых границ зерен в вольфраме и меди, а также энергии их межфазных границ раздела, различаются значительно. Это несомненно должно приводить к дестабилизации слоистой микроструктуры и ее постепенной деградации во время термического отжига. Таким образом, детальное изучение особенностей процесса деградации необходимо для расширения области применения МС данной системы элементов.

Цель работы – экспериментально изучить влияние толщин чередующихся наноразмерных слоев меди и вольфрама, а также характера их расположения в объеме МС на

термическую эволюцию остаточных механических напряжений в слоях и процесс термической деградации МС системы Cu/W.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1) Формирование МС системы Cu/W с различными толщинами слоев меди и вольфрама в бислоях и различными комбинациями этих бислоев в объеме МС. Исследование состояния их микроструктуры и величины остаточных механических напряжений в слоях после изготовления;

2) Сравнительный анализ особенностей процесса релаксации остаточных механических напряжений в изготовленных образцах МС во время отжига в интервале температур 400–600 °С;

3) Сравнительный анализ особенностей термической деградации слоистой микроструктуры изготовленных образцов МС во время отжига при температуре 800 °С.

Научная новизна:

1) Экспериментально обнаружено, что значения остаточных механических напряжений в изготовленных МС зависят от толщин слоев меди и вольфрама. Впервые экспериментально получено значение силы, создаваемой межфазной границей раздела Cu(111)/W(110), и определена ее зависимость от температуры отжига в МС системы Cu/W. Обнаружено, что существует дополнительный источник механических напряжений, который действует одинаково на все бислои и связан с воздействием подложки на МС;

2) Экспериментально обнаружено, что количество медных кристаллитов, которые появляются на поверхности МС после отжига, зависит от толщины слоев меди и вольфрама в бислоях, а также способа уложения бислоев в объеме МС, если комбинируются бислои различного типа. С началом деградации кристаллиты исчезают и атомы меди диффундируют обратно в объем МС;

3) Экспериментально обнаружено, что с ростом температуры отжига (при фиксированной его длительности) величина силы, создаваемой межфазными границами раздела Cu(111)/W(110), линейным образом уменьшается до нулевого значения;

4) Экспериментально установлено, что формирование нанокompозита (НК) сопровождается появлением пустот в его объеме, а объемная микроструктура НК зависит от толщин слоев меди и вольфрама в бислоях. Обнаружено, что термическая деградация МС с комбинацией разных типов бислоев приводит к появлению НК с составной микроструктурой;

5) С помощью *in situ* анализа методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) впервые экспериментально определена температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии меди в вольфраме в МС системы Cu/W;

6) Разработаны методики экспериментального анализа распределения упругой деформации в слоях по глубине МС и распределения упругой деформации по глубине в традиционных тонких пленках. Впервые экспериментально получены профили распределения деформации в слоях вольфрама по глубине МС системы Cu/W.

Теоретическая и практическая значимость:

- 1) Выявлено, что интенсивность оттока меди поддается контролю через подбор комбинации толщин слоев меди и вольфрама, что может найти свое применение в области создания твердофазных припоев на основе МС системы Cu/W;
- 2) Процесс высокотемпературной термической деградации МС системы Cu/W можно рассматривать как новый метод изготовления НК данной системы элементов. Комбинация толщин слоев меди и вольфрама в объеме МС определяет объемную микроструктуру НК, что дает инструмент для получения материала с желаемыми физическими свойствами;
- 3) Полученная экспериментально температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии меди в вольфраме может быть использована для расчета кинетики диффузионных процессов в наноматериалах данной системы элементов;
- 4) Разработаны методики экспериментального анализа распределения упругой деформации по глубине в тонких пленках и МС;
- 5) Обнаружено, что величина силы, создаваемой межфазными границами раздела, может оказывать определяющее влияние на конечную величину остаточных механических напряжений в слоях, а также изменяться в процессе отжига.

Методы исследования.

Для формирования образцов МС применялся метод магнетронного распыления мишени. Исследование физических характеристик сформированных и отожжённых образцов производилось с помощью методов оже-электронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Экспериментально установлено, что величины остаточных механических напряжений в слоях МС системы Cu/W определяются толщинами слоев меди и вольфрама, однако всегда имеют сжимающий характер. Впервые экспериментально получено значение величины силы, создаваемой межфазной границей раздела Cu(111)/W(110): $11,25 \pm 0,56$ Дж/м². Экспериментально обнаружено, что существует дополнительный источник механических напряжений с величиной $0,84 \pm 0,13$ ГПа, который действует одинаково на все бислои МС и, вероятно, связан с воздействием подложки на МС;
- 2) Показано, что процесс релаксации остаточных механических напряжений сопровождается оттоком атомов меди из объема МС. В образцах МС с одним типом бислоев количество медных кристаллитов зависит от толщины слоев меди и вольфрама. В образцах МС с двумя типами бислоев интенсивность оттока зависит от характера укладки бислоев в объеме МС: бислои со слоями меди большей толщины у поверхности МС приводят к более интенсивному оттоку атомов меди;
- 3) Экспериментально установлено, что после отжига при температурах 700–800 °С (длительность 100 мин) наблюдается деградация слоистой микроструктуры МС и формирование микроструктуры нанокompозита (НК). Деградация МС с двумя типами бислоев приводит к появлению НК с составной объемной микроструктурой, повторяющей расположение бислоев в изначальной МС. Обнаружено, что формирование НК сопровождается появлением пустот в его

объеме. Развитость структуры пустот определяются соотношением толщин слоев меди и вольфрама в первоначальной МС.

4) Разработана методика экспериментального анализа распределения упругой деформации в слоях по глубине МС. Экспериментально получены профили распределения деформации в слоях вольфрама в МС с двумя типами бислоев. Вид распределения упругой деформации (механических напряжений) в бислоях оказывает влияние на интенсивность оттока атомов меди во время высокотемпературного отжига МС.

Достоверность полученных результатов.

Использование современных методов исследования (сканирующая электронная микроскопия, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия, оже-электронная спектроскопия, рентгеновская дифракция) позволило получить надежные экспериментальные данные о термической эволюции микроструктуре изученных образцов МС. Все измерения производились с использованием аттестованного экспериментального оборудования. Полученные экспериментальные результаты не противоречат литературным данным, которые относятся к изучению схожих физических процессов в подобных объектах исследования (МС других металлических систем элементов).

Результаты диссертационной работы были получены в ходе выполнения работ, поддержанных грантами: № 19-33-90125 Российского фонда фундаментальных исследований, № 612552 EU FP7-PEOPLE-2013-IRSES Project EXMONAN – Experimental investigation and modelling of nanoscale solid state reactions with high technological impact.

Вклад автора.

Представленные в диссертации результаты получены автором лично или при его определяющем участии. Автор лично занимался постановкой и реализацией экспериментов: анализ величины остаточных механических напряжений в слоях, исследования кристаллографической текстуры и получение $\theta/2\theta$ -спектров с помощью метода рентгеновской дифракции, изучение поверхностной и объемной микроструктуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии, химический анализ поверхности отожженных образцов и *in situ* анализ кинетики зернограничной диффузии методом оже-электронной спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в экспериментальном анализе методом рентгеновской дифракции, данные которого были в дальнейшем использованы для определения формы профилей распределения деформации вольфрама по глубине МС. Автор самостоятельно анализировал полученные экспериментальные данные, определял итоговые выводы, занимался опубликованием научных результатов и их представлением на научных конференциях.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: XVI International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (2019, Париж), «Актуальные проблемы прочности» LXI Международная конференция, посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала (Тольятти, 2019), The 6th International

Symposium BULK NANOMATERIALS: from fundamentals to innovations BNM-2019 (2019, Уфа), XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» ИМЕТ РАН (2019, Москва), Двенадцатое ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практическом семинаре «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (2019, Черноголовка), Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона химических элементов (2019, Москва), VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2019, Москва), 36th SAOG Meeting (2020, Фрибург), Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (2020, Москва), Тринадцатое ежегодное заседание Научного Совета по физике конденсированных сред при отделении физических наук РАН и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (2020, Черноголовка); Вторая Международная Конференция ФКС-2021 «Физика конденсированных состояний», посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна (2021, Черноголовка); Вторая Международная Конференция ФКС-2021 «Физика конденсированных состояний», посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна (2021, Черноголовка).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 7 публикаций в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 148 наименований, изложена на 159 страницах, содержит 70 рисунков и 6 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ представлены актуальность выбранной темы диссертационной работы, приведены ее цель и поставленные задачи, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

ПЕРВАЯ ГЛАВА содержит краткое изложение теоретических и экспериментальных работ, направленных на исследование физических свойств МС, термической эволюции микроstructures МС различных металлических систем элементов (с низкой растворимостью компонент друг в друге), где особое внимание уделено процессам, происходящим в МС системы Cu/W. Сжато представлены основные достижения в области изучения механических, оптических и магнитных свойств, повышенной радиационной стойкости МС металлических систем элементов, которые являются причиной повышенного интереса к данному классу наноматериалов. Приведены экспериментальные свидетельства деградации слоистой микроstructures МС: появление локальных разрывов в слоях одной фазы, покрытых атомами другой фазы. Определена основная причина изменения микроstructures во время термического отжига: уменьшение избыточной поверхностной энергии, связанной с внутренними границами

раздела, а именно границами зерен и межфазными границами раздела. Данный механизм основан на появлении контактного угла твердофазного смачивания в стыке граница зерен-межфазная граница раздела, величина которого определяется величинами поверхностных энергий. После формирования контактного угла смачивания происходит рост канавки вглубь границы зерен, что приводит к появлению разрыва слоя. Представлены экспериментальные результаты исследования термической стабильности МС системы Cu/W, опубликованные в литературе на момент начала выполнения диссертационной работы. При изучении МС данной системы элементов, впервые обнаружено, что этап появления канавок вдоль границ зерен предваряется релаксацией остаточных механических напряжений, которые присутствуют в слоях после изготовления МС. Релаксация механических напряжений сопровождается оттоком атомов меди из объема МС, что приводит к появлению медных кристаллитов на ее поверхности. Кинетика роста канавок определяется диффузией атомов вольфрама вдоль внутренних границ раздела.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ описаны использованные в диссертационной работе материалы и методы исследования.

Для исследования зависимости термической стабильности МС системы Cu/W от толщин слоев и характера их уложения в объеме изготавливались образцы двух видов: с одним типом бислоев (ОТБ) и с двумя типами бислоев (ДТБ). Образцы обоих видов формировались на поверхности буферного слоя вольфрама толщиной 25 нм, нанесённого на полированную поверхность подложки монокристалла сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ среза (0001) площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$.

В образцах первого вида (с ОТБ) весь объем МС состоит из одинаковых пар слоев медь-вольфрам (бислоев) с заданной толщиной каждого слоя. Для изучения влияния толщин слоев меди и вольфрама в бислоях на термическую стабильность МС с ОТБ были созданы следующие образцы: 3 нм Cu / 3 нм W, 3 нм Cu / 10 нм W, 10 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W, 10 нм Cu / 10 нм W. Число бислоев во всех образцах МС равно 20. Образцы МС второго вида (с ДТБ) состоят из 10 бислоев типа 10 нм Cu / 3 нм W и 10 бислоев типа 3 нм Cu / 3 нм W. Для обозначения образцов данного вида будут использоваться следующие сокращения: (10Cu/3W)+(3Cu/3W), где бислои 10 нм Cu / 3 нм W располагаются в верхней части МС, и (3Cu/3W)+(10Cu/3W), где бислои 10 нм Cu / 3 нм W располагаются в нижней части МС. Схематическое изображение образцов с ОТБ представлено на Рис. 1а, а образцов с ДТБ – на Рис. 1б.

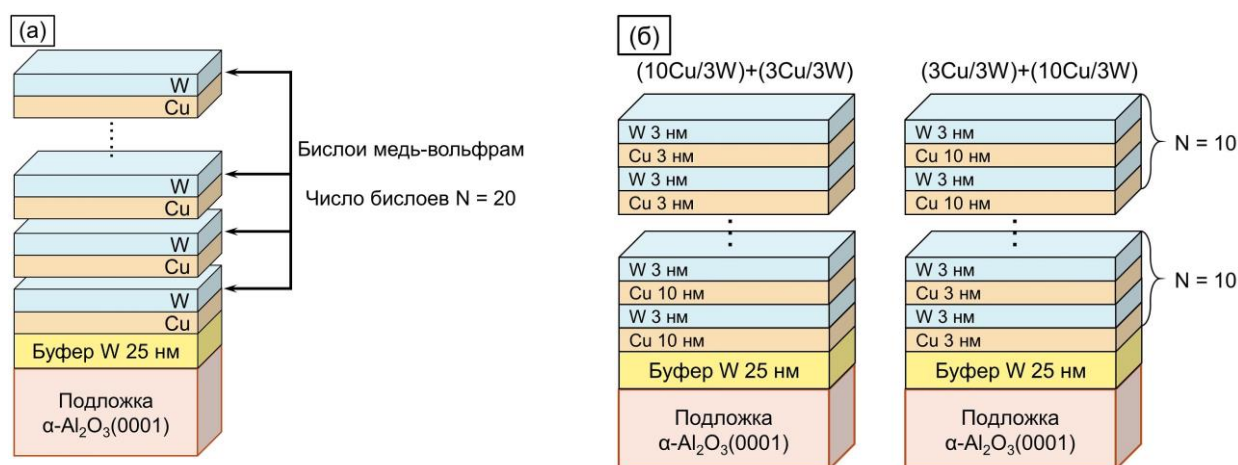


Рисунок 1 – Схематическое изображение объемной микроструктуры МС с одним типом бислоев (ОТБ) (а) и МС с двумя типами бислоев (ДТБ) (б)

Для изготовления образцов каждого вида использовался метод магнетронного распыления мишени. Поверхности сапфировых подложек очищались в ультразвуковой ванне в растворах ацетона и этанола. Во время процесса напыления подложка дополнительно не подогревалась. При помещении каждой подложки внутрь вакуумной камеры магнетрона ($< 10^{-8}$ мбар) производилась дополнительная очистка в плазме в течение 5 мин с приложением переменного смещения напряжением 100 В при рабочем давлении $1,6 \times 10^{-2}$ мбар. Для процесса распыления использовались мишени из чистых вольфрама (99,95 масс. %) и меди (99,99 масс. %) в конфокальном расположении. Напыление проводилось при приложенном переменном смещении (100 В) на подложке при рабочем давлении порядка 5×10^{-3} мбар (мощность 200 Вт).

Образцы каждого вида изотермически отжигались в течение 100 мин в высоком вакууме ($< 10^{-5}$ мбар) при температурах в интервале 400–800 °С с шагом 100 °С, где скорость нагрева равнялась 20 °С/мин. После окончания отжига образцы МС постепенно охлаждались в вакууме.

Для визуального изучения микроструктуры поверхности и объема образцов МС до и после отжига использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования проводились на СЭМ Hitachi S-4800. Подготовка шлифов производилась при помощи аргонной полировки на приборе Hitachi IM4000Ar и методом фокусированного ионного пучка на приборе FEI Helios NanoLab 660.

Для химического анализа поверхностей образцов МС после отжига использовался метод Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Исследования проводились с помощью спектрометра Physical Electronics PHI-4300 SAM.

С помощью метода сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) проводилось изучение микроструктуры объема МС под медным кристаллитом. Исследования проводились на СПЭМ JEOL JEM-2200fs. Вырез ламели осуществлялся методом фокусированного ионного пучка на приборе FEI Helios NanoLab 660.

Метод рентгеновской дифракции (РД) применялся для исследования кристаллографической текстуры, средних значений остаточных механических напряжений в слоях и распределения упругой деформации в слоях вольфрама по глубине МС. Использовался дифрактометр Bruker D8 DISCOVER, оборудованный источником рентгеновских лучей $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ (40 кВ, 40 мА). Для изучения распределения упругой деформации в слоях вольфрама съемка производилась в скользящей геометрии пучка с источником, создающим первичный пучок рентгеновских лучей с волновым вектором в плоскости МС, что позволяет регистрировать сигнал дифракции от плоскостей, перпендикулярно расположенных к поверхности МС.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ приведены экспериментальные результаты исследования микроструктуры и величины остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама МС с ОТБ после изготовления.

Все изготовленные МС обладают равномерной слоистой микроструктурой, а различного рода макродефекты, например, трещины или поры, отсутствуют. Отличительной особенностью является наличие волнообразной геометрии слоев: слои, расположенные ближе к поверхности подложки, имеют более плоскую геометрию, тогда как с увеличением порядкового номера слоя волнистость его геометрии возрастает. Подобная волнообразная структура может быть связана с процессом роста слоев, при котором происходит накопление точечных дефектов, в первую очередь, неравновесных вакансий.

Всем образцам свойственно наличие характерных сателлитных пиков вблизи дифракционных максимумов чистых меди и вольфрама на $\theta/2\theta$ -спектрах РД в интервале углов 2θ 30–50° (Рис. 2а). Сателлитные пики возникают из-за наличия ненулевой структурной амплитуды периодически чередующихся бислоев. В дальнейшем анализ формы сателлитных пиков будет использоваться для оценки степени деградации МС.

Во всех исследуемых образцах МС было обнаружено наличие сильной кристаллографической текстуры в слоях меди и вольфрама. На Рис. 2б представлены полюсные фигуры семейства плоскостей $\{111\}$ меди и $\{110\}$ вольфрама образца МС 10 нм Cu / 10 нм W. Слои меди состоят из атомных плоскостей (111), уложенных параллельно поверхности подложки, а слои вольфрама – из атомных плоскостей (110). Набор из шести симметрично расположенных интенсивных полюсов меди $\{111\}$ ($\psi = 70,53^\circ$) и вольфрама $\{110\}$ ($\psi = 60^\circ$) указывает на наличие предпочтительной кристаллографической ориентации в плоскостях слоев. Три полюса с углами $\psi = 36^\circ$ на полюсной фигуре вольфрама (выделены белыми стрелками) вероятно относятся к атомным плоскостям $\{110\}$ буферного слоя вольфрама, некоторая часть которого может обладать текстурой с плоскостями роста (111). На полюсной фигуре меди шесть дополнительных полюсов вблизи от полюсов $\{111\}$ (выделены черными стрелками) относятся к плоскостям $\{110\}$ зерен вольфрама в нанослоях вольфрама, а три полюса с углами $\psi = 37^\circ$ (выделены белыми стрелками) – относятся к части буферного слоя с плоскостями роста (111) из-за близости углов дифракции. Таким образом, слои меди и вольфрама в МС обладают кристаллографической текстурой $\text{Cu}\{111\}\langle -101\rangle\parallel\text{W}\{110\}\langle -111\rangle$. Наличие набора из шести симметричных полюсов на полюсных фигурах меди и вольфрама вероятно связано с появлением плоскостей двойникования.

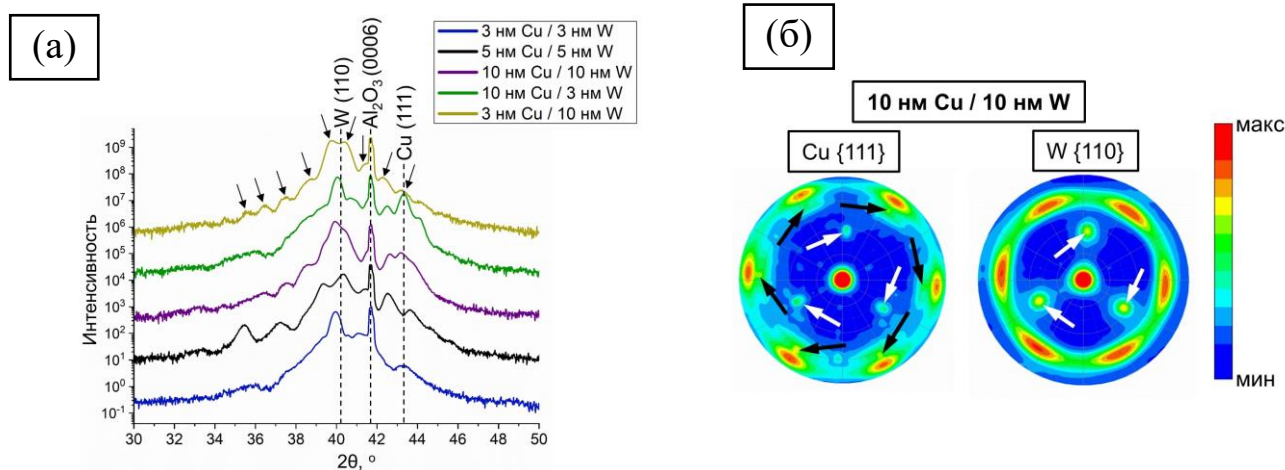


Рисунок 2 – Сателлитные пики (отмечены стрелками) на $\theta/2\theta$ -спектрах образцов МС после формирования (а); полюсные фигуры $\{111\}$ меди и $\{110\}$ вольфрама образца МС 10 нм Cu / 10 нм W после формирования (б)

В слоях всех образцов МС были обнаружены высокие остаточные механические напряжения (Рис. 3а). Экспериментально полученные средние значения механических напряжений в слоях меди и вольфрама имеют сжимающий характер, что идет вразрез с типичным для МС напряженным состоянием, где слои одной фазы оказываются в сжатом состоянии, а слои другой фазы – в растянутом. Сами по себе значения достаточно высоки: наибольшее значение $\sim -6,75$ ГПа наблюдается в слоях вольфрама в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W. В образцах МС

10 нм Cu / 3 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W механические напряжения в слоях принимают очень близкие средние значения, т.е. «скачок» толщины слоев вольфрама с 3 до 10 нм почти не оказывает влияния на напряженное состояние. В образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W и 3 нм Cu / 10 нм W средние значения механических напряжений в слоях меди слабо зависят от толщины слоев вольфрама и принимают значения $\sim -2,5$ ГПа. В образце МС 5 нм Cu / 5 нм W остаточные механические напряжения в слоях меди и вольфрама принимают практически одинаковые средние значения.

Можно выделить три основных вклада в величину остаточных механических напряжений: механические напряжения, создаваемые несоответствием межплоскостных расстояний на границе раздела между слоями; механические напряжения, создаваемые силой, действующей вдоль межфазной границы раздела между слоями меди и вольфрама; механические напряжения, связанные с процессом роста. Второй вклад появляется из-за наличия дополнительной работы, которую необходимо затратить, чтобы упруго деформировать поверхность межфазной границы раздела единичной площади, деформируя смежные слои на одинаковую величину.

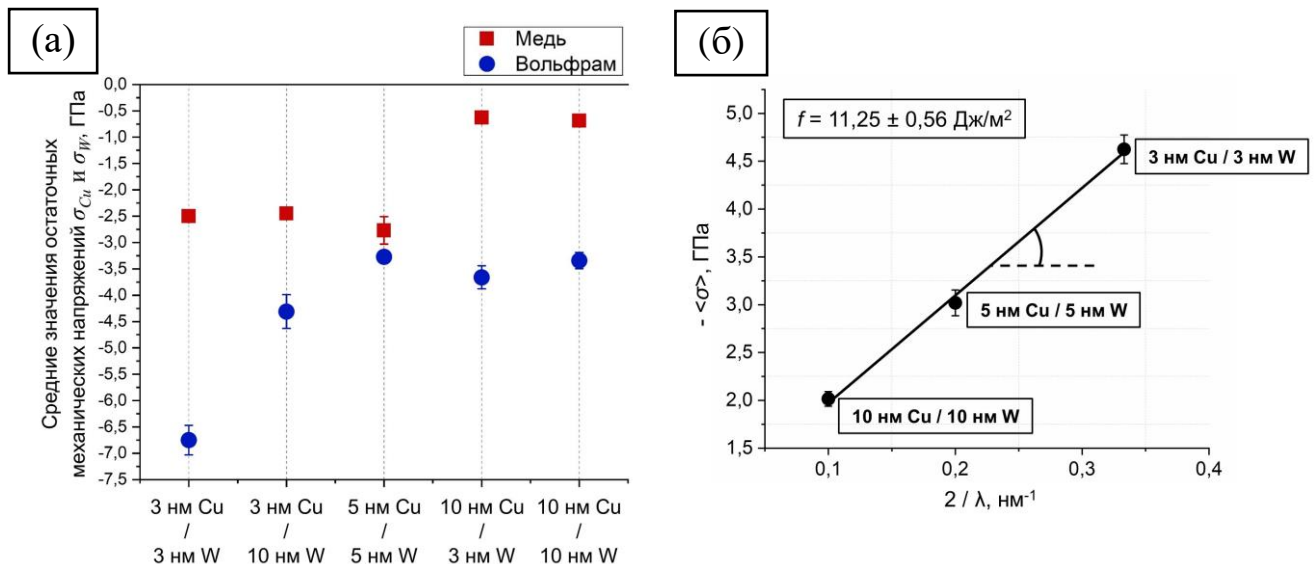


Рисунок 3 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама МС с ОТБ после их формирования (а); экспериментальное определение величины механических напряжений f , создаваемых межфазными границами раздела Cu(111)/W(110) (б)

На основе измеренных остаточных механических напряжений в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W, было рассчитано значение силы, создаваемой межфазной границей раздела (111)Cu/(110)W. Расчет производился с помощью выражения:

$$\sigma_{под} = \frac{2f}{\lambda} + \langle \sigma \rangle, \quad (1)$$

где $\sigma_{под}$ – значение механических напряжений, полученное из анализа кривизны подложки; $\langle \sigma \rangle = (\sigma_{Cu} + \sigma_W) / 2$ – среднее значение механических напряжений (для слоев одинаковой толщины $t_{Cu} = t_W = t$); λ – толщина бислоя; f – величина силы, создаваемой межфазной границей раздела, на единицу длины (в общем случае f – это тензор 2-го ранга; тензор принимается отнесенным к главным осям с одинаковыми диагональными компонентами, т.е. $f_{11} = f_{22} = f, f_{12(21)} = 0$). В связи с малостью толщин МС (145–425 нм) при толщине подложки равной 500 мкм, принимается, что

кривизна подложки мала, т.е. $\sigma_{nod} \approx 0$ ГПа. Угол наклона линейной функции в координатах $-\langle\sigma\rangle$ ($2/\lambda$) определяет значение f (Рис. 3б).

Рассчитанное значение $f = 11,25 \pm 0,56$ Дж/м² отличается от типичных значений для металлических систем элементов высокой абсолютной величиной. Положительный знак означает, что в объеме слоев создаются уравновешивающие механические напряжения отрицательного знака (сжимающие). При этом деформация в смежных слоях одинакова, но величины механических напряжений определяются модулями упругости слоев и их толщинами. Имеется ненулевое пересечение линейной функции с осью $-\langle\sigma\rangle$ при $\lambda \rightarrow \infty$ ($2/\lambda \rightarrow 0$) равное $\sigma_{MC/nod} = 0,84 \pm 0,13$ ГПа, т.е. существует еще один источник механических напряжений, действующий на объем МС. Появление $\sigma_{MC/nod}$ вероятно связано с воздействием подложки на бислои МС.

Предполагается, что причиной наличия высоких сжимающих остаточных механических напряжений в слоях является высокое значение силы $f \approx 11,25$ Дж/м² и влияние источника механических напряжений с величиной $\sigma_{MC/nod} \approx 0,84$ ГПа. Действие этих сил будет преимущественно уравновешиваться механическими напряжениями в объемах слоев. В случае слоев меди, уравновешивающие механические напряжения будут преобладать над положительными механическими напряжениями когерентности (для наблюдаемой кристаллографической текстуры), приводя к наблюдаемым сжимающим напряжениям.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ приведены экспериментальные результаты исследования влияния термического отжига в интервале температур 400–700 °С на микроструктуру и остаточные механические напряжения в слоях МС с ОТБ.

Постоянство формы и интенсивности спутанных пиков на $\theta/2\theta$ -спектрах (Рис. 2а) образцов МС, отожженных в интервале температур 400–600 °С, показал, что первоначальная слоистая микроструктура не претерпевает значительных изменений. Однако, во всех образцах МС, кроме 10 нм Cu / 10 нм W, после отжига при температуре 700 °С наблюдается заметное изменение формы спутанных пиков, что указывает на начало процесса деградации слоистой микроструктуры.

На Рис. 4 представлены температурные зависимости остаточных механических напряжений в слоях, $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$, в интервале температур отжига 400–700 °С.

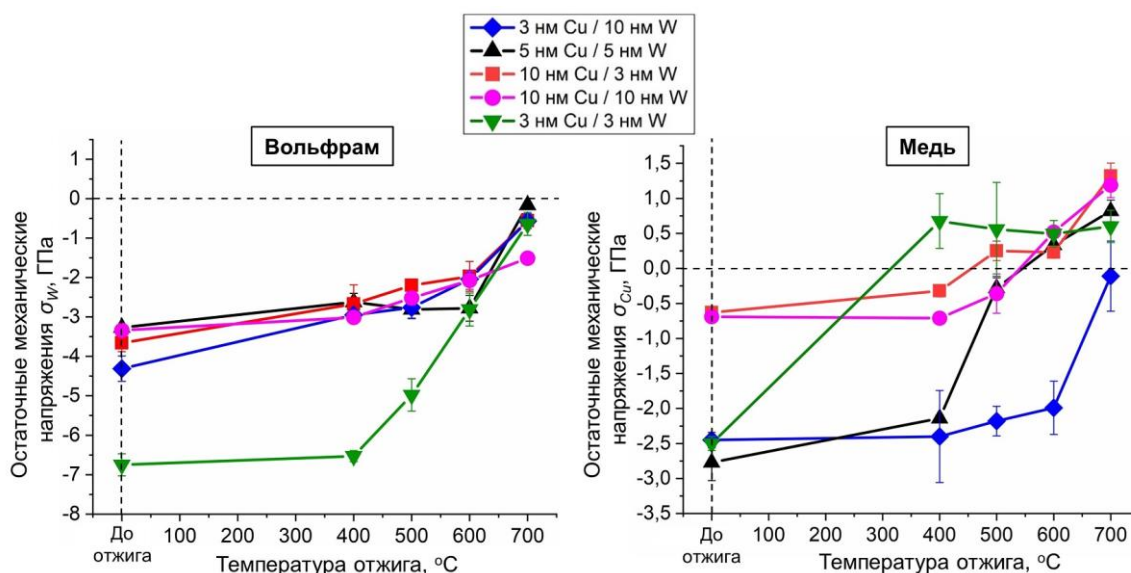


Рисунок 4 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в МС с ОТБ после отжига при различных температурах

В образцах МС 3 нм Cu / 10 нм W, 10 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W, остаточные механические напряжения в слоях вольфрама σ_W принимают близкие средние значения (с учетом экспериментальной ошибки измерений) во всем интервале температур 400–700 °C. В образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W, начиная с температуры 600 °C, значения σ_W также попадают в общий интервал значений. Значения σ_W в образцах МС 10 нм Cu / 10 нм W отклоняются от общего интервала при температуре 700 °C. Во всех образцах МС величины σ_W стремятся к нулевому значению.

Иной характер изменений наблюдается у кривых $\sigma_{Cu}(T)$, которые, напротив, достаточно сильно различаются между собой: схожее поведение $\sigma_{Cu}(T)$ наблюдается лишь в образцах МС 10 нм Cu / 3 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W. С учетом экспериментальной ошибки измерений во всех образцах МС средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди с ростом температуры отжига устремляются в область растягивающих напряжений. Таким образом, в слоях меди не наблюдается исчезновение механических напряжений, а происходит смена их знака.

На Рис. 5 представлена зависимость величины f от температуры отжига, где значения для различных температур были определены с помощью уравнения (1). Релаксация первоначальных механических напряжений в слоях приводит к уменьшению величины f , где при температуре ~ 650 °C $f \approx 0$ Дж/м². Зависимость $f(T)$ имеет вид линейной функции, т.е. процесс не является термически активированным, хотя $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$ имеют ярко выраженный активационный характер. Напротив, с ростом температуры отжига величина $\sigma_{МС/под}$ сперва возрастает (при 400 °C), однако потом снова уменьшается (при 500 и 600 °C), принимая ненулевые значения, близкие к первоначальным.

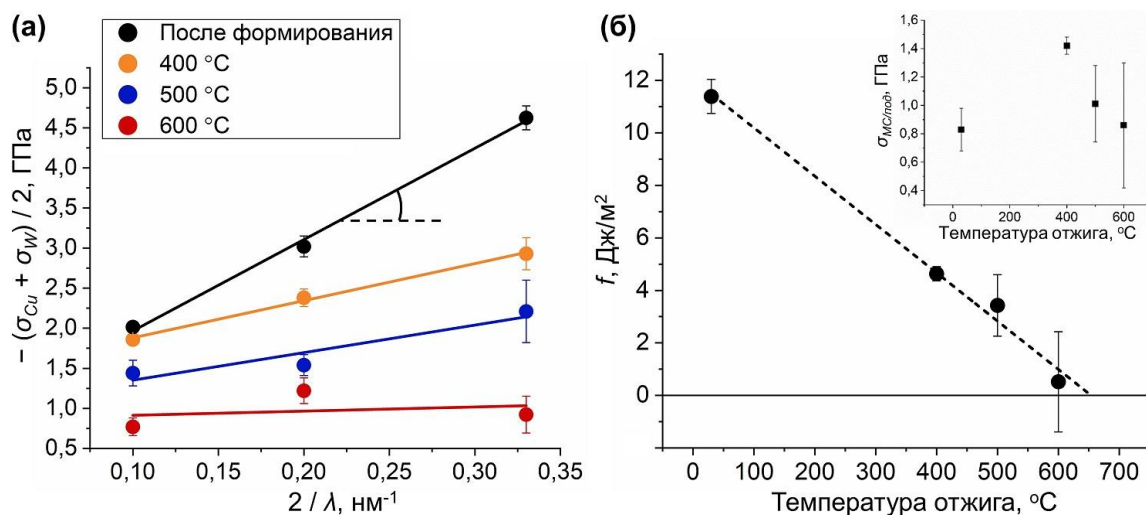


Рисунок 5 – Экспериментальное определение величины механических напряжений f в образцах МС после отжига в интервале температур 400–600 °С с помощью выражения (1) (а); аппроксимация полученных значений $f(T)$ линейной функцией и значения $\sigma_{MC/под}$ в зависимости от температуры отжига (б)

Величина f может возрастать с ростом числа дислокаций несоответствия и, наоборот, убывать с ростом степени когерентности атомных плоскостей на границе. Для наблюдаемой кристаллографической текстуры слоев механические напряжения когерентности в слоях меди растягивающие. Переход механических напряжений в слоях меди в область положительных значений может быть связан со стремлением системы уменьшить величину f , увеличив степень когерентности межфазных границ раздела (111)Cu/(110)W. Некоторая доля растягивающих напряжений может появляться во время охлаждения образцов из-за различия коэффициентов термического расширения α , т.к. коэффициент термического расширения меди выше, чем таковой вольфрама. Ожидается, что взаимодействие МС с подложкой при повышенных температурах незначительно, т.к. среднее значение коэффициента термического расширения α -Al₂O₃ близко к таковому вольфрама.

Во всех образцах МС в процессе термического отжига происходит отток атомов меди из объема МС на ее поверхность в виде массивных медных кристаллитов, т.е. при повышенных температурах пластическая деформация (релаксация остаточных механических напряжений) в слоях меди реализуется по механизму зернограничной диффузионной ползучести. После отжига при температуре 400 °С большинство наблюдаемых частиц имеют форму вытянутых граненых усов (вискеров). С ростом температуры отжига кристаллиты стремятся принять более сферическую форму. Пример медного вискера представлен на Рис. 6а (образец МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °С).

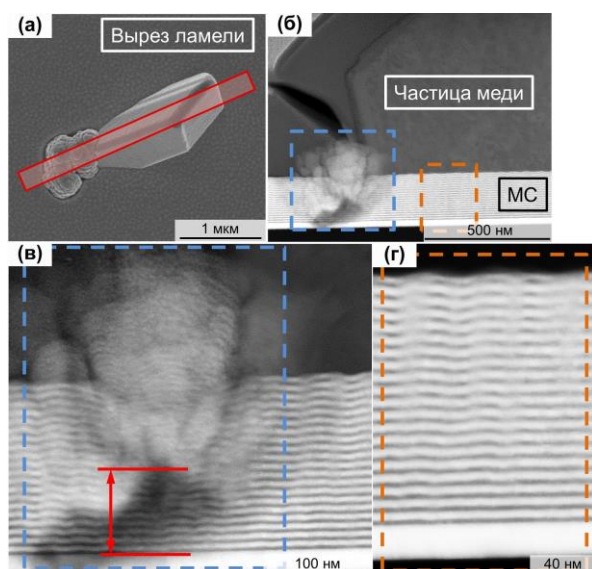


Рисунок 6 – СЭМ-изображение области выреза ламели (образец МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °С) (а) и СПЭМ-изображения (темнопольные) объема МС в низком (б) и высоком увеличении (в,г) у основания медного кристаллита и вдали от него

На Рис. 6а обозначена область выреза ламели для СПЭМ, который захватывает область основания кристаллита с разрушенной частью объема МС. На Рис. 6б представлено изображение области под кристаллитом в малом масштабе, а на Рис. 6в – при высоком увеличении. Геометрический размер кристаллита существенно больше толщины МС, что указывает на крайне высокую кинетику массопереноса. Это может быть связано с высокой концентрацией неравновесных вакансий в слоях меди после формирования. В частности, схожее ускорение массопереноса было обнаружено в объемных сплавах системы Nd–Dy–Fe–Co–Cu–W, подвергнутых кручению под высоким давлением: повышенная концентрация дефектов приводит к увеличению коэффициента объемной диффузии γ -Fe на 10-12 порядков относительно коэффициента обычной термической диффузии при заданной температуре кручения. До половины объема МС (до десяти слоев) под основанием кристаллита остается неразрушенным, т.е. лишь верхняя часть объема МС задействована в его формировании. В то же время слои меди вблизи основания кристаллита не исчезают, и смыкания поверхностей слоев вольфрама не происходит, что исключает вклад капиллярной природы в движущую силу оттока атомов меди. Релаксация механических напряжений в тех слоях меди, которые расположены ближе к поверхности подложки, вероятно, происходит по механизму дислокационной ползучести. Вдали от медного кристаллита никаких существенных изменений микроструктуры слоев не наблюдается (Рис. 6г).

На Рис. 7 представлены СЭМ-изображения низкого увеличения поверхностей образцов МС 3 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W. Наибольший размер кристаллитов наблюдался в образцах МС 10 нм Cu / 10 нм W, но количество кристаллитов наименьшее среди всех исследованных образцов МС (с ОТБ). Наоборот, в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С обнаружена наибольшая плотность кристаллитов при их наименьшем размере. После отжига при температуре 400 °С медные кристаллиты не обнаружены на поверхности образцов МС 10 нм Cu / 10 нм W и 3 нм Cu / 3 нм W. Это может быть связано с дислокационной ползучестью во всех слоях на начальном этапе релаксации. Количество и размеры кристаллитов на поверхности образцов МС 5 нм Cu / 5 нм W имеют промежуточный характер относительно других МС (кристаллиты обнаружены уже при температуре 400 °С). Прямой корреляции между количеством кристаллитов и эволюцией средних значения

механических напряжений не прослеживается (Рис. 4), поэтому ключевую роль играет распределение механических напряжений по толщине МС: в каждом слое меди будет действовать свое значение механических напряжений, которое и будет определять механизм пластической деформации во время отжига.

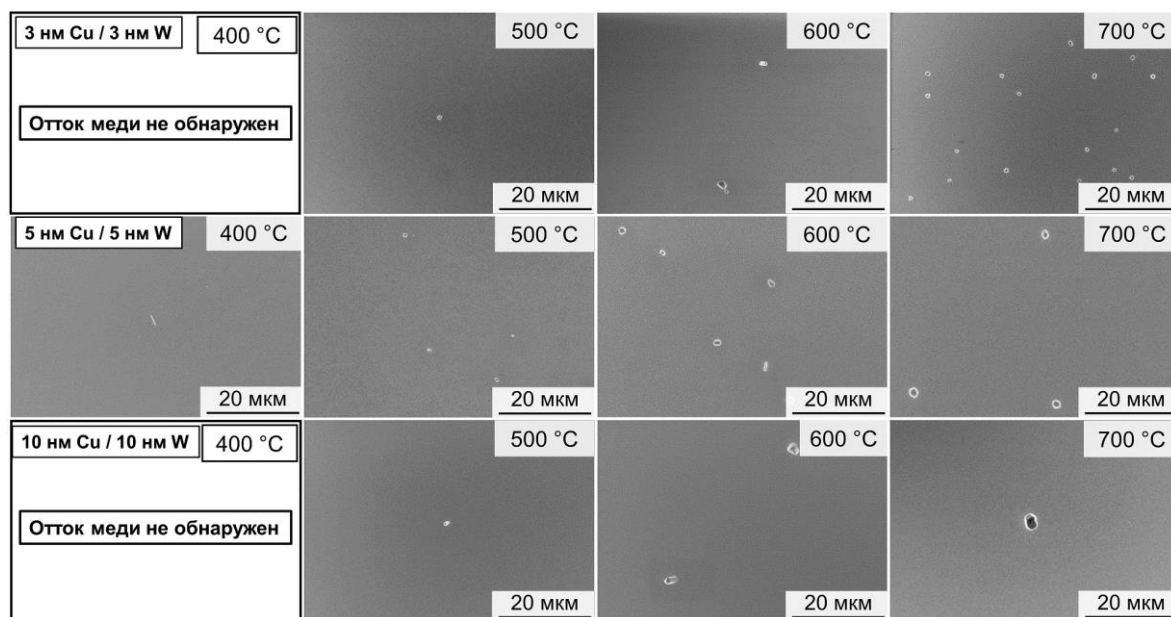


Рисунок 7 – СЭМ-изображения поверхностей образцов МС 3 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W, отожженных в интервале температур 400–700 °С

На Рис. 8 представлены СЭМ-изображения поверхности и объема образца МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С. В некоторый момент времени в течение отжига медные кристаллиты начинают исчезать, т.е. происходит диффузия атомов меди обратно в объем МС (Рис. 8а). Атомы диффундируют не только к основанию кристаллита, но равным образом и от него, охватывая близлежащий объем МС. Химический анализ методом ОЭС показал, что содержание фаз меди и вольфрама в областях у кристаллита и вдали от него примерно одинаково, поэтому светлый контраст обусловлен только изменением микроструктуры поверхности (Рис. 8б). Слои вольфрама состоят из локальных областей, полностью покрытых медной фазой (Рис. 8в), т.е. имеет место твердофазное смачивание границ зерен вольфрама медной фазой, рост канавок и появление разрывов в слоях. На Рис. 8г выделены места выхода фазы меди на поверхность верхнего слоя вольфрама. Исчезновение медных кристаллитов является индикатором начала процесса деградации слоистой микроструктуры МС: оно было также обнаружено в образцах МС 3 нм Cu / 10 нм W, 3 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 700 °С.

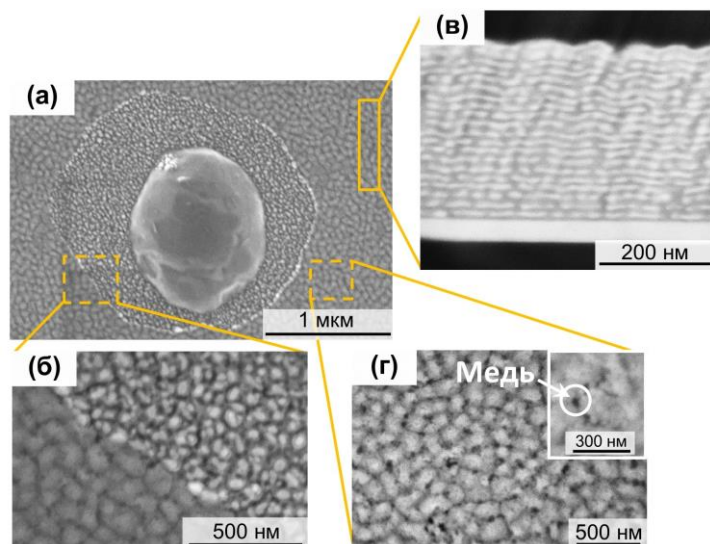


Рисунок 8 – СЭМ-изображения медного кристаллита и прилегающих областей на поверхности образца МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С

Химический анализ методом ОЭС поверхности образцов МС, подвергнутых отжигу в интервале температур 400–600 °С, показал, что одновременно с оттоком атомов меди на поверхность происходит зернограничная диффузия атомов меди в слоях вольфрама. Для определения коэффициента зернограничной диффузии проводился *in situ* анализ методом ОЭС, где одновременно с детектированием сигнала оже-переходов меди (LMM) и вольфрама (MNN) с поверхности последнего слоя вольфрама производился отжиг исследуемого образца МС внутри вакуумной камеры. Для анализа были выбраны температуры отжига (400, 500 и 600 °С), которые существенно ниже $0,5T_{nl}$ наноразмерных слоев вольфрама ($T_{nl} \approx 2673$ °С), поэтому принималось, что реализуется кинетика типа С, т.е. кинетика зернограничной диффузии преобладает над кинетикой объемной диффузии. Также принималось, что коэффициент поверхностной диффузии значительно больше коэффициента зернограничной диффузии, т.е. $D_{пов} \gg D_{зд} \gg D_{од}$.

Для анализа зависимости концентрации диффузанта на поверхности диффузионного барьера от времени использовалась зависимость, полученная Хвангом и Баллуффи:

$$c_{пов}(t) = c_0 \frac{k''}{k'} [1 - \exp(-St)],$$

$$S = \frac{\delta}{\delta_{пов}} \frac{2D_{зд}}{k'' dh} \quad (2)$$

где c_0 – концентрация атомов диффузанта в источнике; k' – коэффициент сегрегации на границе раздела граница зерен/источник $c_0/c_{ГЗ}$ ($c_{ГЗ}$ – концентрация атомов диффузанта в границе зерен); k'' – коэффициент сегрегации на границе раздела граница зерен/поверхность $c_{нов}/c_{ГЗ}$; δ – ширина границы зерен; $\delta_{нов}$ – толщина слоя атомов диффузанта на поверхности диффузионного барьера; d – ширина прямоугольных зерен; h – толщина слоя диффузионного барьера; $D_{зд}$ – коэффициент зернограничной диффузии.

Для анализа использовались образцы МС двух типов: 10 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W. Изменение интенсивности оже-переходов меди относительно интенсивности оже-переходов вольфрама в течение отжига анализировалось по оже-спектрам дифференциальной формы (разница между минимумом и максимумом пика), которые были получены дифференцированием и сглаживанием по 5 точкам в программе MultiPak v6.1A. На Рис. 9 представлены линейные зависимости в координатах $\ln(S)(1/T)$ для определения значений D_0 и энергии активации зернограничной диффузии E_A . Среднее значение энергии активации при

анализе образцов МС двух типов составило $0,45 \pm 0,03$ эВ. Принимая $\delta/\delta_{нов} = 1$ и $k'' \approx 1$, среднее значение предэкспоненциального множителя $D_0 = (8,49 \pm 9,42) \times 10^{-15}$ см²/сек. Температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии меди в вольфраме имеет следующий вид: $(8,49 \pm 9,42) \times 10^{-15} \exp(-0,45 \pm 0,03) \text{ эВ}/kT$ см²/сек.

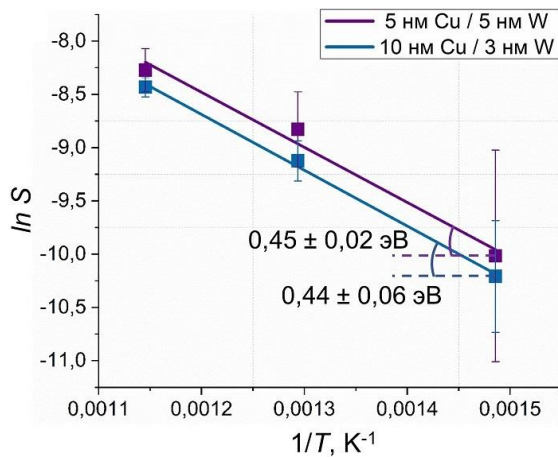


Рисунок 9 – Линейные зависимости $\ln(S)(1/T)$ для определения энергии активации диффузионного процесса E_A и значений предэкспоненциального множителя D_0 .

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ приведены экспериментальные свидетельства деградации слоистой микроструктуры МС с ОТБ после отжига при температуре 800 °С.

На Рис. 10 представлены $\theta/2\theta$ -спектры образцов МС с ОТБ 10 нм Cu / 10 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W, подвергнутых термическому отжигу при температурах 700 и 800 °С. На $\theta/2\theta$ -спектре образца МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 800 °С наблюдается наличие трех «острых» пиков, соответствующих отражениям W(110), Al₂O₃(0006), Cu(111), т.е. сателлитные пики утрачиваются. Такое изменение обусловлено деградацией микроструктуры МС и наблюдается во всех образцах, кроме 10 нм Cu / 10 нм W. На $\theta/2\theta$ -спектрах образца МС 10 нм Cu / 10 нм W присутствуют незначительные следы сателлитных пиков и после отжига при температуре 800 °С.

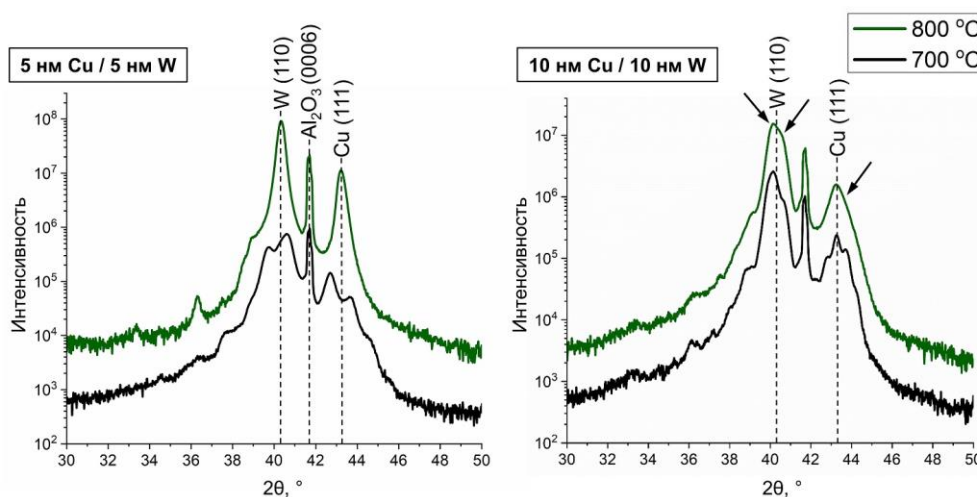


Рисунок 10 – $\theta/2\theta$ -спектры образцов МС 10 нм Cu / 10 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температурах 700 и 800 °С

На Рис. 11 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения объема МС с ОТБ, подвергнутых отжигу при температуре 800 °С. Слоистая микроструктура полностью исчезла во всех образцах МС, кроме 10 нм Cu / 10 нм W, сменившись на равномерную по объему

микроструктуру нанокompозита (НК). При этом начало термической деградации МС наблюдается уже после отжига при температуре 700 °С. Деградация МС сопровождается появлением пустот в объеме пленки. Структура пустот определяется изначальным соотношением толщин слоев меди и вольфрама в бислоях МС: наиболее «рыхлая» микроструктура наблюдается в НК образца МС 10 нм Cu / 3 нм W, а наименее «рыхлая» – в НК образца МС 3 нм Cu / 10 нм W. Образец МС 10 нм Cu / 10 нм W во время отжига достигает лишь начальной стадии деградации, когда начинается твердофазное смачивание границ зерен вольфрама (см. Рис 8в). После деградации МС происходит сохранение первоначальной кристаллографической текстуры $\text{Cu}\{111\}\langle -101\rangle\|\text{W}\{110\}\langle -111\rangle$ МС. «Сдвиг» начала деградации в область температур 700–800 °С вероятно связан с высоким значением f в изготовленных МС из-за чего увеличивается энергия, требуемая для формирования новых межфазных границ раздела при твердофазном смачивании границ зерен вольфрама, т.е. $2(\gamma_{\text{Cu/W}} + 2f\epsilon)$, где ϵ – деформация межфазной границы раздела ($f_{11} = f_{22} = f$, $f_{12(21)} = 0$). С ростом температуры отжига величина f достигает нулевого значения при температуре ~ 650 °С (Рис. 5б) после чего начинается процесс смачивания и роста канавок вглубь границ зерен.

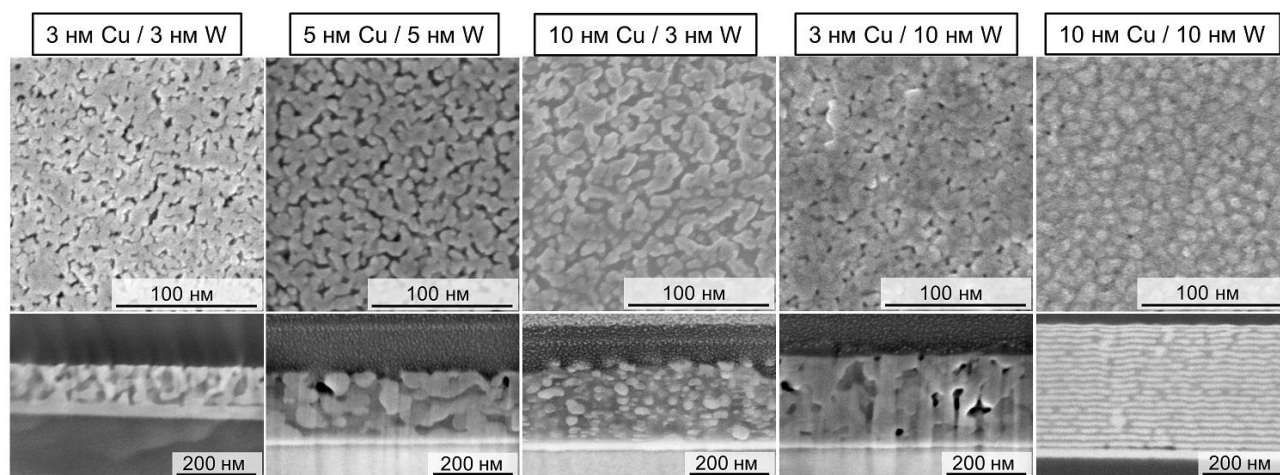


Рисунок 11 – СЭМ-изображения поверхности и сечения объема образцов МС с ОТБ, подвергнутых отжигу при температуре 800 °С

В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ рассматриваются экспериментальные результаты изучения термической стабильности МС с ДТБ (с двумя типами бислоев; см. Рис. 1б) при отжиге в интервале температур 400–800 °С.

Как и в образцах МС с ОТБ, после изготовления наблюдается равномерная слоистая микроструктура без трещин и пор с волнообразной геометрией слоев. Слои в МС с ДТБ также обладают кристаллографической текстурой типа $\text{Cu}\{111\}\langle -101\rangle\|\text{W}\{110\}\langle -111\rangle$.

На Рис. 12 представлены температурные зависимости средних значений остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама, $\sigma_{\text{Cu}}(T)$ и $\sigma_{\text{W}}(T)$ соответственно, в интервале температур 400–600 °С. В образцах МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) значения σ_{Cu} и σ_{W} близки и эта схожесть сохраняется для каждой из температур отжига (400, 500, 600 °С). Таким образом, средние значения остаточных механических напряжений σ_{Cu} и σ_{W} в процессе термической релаксации не зависят от расположения бислоев в объеме МС, а определяются общим количеством фаз меди и вольфрама.

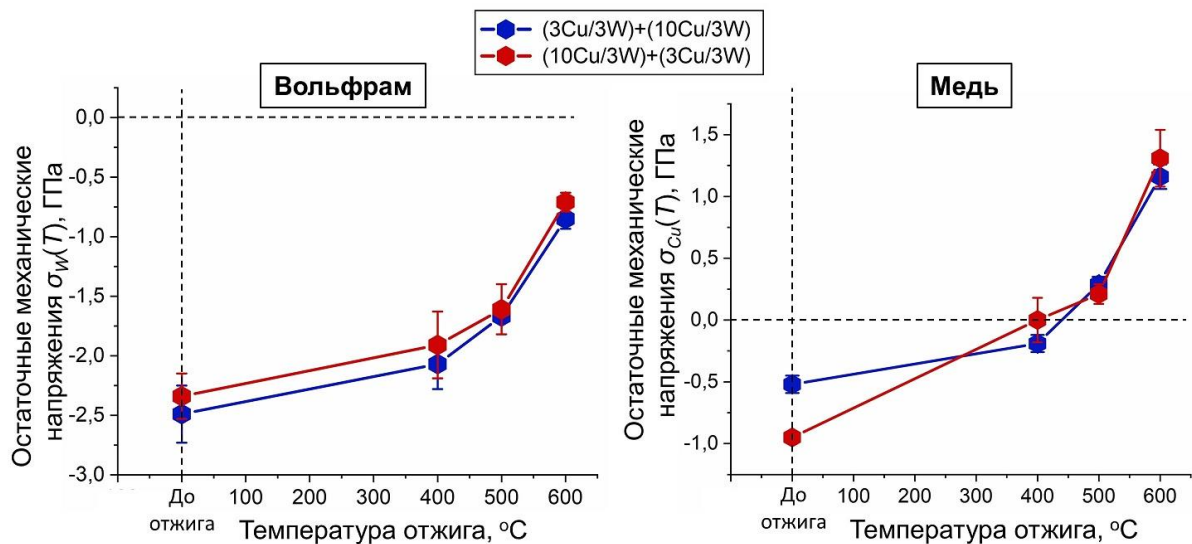


Рисунок 12 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в образцах МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W)

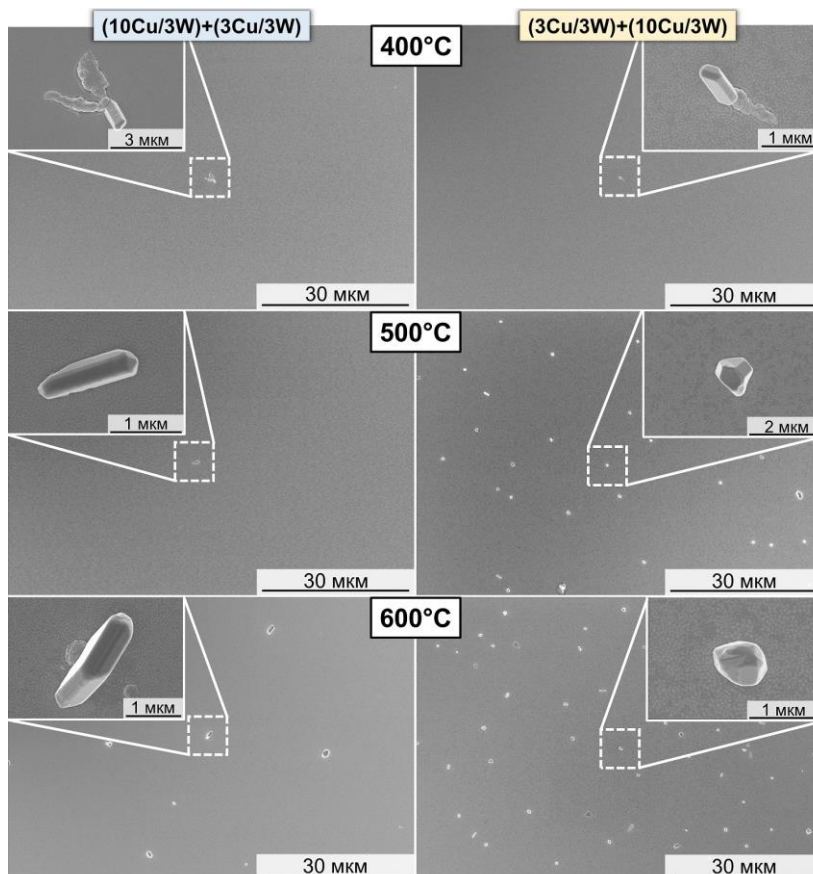


Рисунок 13 – СЭМ-изображения поверхностей образцов МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W), отожженных в интервале температур 400–600 °C

На Рис. 13 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов МС после отжига в интервале температур 400–600 °C. Если после отжига при температуре 400 °C количество медных кристаллитов примерно одинаково, то уже после отжига при температурах 500 и 600 °C число кристаллитов на поверхности образца МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) в разы больше, чем на поверхности образца МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W). Такая разница идет вразрез с почти одинаковыми средними значениями остаточных механических напряжений в слоях. Столь существенное различие в интенсивности оттока может быть связано с распределением механических напряжений (упругих деформаций) в слоях по толщине МС.

В настоящей работе экспериментально определялись профили распределения (упругой) деформации в слоях вольфрама по толщине МС, $\varepsilon_W(z)$, с помощью метода РД. Для определения профилей использовались экспериментальные данные о положении пиков отражения (110) W (плоскости семейства {110} перпендикулярны к поверхности МС) в зависимости от угла входа первичного пучка излучения, α , т.е. данные о величине волнового вектора в плоскости МС, $q_{\parallel}(\alpha)$. Основное допущение состоит в аппроксимации профиля непрерывной функцией. Величину $q_{\parallel}(\alpha)$ можно выразить следующим образом:

$$q_{\parallel}(\alpha) = \int_0^t \omega_{\alpha}(z)q(z) dz, \quad (3)$$

где $q(z)$ – искомый профиль распределения межплоскостного расстояния выбранной системы плоскостей по глубине МС; $\omega_{\alpha}(z)$ – весовая функция, показывающая долю дифрагированной интенсивности с глубины z (вдоль нормали к поверхности МС) при заданном угле входа α .

Функция $q(z)$ аппроксимируется полиномом N -ой степени:

$$q(z) = \sum_{n=0}^N Q_n z^n = \sum_{n=0}^N Q_n I_n(\alpha), \quad (4)$$

где $I_n(\alpha) = \int_0^t \omega_{\alpha}(z) z^n dz$.

Общий вид весовой функции:

$$\omega_{\alpha}(z) = \frac{dI(z, \alpha)/dz}{I(\alpha, t)}, \quad (5)$$

где интенсивность имеет вид закона Бугера-Ламберта-Бера $I(l) = I_0 \cdot \exp(-\mu l)$, где $l = z/\sin(\alpha)$.

Для исследуемых МС с ДТБ весовая функция состоит из нескольких частей: для буферного слоя вольфрама, для бислоев первого и второго типов (см. Рис. 1б). В каждом из типов бислоев интенсивность выражается в зависимости от глубины относительно поверхности МС, где учитывается поглощение первичного и дифрагированного рентгеновского излучений в вышележащих слоях (и в буферном слое). Если принять, что все бислои одинаковы, то выражение сводится к виду для случая МС с ОТБ.

На Рис. 14 представлены профили распределения упругой деформации в слоях вольфрама по глубине МС (и буферного слоя), $\varepsilon_W(z)$, в образцах МС с ДТБ и МС с ОТБ. При перемещении вдоль толщины МС в сторону ее поверхности значения деформации в слоях вольфрама уменьшаются. Формы профилей $\varepsilon_W(z)$ в образцах МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W), в отличие от средних значений остаточных механических напряжений, различны, т.е. характер уложения бислоев в объеме МС влияет на распределение деформации в слоях вольфрама. В образцах МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W) и 10 нм Cu / 3 нм W профили имеют почти идентичную форму. Фактически, образец МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W) можно рассматривать как образец МС с ОТБ 10 нм Cu / 3 нм W, где у половины бислоев, которые ближе к поверхности МС, уменьшена толщина слоев меди. Таким образом, распределение деформации в слоях вольфрама определяется преимущественно типом бислоев у поверхности подложки (основания МС). Профиль $\varepsilon_W(z)$ образца МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) сохраняет почти линейную форму и после отжига, полностью смещаясь в сторону меньших значений деформации.

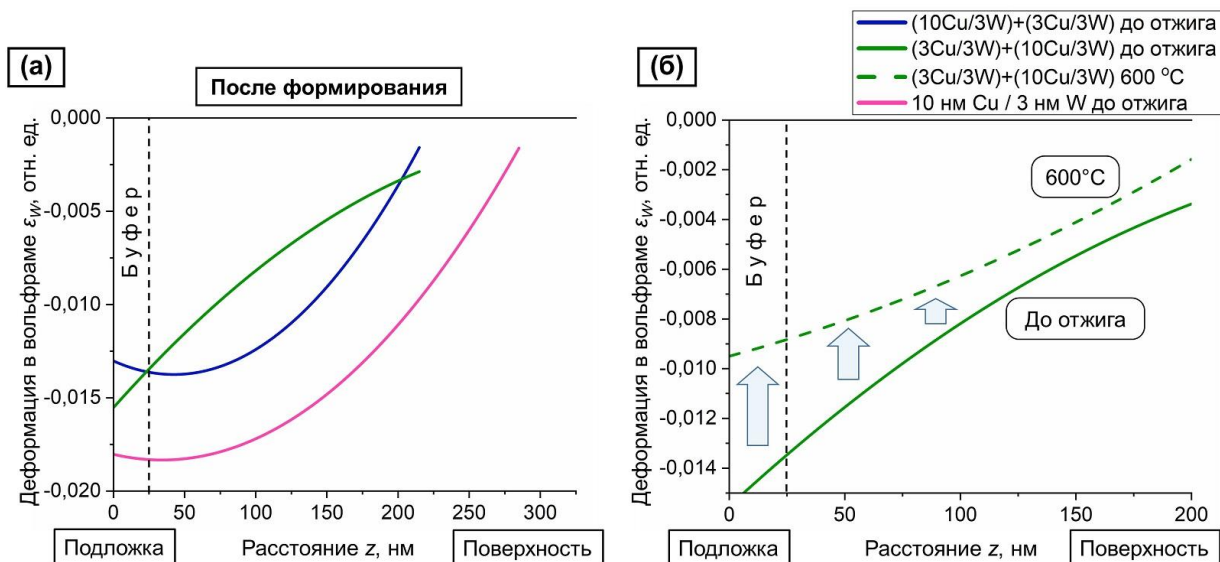


Рисунок 14 – Профили распределения упругой деформации в слоях вольфрама по глубине МС, $\varepsilon_W(z)$, в сформированных образцах МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W), (10Cu/3W)+(3Cu/3W), и 10 нм Cu / 3 нм W (а), а также в образце МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) после отжига при температуре 600 °С (б)

Столь существенное различие интенсивности оттока в образцах МС с ДТБ (Рис. 13) может быть связано с различием в распределении деформации в слоях меди по глубине МС, $\varepsilon_{Cu}(z)$. Если предположить, что форма профилей $\varepsilon_{Cu}(z)$ в образцах МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) повторяет форму профилей $\varepsilon_W(z)$, т.е. значения деформации в приповерхностных слоях меди образца МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) меньше, чем в образце МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W), то в первом образце большее число слоев меди будет деформироваться в соответствии с механизмом диффузионной ползучести, таким образом, увеличивая интенсивность оттока атомов на поверхность МС.

На Рис. 15 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения объема МС с ДТБ, подвергнутых отжигу при температуре 800 °С (подобно МС с ОТБ, начало термической деградации наблюдается уже после отжига при температуре 700 °С). Как и в случае МС с ОТБ, после отжига при данной температуре слоистая микроструктура МС разрушается и происходит формирование НК. Главное отличие состоит в том, что после отжига сохраняется первоначальное разделение объемной микроструктуры на две области, согласно бислоям в МС.

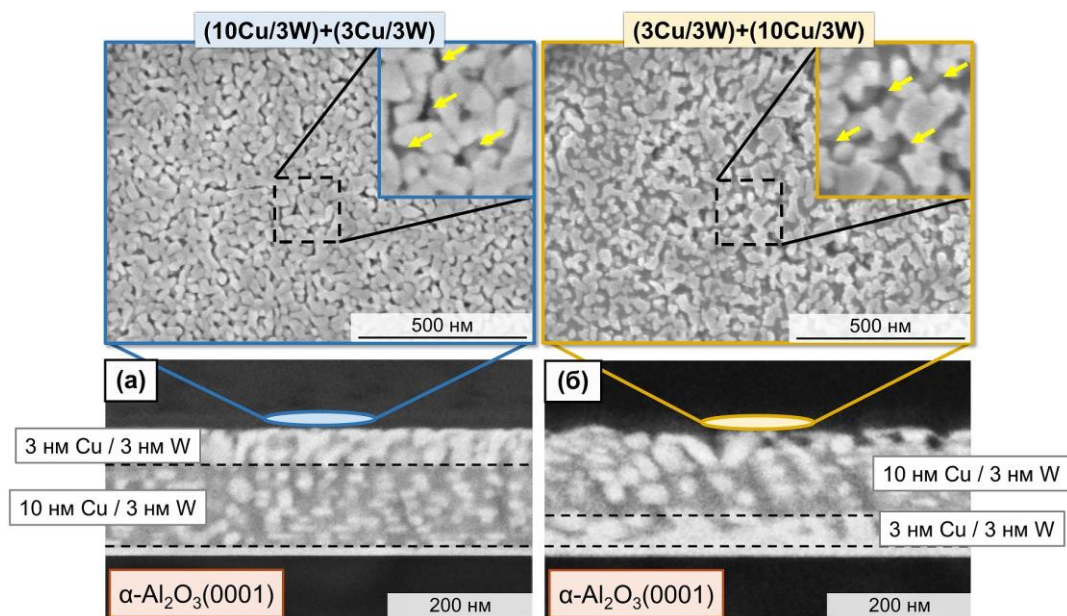


Рисунок 15 – СЭМ-изображения поверхности (сигнал вторичных электронов) и сечения объема (сигнал отраженных электронов) образцов НК, полученных термической деградацией образцов МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) при температуре 800 °С

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Druzhinin, A.V. The effect of the graded bilayer design on the strain depth profiles and microstructure of Cu/W nano-multilayers / A.V. Druzhinin, G. Lorenzin, D. Ariosa, S. Siol, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri // *Materials & Design*. — 2021. — № 209. — С. 110002.
2. Druzhinin, A.V. The effect of interface stress on the grain boundary grooving in nanomaterials: Application to the thermal degradation of Cu/W nano-multilayers / A.V. Druzhinin, C. Cancellieri, L.P.H. Jeurgens, B.B. Straumal // *Scripta Materialia*. — 2021. — № 199. — С. 113866.
3. Cancellieri, C. Strain depth profiles in thin films extracted from in-plane X-ray diffraction / C. Cancellieri, D. Ariosa, A.V. Druzhinin, Y. Unutulmazsoy, A. Neels, L.P.H. Jeurgens // *J. Appl. Crystallogr.* — 2021. — № 54. — С. 87–98.
4. Страумал, Б.Б. Фазовые превращения в сплавах на основе Nd–Fe–В при кручении под высоким давлением при разных температурах / Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, А.Р. Кильмаметов, А.В. Дружинин, Б. Барецки // *Письма в ЖЭТФ*. — 2020. — № 112. — С. 45–53.
5. Druzhinin, A.V. Effect of internal stress on short-circuit diffusion in thin films and nanolaminates: Application to Cu/W nano-multilayers / A. V. Druzhinin, B. Rheingans, S. Siol, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri // *Appl. Surf. Sci.* — 2020. — № 508. — С. 145254.
6. Druzhinin, A.V. Effect of the individual layer thickness on the transformation of Cu/W nano-multilayers into nanocomposites / A.V. Druzhinin, D. Ariosa, S. Siol, N. Ott, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri // *Materialia*. — 2019. — № 7. — С. 100400.

7. Сметюхова, Т.Н. Особенности оже-спектров карбидов Ti_2C , SiC и WC / Т.Н. Сметюхова, А.В. Дружинин, Д.А. Подгорный // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2017. — № 4. — С. 32–38.

Основные результаты и выводы

1) Экспериментально показано, что величины остаточных механических напряжений в слоях многослойной структуры (МС) системы Cu/W определяются толщинами слоев меди и вольфрама, однако всегда имеют сжимающий характер. Наибольшие величины остаточных механических напряжений наблюдаются в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W : $-2,50$ ГПа в слоях меди и $-6,75$ ГПа в слоях вольфрама. Впервые экспериментально получено значение величины силы, создаваемой межфазной границей раздела $Cu(111)/W(110)$: $11,25 \pm 0,56$ Дж/м² (оказывает сжимающее действие на слои). Экспериментально обнаружено, что существует дополнительный источник механических напряжений с величиной $0,84 \pm 0,13$ ГПа, который действует одинаково на все бислои МС и, вероятно, связан с воздействием подложки на МС. Вместе эти источники механических напряжений вносят определяющий вклад в наблюдаемые высокие значения сжимающих остаточных механических напряжений в слоях. С ростом температуры отжига (фиксированная длительность 100 мин) величина механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела, уменьшается и принимает нулевое значение после отжига при температуре ~ 650 °С;

2) Процесс релаксации остаточных механических напряжений сопровождается оттоком атомов меди из объема МС. Экспериментально показано, что в образцах МС с одним типом бислоев количество медных кристаллитов зависит от толщины слоев меди и вольфрама. В образцах МС с двумя типами бислоев интенсивность оттока зависит от характера укладки бислоев в объеме МС: бислои со слоями меди большей толщины у поверхности МС (10 нм Cu / 3 нм W) приводят к более интенсивному оттоку атомов меди. Обнаружено, что с началом деградации кристаллиты исчезают – атомы меди диффундируют обратно в объем МС. Экспериментально обнаружено, что наряду с релаксацией остаточных механических напряжений в слоях посредством оттока атомов меди, происходит диффузия атомов меди вдоль границ зерен вольфрама. Был проведен *in situ* анализ кинетики диффузии методом ОЭС и получена температурная зависимость коэффициента зернограничной диффузии меди в вольфраме: $(8,49 \pm 9,42) \times 10^{-15} \exp(-(0,45 \pm 0,03) \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{сек}$;

3) Во всех исследованных образцах МС, кроме 10 нм Cu / 10 нм W , после отжига при температурах 700–800 °С (фиксированная длительность 100 мин) наблюдается деградация слоистой микроструктуры МС и формирование микроструктуры нанокompозита (НК). Деградация МС с двумя типами бислоев приводит к появлению НК с составной объемной микроструктурой, повторяющей расположение бислоев в изначальной МС. Экспериментально показано, что формирование НК сопровождается появлением пустот в его объеме. Развитие структуры пустот определяются соотношением толщин слоев меди и вольфрама в первоначальной МС. Выдвинуто предположение, что «сдвиг» начала деградации в область повышенных температур 700–800 °С может быть связан с постепенным уменьшением величины механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела $Cu(111)/W(110)$, во время отжига;

4) Разработана методика экспериментального анализа распределения упругой деформации в слоях по глубине МС, которая является частным случаем методики, созданной для анализа распределения упругой деформации по глубине в тонких пленках. Экспериментально получены профили распределения деформации в слоях вольфрама в МС с двумя типами бислоев. Анализ формы профилей показал, что характер расположения бислоев того или иного типа в объеме МС изменяет профиль распределения деформации, хотя средние значения механических напряжений в слоях от расположения бислоев не зависят. Выдвинуто предположение, что именно вид распределения упругой деформации (механических напряжений) в бислоях оказывает влияние на интенсивность оттока атомов меди во время высокотемпературного отжига МС.