

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.43.Dq, 65.60.+a, 68.37.Lp, 68.55.Nq, 75.50.Tt, 81.16.Mk

Фазовый состав и структура нанодисперсных плёнок на основе железа

Г. П. Николайчук

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

Исследованы нанодисперсные плёнки железа, полученные методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) в вакууме в интервале давлений $P = 10^{-3} - 10^{-5}$ Па при комнатной температуре подложки. Изучена структура и фазовый состав плёнок методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии, мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ), а также селективной по глубине МСКЭ. Показано, что плёнки находятся в аморфном состоянии. Изучена их термическая и толщинная устойчивость. Предложена модель образования аморфного состояния и диаграмма структурных состояний для плёнок, полученных методом ИЛН.

Ключевые слова: аморфные ферро- и суперпарамагнитные нанодисперсные плёнки, импульсное лазерное напыление, просвечивающая электронная микроскопия, мёссбауэровская спектроскопия конверсионных электронов.

Досліджено нанодисперсні плівки заліза, одержані методою імпульсного лазерного напорошення (ІЛН) у вакуумі в інтервалі тисків $P = 10^{-3} - 10^{-5}$ Па за кімнатної температури підложжя. Вивчено структуру та фазовий склад плівок методами просвітлювальної електронної мікроскопії й електронографії, Мессбауєрової спектроскопії конверсійних електронів

Corresponding author: Grigorii Pavlovych Nikolaychuk
E-mail: nikolaychuk@kpi.kharkov.ua

*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
21 Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

Please cite this article as: G. P. Nikolaychuk, Phase Composition and Structure of Nanodisperse Films Based on Iron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 229–246 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.02.0229.

(МСКЕ), а також селективної за глибиною МСКЕ. Показано, що плівки знаходяться в аморфному стані. Вивчено їх термічну та товщинну стійкість. Запропоновано модель утворення аморфного стану та діаграму структурних станів для плівок, одержаних методом ІЛН.

Ключові слова: аморфні феро- та суперпарамагнетні нанодисперсні плівки, імпульсне лазерне напорошення, просвітлювальна електронна мікроскопія, Мессбаєрова спектроскопія конверсійних електронів.

The nanodisperse iron films obtained by the method of pulse-laser evaporation in a vacuum are investigated. The pressure range of vacuum comprises the interval of $P = 10^{-3} - 10^{-5}$ Pa. The substrate temperature is ambient. Structure and phase composition are studied by the methods of transmission electron microscopy and diffraction, conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). The CEMS selective on depth is used too. The model of amorphous state and the structure state diagram are proposed for the films obtained by the pulse-laser evaporation method.

Key words: amorphous ferro- and superparamagnetic nanodisperse films, pulse-laser evaporation, transmission electron microscopy, conversion electron Mössbauer spectroscopy.

(Получено 2 июля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование аморфных плёнок переходных металлов и их окислов обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами и возможностью использования в качестве высокопрочных покрытий и магнитных регистрирующих сред [1, 2]. В основном применяют аморфные сплавы, в которых около 20% аморфизирующих примесей [3]. Получение чистых металлов в аморфном состоянии наблюдается при вакуумной конденсации на подложку, охлаждённую до 4 К [3–5]. Такие конденсаты кристаллизуются при температурах, не превышающих 77 К, и обладают критической толщиной кристаллизации, не превышающей $t_k \leq 15$ нм. В работе [6] экспериментально показано, что при конденсации очень чистых железа и никеля в условиях сверхвысокого вакуума на тщательно очищенные перед конденсацией подложки, находящиеся при гелиевой температуре, аморфный конденсат не образуется. Авторы [6] отмечают, что для его образования необходимо наличие малого количества примесей ($\cong 1\%$) в испаряемом веществе или захваченных газовых примесей в процессе конденсации. Согласно теоретическим расчётам [7], наименьшая концентрация двухвалентной примеси, например, атомов кислорода, необходимая для создания эффекта аморфизации металла, составляет 1,1 ат.%, а четырёхвалентной, например, кремния — 0,88 ат.%. Это объясняется образованием

новых полиморфных связей, нарушающих межатомные связи исходного состояния, а, следовательно, и первоначальную координационную структуру. В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и селективной по глубине МСКЭ исследованы структура и фазовый состав аморфных конденсатов железа, полученных методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) и термически соосаждённых плёнок железа в вакууме при комнатной температуре подложки.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕРИАЛЫ

Испарение проводили лазером (АИГ: Nd^{3+}), работающим в режиме модулированной добротности с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм. Частота следования импульсов составляла 25 Гц. Давление остаточных газов в вакуумной камере в процессе испарения поддерживали на уровне 10^{-3} – 10^{-5} Па при помощи диффузионных и безмасляных средств откачки. Термическое испарение проводили из молибденовых лодочек. Конденсацию проводили на подложки из кремния, слюды, ситалла, сколы ЩГК, фольги Mo, Zr, а также фольги Al толщиной 10 мкм, прозрачные для γ -квантов с энергией 14,4 кэВ, создаваемых атомами ^{57}Co в матрице хрома. Подложки находились при комнатной температуре. Для испарения использовали железо, обогащённое на 95,54% изотопом ^{57}Fe , исходная чистота которого была не хуже 99,98%. Толщина исследованных плёнок находилась в пределах 10–60 нм. Толщину плёнок контролировали кварцевым резонатором или оптическим методом линий равного хроматического порядка по Толанскому. Методика препарирования конденсатов подробно описана в [8]. Структуру плёнок и их структурные превращения изучали на электронном микроскопе ЭМВ-100Л, прогревая плёнки электронным лучом в колонне микроскопа, либо после отжига в вакуумной камере. Мёссбауэровские исследования проводили на спектрометре ЯГРС-4, а также магнитном β -спектрометре, адаптированном для селективной по глубине МСКЭ [9]. Калибровку изомерных сдвигов проводили относительно α -Fe.

В режиме модулированной добротности длительность импульсов оптического квантового генератора (ОКГ) составляет величину порядка 10 нс, что создаёт плотность мощности на мишени $(1-3) \cdot 10^9$ Вт/см². При таких значениях плотности мощности происходит локальное расплавление поверхности мишени и вылет из неё вещества в виде низкотемпературной лазерной эрозионной плазмы (ЛЭП). Энергетический спектр нейтральных атомов, составляющих основную массу испарённого вещества, лежит в пределах 3–60 эВ, а их средняя энергия порядка 10 эВ. Основная масса ионов имеет энергии 50–1000 эВ, а максимум распределения находится в обла-

сти 100 эВ. Максимальная энергия ионов ЛЭП $\cong 1$ кэВ, а их количество не превышает 5% от общего числа ионов. Такие ионы в случае ЛЭП называются высокоэнергетическими. Степень ионизации ЛЭП составляет 10–30%, температура 5–10 эВ, а средняя энергия иона около 100 эВ [10, 11]. Такой состав пароплазменного факела приводит к тому, что бомбардирующие поверхность подложки ионы очищают её, но приводят к реиспарению с подложки части уже сконденсировавшегося вещества. Это приводит к значительному снижению скорости роста плёнки [8]. В нашем случае эффективная скорость роста плёнок составляла величину порядка 2 нм/мин. Один импульс ЛЭП осаждается за время, не превышающее 10 мкс [12]. В режиме ИЛН процесс осаждения плёнок происходит в условиях сверхбыстрого поступления на подложку ионизированных и возбуждённых атомов небольшой массы вещества и приводит к значительному повышению плотности зародышей на подложке. При этом сплошность плёнок наступает при толщинах порядка 2 нм [13]. Поэтому напыление плёнок проводили во временном интервале от нескольких минут до нескольких десятков минут.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Напыление плёнок железа в режиме наносекундных импульсов излучения ОКГ в интервале давлений в вакуумной камере 10^{-3} – 10^{-5} Па приводило к формированию аморфных плёнок при комнатной температуре подложки. По данным ПЭМ на электронограммах присутствуют диффузные гало и стохастическая волновая структура сетки неоднородностей на изображении с периодом 1–5 нм, что характерно для аморфного состояния [14]. Аморфное состояние является гетерогенным, а структура конденсата может быть описана как конгломератная. Аморфизация конденсата при комнатной температуре в процессе ИЛН происходит благодаря действию ряда факторов: закалке неравновесного состояния, которое формируется непосредственно после конденсации импульса пароплазменного потока; подавления коалесценции и поверхностной миграции атомов металла слоем адсорбированных в перерыве между импульсами конденсации газов, самым активным из которых является кислород; частичной хемосорбции газов, активируемой ионной и электронной составляющими ЛЭП осаждаемого металла. Один импульс испаряемого вещества образует на подложке очень большое ($\sim 10^{12}$ см $^{-2}$) число зародышей плёнки [8], которые взаимодействуют с атомами кислорода остаточной вакуумной атмосферы, адсорбированными в перерыве между импульсами, и образуют аморфные прослойки состава Fe_xO_y . В наших экспериментах толщина адсорбированного в перерыве между импульсами конденсации кислорода будет равна толщине слоя металла, осаждаемого за один им-

пульс, при давлении $P \cong 3 \cdot 10^{-5}$ Па. Поэтому, если $P < 3 \cdot 10^{-5}$ Па, то образуется поликристаллическая плёнка. В этом случае кислорода будет недостаточно для блокировки коалесценции зародышей металла, их укрупнения и образования кристаллических островков, что приведёт к формированию поликристаллической структуры плёнки. При $P \geq 3 \cdot 10^{-5}$ Па происходит формирование аморфных конденсатов. Их структура и фазовый состав зависят, главным образом, от давления газов в вакуумной камере.

Изучение структуры аморфных конденсатов проводили путём расчёта функций радиального распределения (ФРР) атомной плотности $4\pi R^2\rho(R)$ методом фурье-анализа интенсивности когерентно рассеянных электронов [15]. Этот метод позволяет определить параметры ближнего порядка аморфных тел, но без учёта пространственной ориентации межатомных расстояний. На рисунке 1, а, б приведены ФРР плёнок, полученных конденсацией на КСl при давлениях $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Па и $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Па. В первом случае формируется аморфный конденсат железа с малым количеством примесной оксидной фазы (рис. 1, а).

Координационные радиусы аморфного железа, полученные в таком вакууме, имеют следующие значения: $R_1 = 0,258$, $R_2 = 0,494$, $R_3 = 0,633$, $R_4 = 0,922$ нм. Координационное число для первых двух координационных сфер $N_{\text{Fe-Fe}} = 12$. На ФРР наблюдаются также пи-

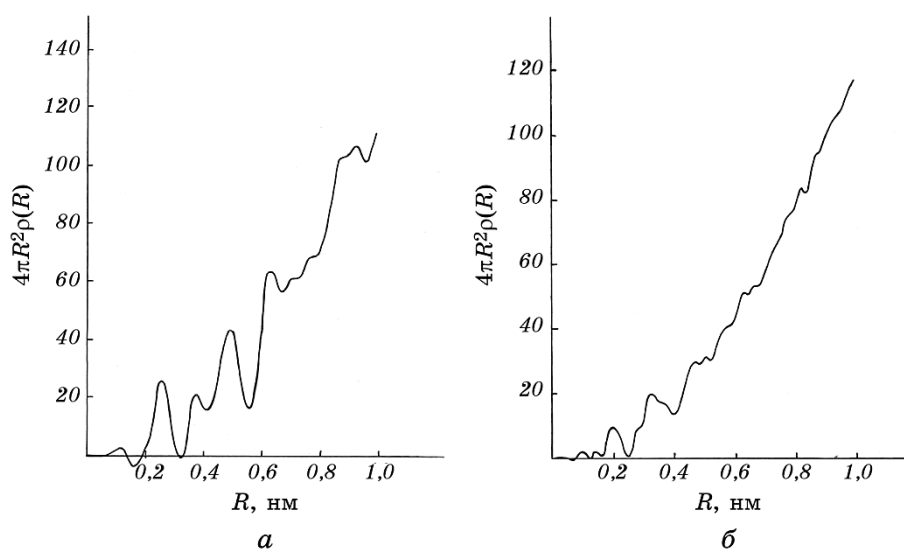


Рис. 1. Функции радиального распределения аморфных плёнок, полученных при $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Па (а) и $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Па (б).

Fig. 1. Radial distribution functions (RDFs) of amorphous films obtained at pressure $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa (a) and $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Pa (b).

ки, принадлежащие аморфной оксидной фазе: $R_1 = 0,196$, $R_2 = 0,378$, $R_3 = 0,706$, $R_4 = 0,722$, $R_5 = 0,879$ нм. Их интенсивность значительно ниже, чем у железа, а первый пик практически не выделяется из-за очень большой интенсивности первого максимума железа. По мере повышения давления в камере значения координационных чисел $N_{\text{Fe-Fe}}$ понижаются до 9. На рисунке 1, б приведена ФРР плёнки, полученной при давлении $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Па. В этом случае резко понизилась интенсивность линий железа и выросли значения их координационных радиусов: $R_1 = 0,275$, $R_2 = 0,565$, $R_3 = 0,670$ нм. Для оксидной фазы получены следующие расстояния: $R_1 = 0,196$, $R_2 = 0,327$, $R_3 = 0,375$, $R_4 = 0,466$, $R_5 = 0,507$, $R_6 = 0,630$, $R_7 = 0,818$, $R_8 = 0,876$ нм. Первое координационное число $N_{\text{Fe-O}} = 4,2$. Координационные радиусы оксидной фазы хорошо согласуются с данными для аморфного Fe_2O_3 , но координационное число меньше, чем у стехиометрического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($N_{\text{Fe-O}} = 6$) [16]. Поэтому можно предположить, что в нашем случае наблюдается смешанное, как окта-, так и тетраэдрическое окружение атомов железа кислородом. Такая структура характерна для метастабильной $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в то время как стабильная $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет только октаэдрическое окружение железа кислородом.

Если $P > 10^{-3}$ Па, то происходит образование поликристаллических плёнок, состоящих из смеси оксидных фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO и Fe_3O_4 . При повышении скорости осаждения кинетика процесса конденсации плёнок меняется. В этом случае в интервале давлений $P = 10^{-3} - 10^{-5}$ Па формируется не аморфная, а мелкодисперсная поликристаллическая структура. Это очень наглядно происходит при лазерно-термическом соосаждении, когда в поток ЛЭП добавляли атомы из термического испарителя. В процессе соосаждения образовывалась поликристаллическая структура $\alpha\text{-Fe}$, характерная для термически напылённого железа.

Аморфность плёнок была также подтверждена мёсбауэровской спектроскопией. МСКЭ-спектры рассеяния исследуемых плёнок были типичными для аморфных ферромагнетиков [17]. Изомерные сдвиги спектров δ положительны относительно $\alpha\text{-Fe}$, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на ядрах ^{57}Fe в аморфной плёнке по сравнению с кристаллическим железом. Уменьшение электронной плотности может быть связано как с увеличением свободного объёма, так и с влиянием примесей, которые забирают на себя часть электронов за счёт химического взаимодействия. Линии спектров уширены. Это указывает на наличие распределения сверхтонких полей (СТП) в аморфной фазе, появляющегося вследствие наличия неэквивалентных положений в расположении атомов железа. Наиболее вероятное значение СТП в аморфных плёнках $H = 250$ кЭ, что значительно меньше, чем для кристаллического $\alpha\text{-Fe}$, у которого СТП равно 330 кЭ.

МСКЭ-спектры плёнок толщиной 10 нм, полученные при давлении $P = 3 \cdot 10^{-5}$ Па на KCl, показаны на рис. 2. На рисунке 2, *a* приведён спектр от плёнки, термически покрытой сразу после ИЛН прозрачным для конверсионных электронов сплошным слоем золота. Изомерный сдвиг спектра $\delta = 0,16$ мм/с. Полуширина (ширина линии на половине высоты) первой линии $\Gamma_1 = 2,5$ мм/с. Распределение сверхтонких полей $P(H)$ для этого образца показано на рис. 2, *д*. Анализ спектра показал, что эта плёнка практически на 100% состоит из аморфной ферромагнитной фазы. Спектр от плёнки, полученной в аналогичных условиях без защитного покрытия, снятый через сутки после конденсации (рис. 2, *б*) имеет несколько отличные интенсивности линий. Выросла интенсивность линий 3 и 4. Это произошло за счёт вклада суперпарамагнитной фазы. В этом случае количество ферромагнитной фазы составляет 91,2%, а суперпарамагнитной — 8,8%. При этом несколько увеличился изомерный сдвиг $\delta = 0,18$ мм/с и уменьшилась полуширина первой линии $\Gamma_1 = 2,4$ мм/с. Дальнейшая выдержка этого образца на воздухе при комнат-

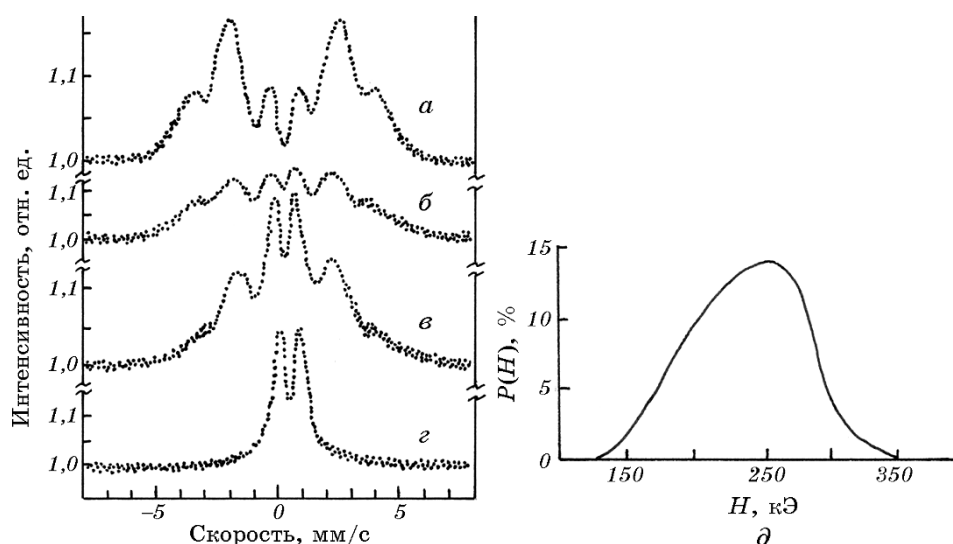


Рис. 2. МСКЭ-спектры конденсатов железа на KCl: с защитным покрытием из золота (*a*); без покрытия, снятый через сутки после напыления и вылёживания на воздухе (*б*); снятый через трое суток после напыления (*в*); снятый через шесть суток после напыления (*г*); распределение сверхтонких полей для первого образца (*д*).

Fig. 2. CEMS-spectrums of iron condensates deposited on KCl: with gold coating (*a*); without gold coating, spectrum was obtained off through days after sputtering and ageing on air (*б*); obtained off in three days after sputtering (*в*); obtained off in six days after sputtering (*г*); distribution of the superfine fields for the first sample (*д*).

ной температуре приводит к переходу части атомов железа в фазу, находящуюся в суперпарамагнитном состоянии. Суперпарамагнитная релаксация показана на рис. 2, б–г. Процесс вылёживания приводит к изменению интенсивностей линий, уменьшению среднего значения эффективного поля на ядре и постепенному увеличению изомерного сдвига. В конечном итоге сформировался уширенный дублет от суперпарамагнитной фазы с изомерным сдвигом $\delta = 0,41$ мм/с, полушириной линий $\Gamma_1 = 0,55$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 0,68$ мм/с. Такие параметры дублета характерны для состояния Fe^{3+} [18], которое могут обеспечивать нанокластеры размером 1–10 нм, содержащие до 10^3 – 10^6 атомов [19]. При этом по данным ПЭМ, плёнки находятся в аморфном состоянии.

Таким образом, на активных подложках, какой является KCl, с течением времени происходит постепенный переход от первоначальной аморфной ферромагнитной фазы, в которой растворено около одного атомного процента кислорода, к аморфной суперпарамагнитной фазе, и в конечном итоге получаем однофазную систему, в которой все атомы железа переходят в состояние Fe^{3+} , что связано с постепенным окислением плёнки в процессе её выдержки на воздухе. Для плёнок с защитным покрытием переход в суперпарамагнитную фазу происходит за значительно более длительный период времени — около двух месяцев. Окисление плёнок обусловлено влиянием каталитической активности KCl. При повышении толщины плёнки интенсивность суперпарамагнитной релаксации увеличивается, что обусловлено толщинным эффектом, т.е. уменьшением устойчивости аморфного состояния с ростом толщины плёнок.

При исследовании плёнок железа, полученных ИЛН на других подложках, таких как слюда, ситалл, кремний, алюминий, цирконий и молибден, также было обнаружено образование аморфной структуры. Этот факт может свидетельствовать о том, что аморфизация происходит не за счёт распыления и захвата компонент ЦГК. Плёнки, полученные в аналогичных вакуумных условиях по параметрам спектров, практически не отличаются от тех, которые были получены на KCl. Существенным отличием этих плёнок является то, что при выдержке на воздухе без защитных покрытий в течение более года их фазовый состав и параметры спектров не меняются. На рисунке 3, а приведён спектр плёнки толщиной 10 нм, полученной при $P = 3 \cdot 10^{-5}$ Па конденсацией на циркониевой фольге. На этом рисунке приведены также распределения СТП (б) и квадрупольных расщеплений (в). Изомерный сдвиг спектра $\delta = 0,16$ мм/с. Полуширина первой линии $\Gamma_1 = 2,5$ мм/с. Наиболее вероятное значение СТП $H = 247$ кЭ. Но плёнка является двухфазной. Количество ферромагнитной фазы составляет 95,6%, а суперпарамагнитной — 4,4%. Об этом говорит уширение третьей линии по сравнению с четвертой, интенсивность которой выше, что не наблюдается на спектре рис. 2,

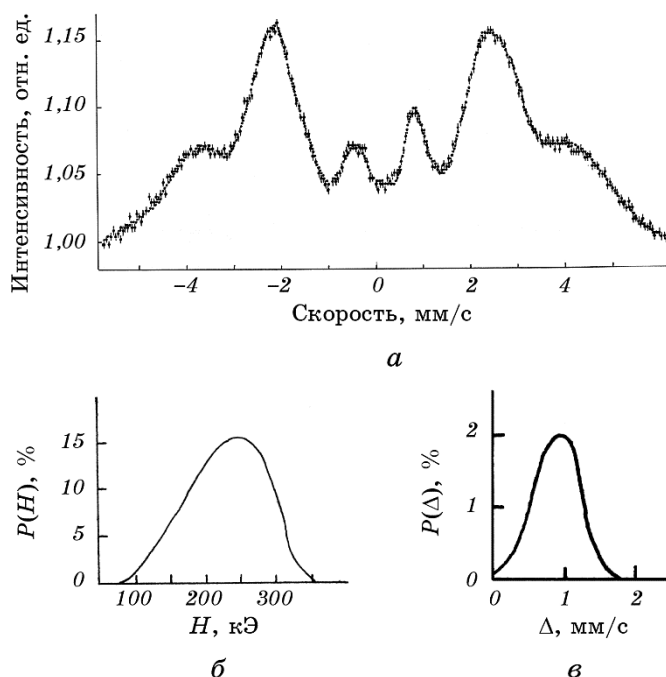


Рис. 3. МСКЭ-спектр конденсатов железа на циркониевой фольге: $t = 10$ нм, $P = 3 \cdot 10^{-5}$ Па (а); распределение СТП (б); распределение квадрупольных расщеплений (в).

Fig. 3. CEMS-spectrum of iron condensates deposited on zirconium foil: $t = 10$ nm, $P = 3 \cdot 10^{-5}$ Pa (a); distribution of the superfine fields (б); distribution of the quadrupole splitting (в).

а. Это обусловлено вкладом от суперпарамагнитного дублета. Положение правого плеча дублета близко четвертой линии ферромагнитного секстета, а левое плечо накладывается на третью линию, что хорошо заметно на рис. 2, а и г. Эти данные говорят о следующем. Фазовый состав плёнок, полученных при одинаковых вакуумных условиях, одинаков для всех подложек, но так как в этом случае плёнка не была покрыта защитным покрытием, то происходит окисление её поверхности, что проявляется как вклад суперпарамагнитной фазы. Наличие на поверхности плёнок кислорода подтверждается также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Спектр плёнки толщиной 20 нм, полученной при $P = 8 \cdot 10^{-5}$ Па конденсацией на кремнии, показан на рис. 4, а. На этом рисунке приведена схема разложения спектра на его составляющие. Плёнка является двухфазной, что аналогично состоянию, приведённому на рис. 2, в. Аморфная ферромагнитная фаза составляет 56% плёнки,

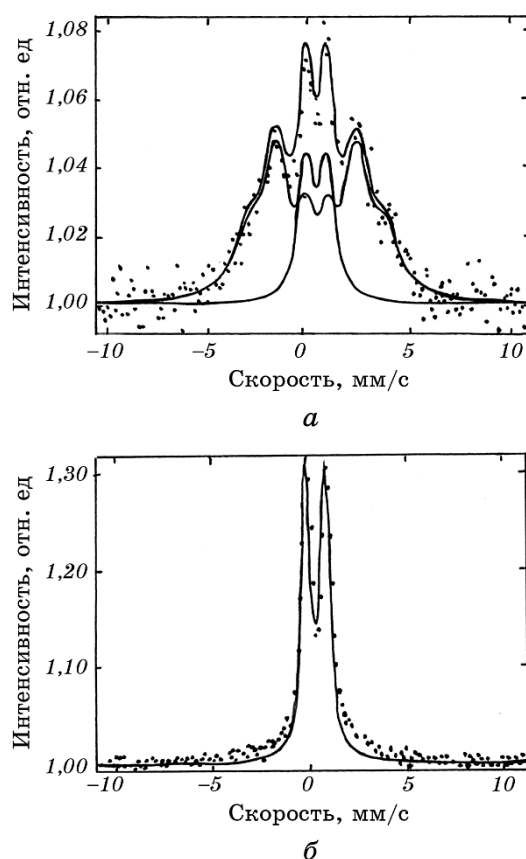


Рис. 4. МСКЭ-спектры конденсатов железа на $\text{Si}_{(100)}$: $t = 20$ нм, $P = 8 \cdot 10^{-5}$ Па (а), $t = 40$ нм, $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Па (б).

Fig. 4. CEMS-spectra of iron condensates on $\text{Si}_{(100)}$: $t = 20$ nm, $P = 8 \cdot 10^{-5}$ Pa (a), $t = 40$ nm, $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Pa (b).

секстет которой обладает следующими параметрами: изомерный сдвиг $\delta = 0,36$ мм/с, значение СТП $H = 212$ кЭ, полуширина первой линии $\Gamma_1 = 1,62$ мм/с. Суперпарамагнитная фаза составляет 44% плёнки, а её дублет обладает следующими параметрами: $\delta = 0,36$ мм/с, $\Gamma_1 = 0,89$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 1,01$ мм/с. Это указывает на релаксацию ферромагнитных кластеров в суперпарамагнитные нанокластеры за счёт увеличения концентрации кислорода в плёнке при повышении давления в камере.

Спектр плёнки толщиной 40 нм, полученной при $P = 6 \cdot 10^{-5}$ Па конденсацией на кремнии, аналогичен тому, который приведён на рис. 4, а. Плёнка также является двухфазной. Аморфная ферромагнитная фаза составляет 74,6% плёнки, а суперпарамагнитная

— 25,4%. До толщин 40 нм плёнка остаётся аморфной, но количество оксидной фазы увеличивается с ростом толщины и соответственно времени конденсации.

Повышение давления приводит к тому, что количество оксидной фазы увеличивается. На рисунке 4, б приведён спектр плёнки толщиной 40 нм, полученной при $P = 8 \cdot 10^{-4}$ Па конденсацией на кремни. В этом случае в спектре превалирует суперпарамагнитный дублет, 88% процентов плёнки занимает суперпарамагнитная фаза и 12% — ферромагнитная. Вклад секстета проявляется лишь в уширении спектра у его основания. Дублет обладает следующими параметрами: $\delta = 0,33$ мм/с, $\Gamma_1 = 0,55$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 0,99$ мм/с. Параметры дублета характерны для нанокластеров γ - Fe_2O_3 размером около 1,5 нм [20]. Изомерные сдвиги $\delta = 0,3$ – $0,4$ мм/с и квадрупольные расщепления $\Delta = 0,7$ – $1,1$ мм/с характерны для состояния Fe^{3+} [18], а разброс параметров и уширение линий спектров квадрупольных дублетов возникают из-за наличия набора неэквивалентных положений в расположении атомов железа.

При давлениях $P > 10^{-3}$ Па плёнки становятся однофазными при любых толщинах и содержат только мелкодисперсную поликристаллическую оксидную составляющую, параметры дублета которой близки дублету, представленному на рис. 4, б.

Для изучения фазового состава плёнок по толщине было проведено их исследование методом селективной мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (СМСКЭ). Эта методика позволяла изучать мёссбауэровские спектры с учётом энергетических потерь, которые претерпевают электроны конверсии в процессе движения по матрице образца. В этом случае можно полученную информацию связать с глубиной расположения резонансных ядер. Наиболее вероятную глубину выхода электронов от поверхности плёнки оценивали в соответствии с работой [21]. Для К-конверсионных электронов она составляла: 7,3 кэВ — $\cong 2,5$ нм (от 0 до 5 нм); 7,1 кэВ — $\cong 10$ нм (5–15 нм); 6,9 кэВ — $\cong 20$ нм (10–30 нм). Энергия электронов вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) находилась в пределах 2–10 эВ, поэтому они могли быть испущены только несколькими поверхностными монослоями, а выбиты электронами, приходящими со всего объёма плёнки.

На рисунке 5, д приведён МСКЭ-спектр электронов с энергией 7,3 кэВ от плёнки толщиной 15 нм, полученной на алюминиевой фольге при $P = 10^{-5}$ Па. В этом случае плёнка является кристаллической, что подтверждается данными ПЭМ. Её спектр состоит из суперпозиции секстета α -Fe ($H = 330$ кЭ) и дублета суперпарамагнитной оксидной фазы, на что указывает повышенная относительная интенсивность третьей и четвертой линий. Положение правого плеча дублета близко четвертой линии α -Fe, поэтому её интенсивность выше, чем у третьей, имеющей большую ширину. Спектр по

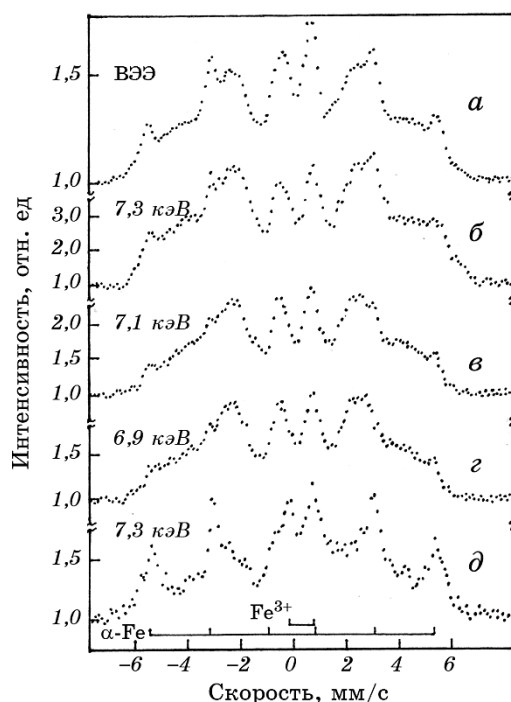


Рис. 5. СМСКЭ-спектры аморфной и кристаллической плёнок железа на алюминиевых подложках.

Fig. 5. SCEMS-spectra of amorphous and crystalline films of iron on aluminum substrates.

электронам ВЭЭ от этой плёнки практически не отличается от конверсионного. Это говорит о том, что вклад дублета от Fe^{3+} характерен только для поверхности такой плёнки.

При давлении в вакуумной камере $P < 10^{-5}$ Па происходит образование поликристаллических плёнок, что подтверждается как данными ПЭМ, так и МСКЭ. Поэтому более низких давлений не создавали.

СМСКЭ-спектры от плёнки толщиной 60 нм, полученной при давлении $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Па на алюминиевой фольге, приведены на рис. 5, а–г. Эти спектры включают в себя три фазы: аморфную ферромагнитную, суперпарамагнитную от Fe^{3+} и кристаллическую от $\alpha\text{-Fe}$. Анализ этих спектров показывает следующее. Наиболее вероятная величина эффективного магнитного поля на ядрах железа в аморфной фазе $H = 240\text{--}250$ кЭ. Количество аморфной фазы растёт по мере увеличения глубины выхода электронов, а оксидной и кристаллической уменьшается, причём количество Fe^{3+} уменьшается незначительно, а $\alpha\text{-Fe}$ — в несколько раз. При этом в распределении

ях квадрупольных расщеплений наблюдается сдвиг в сторону больших значений от $\Delta = 0,8$ до $1,1$ мм/с, что говорит об уменьшении размера суперпарамагнитных нанокластеров оксидов с увеличением глубины выхода электронов. Значительный вклад оксидной фазы по всей глубине конденсата говорит о том, что газ был захвачен в процессе роста плёнки, а не за счёт окисления поверхности, как в случае кристаллических конденсатов. Фазовый состав плёнки приведён в табл. 1.

Образование и рост количества кристаллической фазы к поверхности конденсата объясняется толщинным эффектом. Аморфные фазы в металлических плёнках существуют в ограниченном температурном интервале. Причём температура перехода аморфная фаза–кристалл понижается с ростом толщины. При переходе толщины аморфного конденсата через критическую толщину t_k наблюдается самопроизвольная кристаллизация аморфной плёнки [22]. Температура и критическая толщина перехода хорошо регистрируются по скачку электросопротивления. Переход является необратимым. Существование аморфных фаз объясняется тем, что аморфному состоянию отвечает некоторый относительный минимум свободной энергии, обеспечивающий устойчивость этого состояния при низких температурах и малых толщинах. Кристаллизация аморфной фазы и переход в состояние с более глубоким энергетическим минимумом связаны с преодолением активационного барьера, отделяющего метастабильное аморфное состояние от кристаллического. В работе [22] высказано предположение, что величина этого барьера, либо глубина энергетического минимума, отвечающего аморфному состоянию, уменьшается с увеличением толщины плёнки. По мере увеличения толщины изменяется структурное состояние аморфной фазы в сторону уменьшения стабильности каждого последующего слоя и при толщинах выше t_k наступает кристаллизация. В нашем случае $t_k \cong 40$ нм. Начиная с этой толщи-

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав плёнки на различных глубинах от поверхности.

TABLE 1. Phase composition of film on different depths below a surface.

Энергия электронов, эВ	Наиболее вероятная глубина выхода электронов, нм	Аморфная ферромагнитная фаза, %	Суперпарамагнитная от Fe ³⁺ , %	Кристаллическая от α -Fe, %
2–10	Поверхность	80,3	12,7	7,0
$7,3 \cdot 10^3$	2,5	82,5	11,0	6,5
$7,1 \cdot 10^3$	10	86,7	9,8	3,5
$6,9 \cdot 10^3$	20	87,9	9,6	2,5

ны, в плёнках происходит образование кристаллической фазы (рис. 5, з) даже при давлениях, характерных для образования аморфных конденсатов, что также подтверждается данными ПЭМ.

Термическую устойчивость конденсатов изучали в процессе отжига аморфных плёнок, полученных в интервале давлений $3 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-4}$ Па, представляющих гетерогенную аморфную смесь металла и его оксидной фазы. Отжиг инициировал их кристаллизацию. Структура и состав выделений зависели как от температуры отжига T_0 , так и от скорости нагрева v_n . Схема реакций кристаллизации для основных выделяющихся фаз приведена в [14]. При термическом отжиге ($T_0 \cong 500$ К, $v_n \cong 0,1$ К/с) происходит преимущественная кристаллизация (ПРК), сопровождающаяся выделением частиц α -Fe и обогащением аморфного конгломерата кислородом. Повышение температуры отжига до $T_0 \cong 600$ К приводит к тому, что оставшаяся плёнка кристаллизуется полиморфно (ПЛК) с образованием кубической и тетрагональной модификаций γ -Fe₂O₃. Увеличение скорости нагрева до 10 К/с (импульсный нагрев плёнки электронным лучом в колонне микроскопа) приводит к изменению кинетики кристаллизации. При таких скоростях нагрева на начальном этапе наблюдали эвтектическую кристаллизацию с образованием α -Fe и γ -Fe₂O₃. Дальнейшее повышение температуры приводило к полиморфной кристаллизации оставшейся незакристаллизованной плёнки. Эти данные подтверждают конгломератное строение аморфных плёнок. Конгломератная структура не является стабильной. Старение или термический отжиг приводят к её релаксации. Выделение металлических частиц на стадии преимущественной кристаллизации связано с кристаллизацией и коалесценцией аморфных ферромагнитных кластеров. При этом плёнка обогащается кислородом. Когда его будет достаточно для образования соединения стехиометрического состава, происходит полиморфная кристаллизация аморфного окисла.

Энергию активации процесса кристаллизации E_a рассчитывали по методике, предложенной в работе [23]. В процессе измерения электросопротивления плёнок было установлено, что до температур 523 К температурный коэффициент сопротивления (ТКС) практически нулевой. При таких температурах по данным ПЭМ происходит ПРК с выделением частиц α -Fe, но основная часть плёнки остаётся аморфной. С температур, превышающих 523 К, ТКС становится положительным, что объясняется увеличением количества выделений α -Fe и ростом их сопротивления с температурой, пока не начинается интенсивная кристаллизация, сопровождающаяся резким понижением электросопротивления. Измерение электросопротивления проводили не в изотермических условиях, а изучали в зависимости от скорости роста температуры при отжиге. Величину скорости роста температуры изменяли в пределах 0,01–0,5 К/с. Бо-

лее высокие скорости нагрева использовать не целесообразно, т.к. при повышении скорости нагрева механизм кристаллизации аморфных плёнок переходит во взрывной. Значения температур, при которых происходит процесс кристаллизации для одной и той же скорости роста температуры, совпадает с началом протекания ПЛК. Графики зависимости относительного сопротивления R/R_0 от температуры, где R_0 — сопротивление аморфной плёнки при комнатной температуре, для различных скоростей роста температуры при отжиге плёнок толщиной $t = 20$ нм, полученных конденсацией на слюде при давлении $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Па, показаны на рис. 6. Из этих графиков была найдена температура, при которой скорость изменения сопротивления была максимальной, что отмечено стрелками. Значения этой температуры позволили рассчитать энергию активации кристаллизации.

Анализ кривых, приведённых на рис. 6, для аморфных плёнок толщиной 20 нм даёт расчётные значения энергии активации кристаллизации $E_a = 88 \pm 3$ кДж/моль. Кинетика кристаллизации зависит от толщины плёнок. При понижении толщины энергия активации несколько увеличивается, а с её повышением несколько снижается, оставаясь близкой по порядку величины к вышеприведённой. Значения E_a в 2–3 раза меньше энергии активации кристаллизации аморфных сплавов на основе железа, которая составляет 145–250 кДж/моль [24]. Это указывает на более низкую термическую стабильность рассматриваемых конденсатов по сравне-

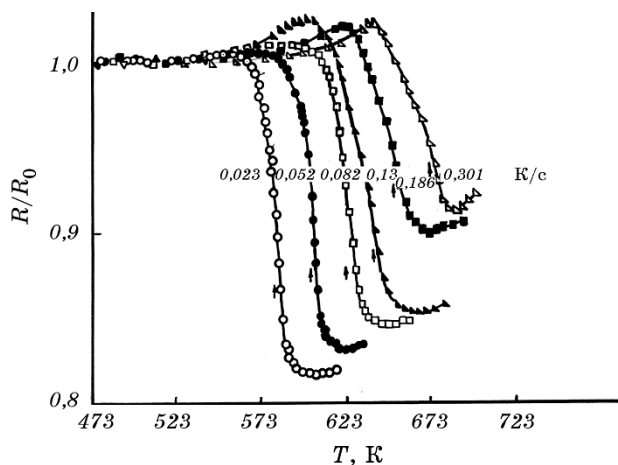


Рис. 6. Изменение относительного сопротивления при отжиге аморфных плёнок железа толщиной 20 нм для различных скоростей роста температуры, указанных возле каждой кривой.

Fig. 6. Relative change of resistance during annealing of iron amorphous films with the thickness of 20 nm for different rate of temperature increasing.

нию с аморфными сплавами, в которые специально вводят от 10 до 30% аморфизирующих примесей, обеспечивающих их термическую стабильность при достаточно высоких температурах. Удельное сопротивление полученных аморфных конденсатов при комнатной температуре около 130 мкОм·см, что хорошо согласуется с данными для аморфных плёнок железа, полученных другими способами напыления [5, 22].

В нашем случае структура плёнок двухфазная, они состоят из аморфных нанокластеров двух видов, ближний порядок которых существенно отличается. Первый тип кластеров обладает ферромагнитными свойствами. В нанокластерах второго типа железо находится в состоянии Fe^{3+} , что можно описать как образование нанодисперсной оксидной фазы, обладающей суперпарамагнитными свойствами. Поэтому структуру аморфных плёнок можно назвать конгломератной. Учитывая импульсный характер напыления, во время которого основная часть примесей поступает в плёнку в перерывах между импульсами конденсации, можно предположить, что оксидная фаза располагается преимущественно по границам между аморфными комплексами железа, образуя прослойки. Аморфность обоих видов комплексов обусловлена тем, что число ближайших соседей в них меняется за счёт наличия разного количества примесей. Количество той или иной фазы зависит от условий конденсации. Гетерогенные аморфные фазы занимают промежуточное положение между кристаллическими состояниями железа и его оксидами. Аморфное состояние реализуется тогда, когда в процессе роста плёнки кислорода будет достаточно для стабилизации аморфной структуры, но недостаточно для образования соединений стехиометрического состава. На рисунке 7 приведена диаграмма, показывающая тип образуемой структуры и фазовый состав плёнки в зависимости от вакуумных условий и скорости конденсации при импульсном лазерном напылении в режиме наносекундных импульсов излучения. На диаграмме по оси абсцисс отложена скорость конденсации v_k , а по оси ординат — отношение $\theta_s(Fe)/\theta_s(O_2)$, где $\theta_s(Fe)$ — количество монослоёв металла, осаждаемое за один импульс конденсации, а $\theta_s(O_2)$ — количество монослоёв кислорода, осаждаемое в перерыве между импульсами конденсации. Другие газы заметного влияния на фазовый состав плёнок не оказывают. Это можно объяснить тем, что кислород является наиболее активным из всех газов остаточной вакуумной атмосферы. Поэтому он в первую очередь адсорбируется на поверхности конденсата и захватывается в процессе роста плёнки. Кислород при растворении в железе располагается преимущественно в тетраэдрических порах атомов металла, что может оказывать влияние на структуру всего образца. При достаточной степени искажения она может стать аморфной. Следует также отметить, что на диаграмме, представленной на рис. 7, вертикаль-

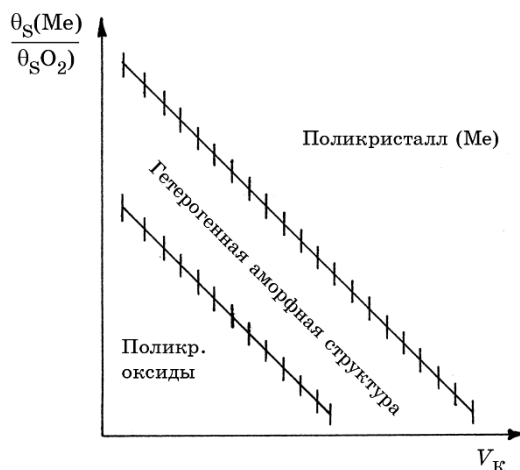


Рис. 7. Диаграмма структурных состояний плёнок железа, полученных методом импульсного лазерного напыления.

Fig. 7. Diagram of structure state of iron films obtained by pulse-laser evaporation method.

ной штриховкой отмечены переходные области от кристаллического к аморфному состоянию и от аморфного к поликристаллическому химсоединению. Само же аморфное состояние будет иметь различный топологический и композиционный ближний порядок при изменении условий его получения и образуется в интервале давлений в вакуумной камере от 10^{-3} до 10^{-5} Па.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, по данным просвечивающей электронной микроскопии и ядерного гамма-резонанса, показывающим наличие разброса в значениях координационных чисел и радиусов, а также распределений сверхтонких полей и квадрупольных расщеплений на ядрах железа в аморфной фазе, приходим к заключению, что плёнки в аморфном состоянии имеют набор различных типов ближнего порядка или в терминологии работы [25] — полиаморфных модификаций. Наличие полиаморфных модификаций в структуре аморфных плёнок приводит к повышению стабильности аморфного состояния и его устойчивости при комнатной температуре до толщин 40 нм. Аморфные плёнки являются гетерогенными и обладают конгломератной структурой, содержащей ферромагнитные и суперпарамагнитные нанокластеры. Аморфное состояние реализуется тогда, когда в процессе роста плёнки кислорода будет достаточно для стабилизации аморфной структуры, но недостаточ-

но для образования окислов стехиометрического состава.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. E. Barg, N. V. Dubovickay, D. A. Dudko, and L. N. Larikov, *Metallofizika*, **9**, No. 4: 118 (1987) (in Russian).
2. C. Kaito, Y. Nakata, K. Saito, and K. Fugita, *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**, No. 2: 621 (1985).
3. D. K. Belashchenko, *Structure of Liquid and Amorphous Metals* (Moscow: Metallurgy: 1985) (in Russian).
4. T. Ichirawa, *phys. status solidi (a)*, **19**, No. 2: 707 (1973).
5. F. K. Leung and J. G. Wright, *Philos. Mag.*, **30**, No. 1: 995 (1974).
6. M. R. Bennet and J. G. Wright, *phys. status solidi (a)*, **13**, No. 1: 135 (1972).
7. R. Wang and M. D. Merz, *phys. status solidi (a)*, **39**, No. 2: 697 (1977).
8. A. G. Bagmut, V. M. Kosevich, and G. P. Nikolaychuk, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 3: 74 (1988) (in Russian).
9. V. Yu. Ryzhykh, M. I. Babenkov, B. V. Bobykin, V. S. Zhdanov, and A. K. Zhetbaev, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **47**, No. 4: 470 (1990).
10. Yu. A. Bykovskiy, V. G. Degtyarev, and N. N. Degtyarenko, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **43**, No. 3: 658 (1972) (in Russian).
11. A. D. Akhsakhalyan, Yu. A. Bityurin, and S. V. Gaponov, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **52**, No. 8: 1584 (1982) (in Russian).
12. Yu. A. Bykovskiy, L. I. Litinskaya, S. M. Sil'nov, and E. A. Sotnichenko, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 4: 44 (1988) (in Russian).
13. Yu. A. Bykovskiy, A. G. Dudoladov, and L. K. Kovalev, *Poverkhnost. Fizika, Khimiya, Mekhanika*, No. 8: 74 (1985) (in Russian).
14. A. G. Bagmut, V. M. Kosevich, and G. P. Nikolaychuk, *Vopr. Atom. Nauki i Tekhn. Ser.: Yaderno-Fizicheskie Issledovaniya (Teoriya i Eksperiment)*, No. 4 (12): 59 (1990) (in Russian).
15. A. F. Skryshevskiy, *Strukturnyy Analiz Zhidkostey i Amorfnyykh Tel* [Structural Analysis of Liquids and Amorphous Solids] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1980) (in Russian).
16. V. F. Kolosov and A. L. Tolstikhina, *Rasplavy*, No. 2: 20 (1989) (in Russian).
17. T. Tyliczchak, J. A. Sawicki, and W. Wilk, *Hyperfine Interactions*, **16**, No. 1–4: 1001 (1983).
18. H. B. Lourens, *Mössbauer Effect Reference and Date J.*, **2**, No. 3: 76 (1979).
19. S. V. Vonsovsky, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
20. I. P. Suzdalev, *Nanotekhnologiya: Fiziko-Khimiya Nanoklasterov, Nanostruktur i Nanomaterialov* (Moscow: KomKniga: 2006) (in Russian).
21. J. Itoh, T. Toriyama, K. Saneyoshi, and K. Hisatake, *Nucl. Instr. and Meth.*, No. 205: 279 (1983).
22. V. M. Kuz'menko, B. G. Lazarev, V. I. Mel'nikov, and A. I. Sudovtsov, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **21**, No. 6: 883 (1976).
23. J. Wolny and W. Zajac, *Zesz. Nauk. AGH. Mat.-Fiz.-Chem.*, **Z. 60**: 55 (1983).
24. K. Sudzuki, H. Fudzimori, and K. Khasimoto, *Amorfnye Metally* [Amorphous Metals] (Moscow: Metallurgy: 1987) (Russian translation).
25. L. S. Palatnik and I. I. Fal'ko, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **57**, No. 10: 2398 (1983) (in Russian).