

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПО ДАННЫМ
СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИГ.П. Н и к о л а й ч у к, А.Г. Б а г м у т,
В.М. К о с е в и ч, В.Ю. Р ы ж и х,
И.А. Д у б о в ц е в

Исследование фазового состава пленок носит, как правило, интегральный характер по толщине. В случае пленок железа мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов позволяет изучать слои толщиной до 70 нм и для пленок меньшей толщины дает информацию о состоянии всего объема образца. Если изучать мессбауэровские спектры с учетом энергетических потерь, которые претерпевают электроны конверсии, то можно связать полученную информацию с глубиной расположения резонансных ядер и тем самым изучать состав пленки по толщине. Эта возможность была впервые реализована в работах Бончева и др. [1], что дало начало развитию селективной мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (СМСКЭ). В данной работе показана эффективность метода СМСКЭ в применении к изучению фазового состава по толщине аморфных пленок на основе железа, полученных методом импульсно-лазерного напыления (ИЛН).

Для получения пленок использовалось железо, обогащенное на 95 % ^{57}Fe , исходная чистота которого была не хуже 99.95%. Методика препарирования конденсатов описана в [2]. Пленки осаждали на алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм, прозрачную для γ -квантов с энергией 14.4 кэВ. Аморфизация металлических пленок, получаемых методом ИЛН, происходит под действием газов остаточной атмосферы [3]. Формирование аморфных конденсатов железа происходит при давлении в вакуумной камере $P \geq 3 \cdot 10^{-5}$ Па. При $P < 3 \cdot 10^{-5}$ Па образуется поликристаллическая пленка.

Исследование пленок проводили на магнитном \mathcal{A} -спектрометре, адаптированном для селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов [4]. Источник γ -квантов ^{57}Co в Pd и исследуемые пленки находились при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры снимали, регистрируя К-конверсионные электроны различных энергий и электроны вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ). Наиболее вероятную глубину выхода электронов оценивали в соответствии с работой [5]. Энергия электронов ВЭЭ находилась в пределах 2–10 эВ, поэтому они могли быть испущены только несколькими поверхностными монослоями, а выбиты электронами, приходящими со всего объема пленки.

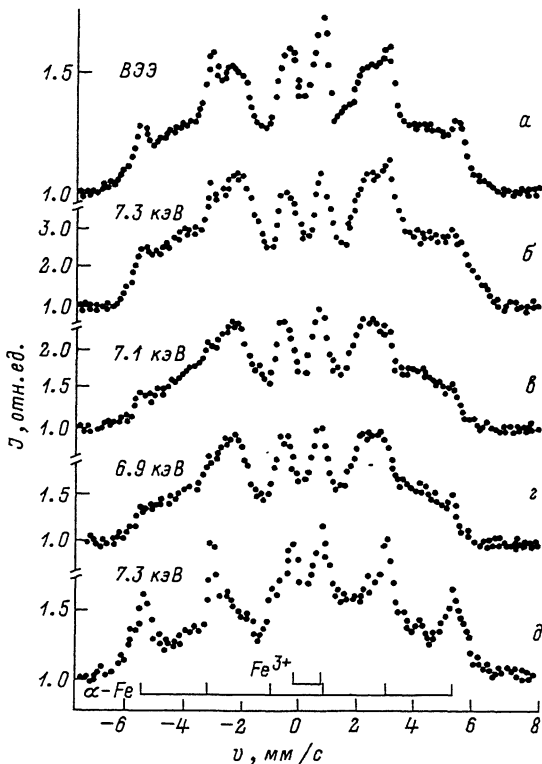


Рис. 1. СМЭКЭ спектры пленок железа на алюминиевых подложках: а - г - ВЭЭ и К - конверсионные электроны различных энергий для пленки толщиной 60 нм, полученной при $P=5 \cdot 10^{-5}$ Па; д - К - конверсионные электроны энергией 7.3 кэВ для пленки толщиной 15 нм, полученной при $P=10^{-5}$ Па.

МЭКЭ спектры пленок железа, полученных при различных давлениях остаточной атмосферы, приведены на рис.1. Спектр поликристаллической пленки толщиной 15 нм, осажденной при $P=10^{-5}$ Па (рис. 1, д), состоит из суперпозиции секстета $\alpha - Fe$ и дублета мелкодисперсной суперпарамагнитной оксидной фазы железа в состоянии Fe^{3+} , на что указывает повышенная относительная интенсивность третьей и четвертой линий. Положение правого плеча дублета близко к четвертой линии секстета $\alpha - Fe$, поэтому его интенсивность выше левого, имеющего большую ширину. Спектры пленки толщиной 60 нм, сконденсированной при $P=5 \cdot 10^{-5}$ Па, полученные при регистрации электронов ВЭЭ и К - конверсионных электронов различных энергий, показаны на рис. 1, а-г. В этом случае спектры состоят из суперпозиции спектров трех фаз железа: аморфного ферромагнитного секстета, мелкодисперстного оксидного суперпарамагнитного дублета Fe^{3+} и секстета кристаллического $\alpha - Fe$.

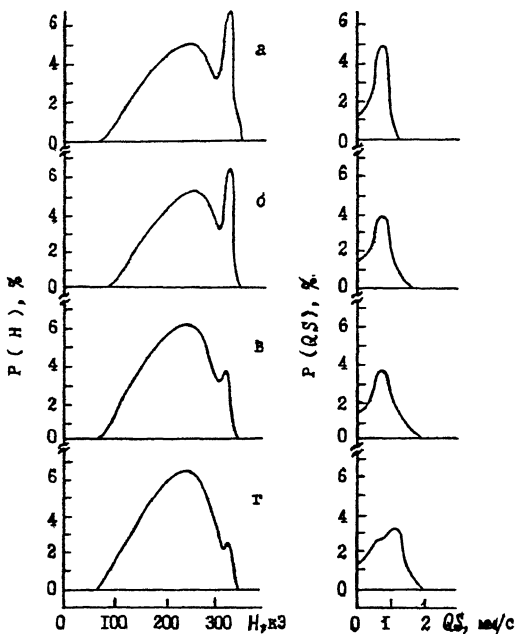


Рис. 2. Распределения сверхтонких полей $P(H)$ и квадрупольных расщеплений $P(QS)$ для спектров, приведенных на рис. 1, а-г.

Построенные на основании расчетов экспериментальных спектров распределения сверхтонких полей в ферромагнитной аморфной фазе и квадрупольных расщеплений для суперпарамагнитных дублетов приведены на рис. 2. Индексы соответствующих спектров на рис. 1 и их обработки на рис. 2 совпадают. В результате получены данные о фазовом составе пленок на различной глубине, приведенные в таблице.

Наиболее вероятная величина эффективного магнитного поля на ядрах железа в аморфной фазе 240–250 кЭ. С увеличением глубины выхода электронов вклад аморфной фазы увеличивается, а оксидной и кристаллической уменьшается. Причем количество Fe^{3+} уменьшается незначительно, а $\alpha - Fe$ в несколько раз. При этом в распределениях квадрупольных расщеплений наблюдается сдвиг в сторону больших значений, что говорит об уменьшении размера суперпарамагнитных частиц оксидов с увеличением глубины выхода электронов. В отличие от аморфной пленки вклад суперпарамагнитной оксидной фазы в кристаллическом образце наблюдается только на поверхности. Значительный вклад оксидной фазы по всей глубине аморфных конденсатов говорит о том, что газ был захвачен в процессе роста пленки, а не за счет окисления поверхности, как в случае кристаллических конденсатов.

Рассмотрим механизм конденсации. Пленки получали при испарении железа импульсами длительностью ~ 10 нс, частота следования которых $\nu = 25$ Гц. Время конденсации одного импульса испаренного

Т а б л и ц а. Фазовый состав пленки толщиной 60 нм, полученной при $P=5 \cdot 10^{-5}$ Па, на различных глубинах от поверхности

Энергия электронов, эВ	Наиболее вероятная глубина выхода электронов, нм	Количество фаз, %		
		аморфная ферромагнитная	мелкодисперсная суперпарамагнитная Fe^{3+}	кристаллическая $\alpha-Fe$
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

вещества около 1 мкс. Энергетический состав пароплазменного потока от 1 до 10^3 эВ, а средняя энергия частиц лазерной эрозионной плазмы (ЛЭП) около 100 эВ. Учитывая это, можно предположить, что аморфизация пленки в процессе ИЛН происходит благодаря действию ряда факторов: закалке неравновесного состояния, которое формируется непосредственно после конденсации импульса пароплазменного потока; подавлению коалесценции и поверхностной миграции адатомов 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. В наших экспериментах слой адсорбированного в перерыве между импульсами кислорода будет равен толщине слоя металла, осаждаемого за один импульс, при $P \approx 3 \cdot 10^{-5}$ Па. Поэтому, если $P < 3 \cdot 10^{-5}$ Па, то образуется поликристаллическая пленка. В этом случае кислорода будет недостаточно для блокировки коалесценции зародышей металла, их укрупнения и образования кристаллических островков. При $P \geq 3 \cdot 10^{-5}$ Па происходит формирование аморфных конденсатов.

Зарождение кристаллической фазы и увеличение ее количества при приближении к поверхности конденсата, обнаруженное в пленках толщиной 60 нм, может объясняться флуктуациями в расположении атомов железа, возникающими вследствие многоимпульсного характера напыления. Под действием импульса конденсируемого вещества происходит не только частичное распыление пленки и адсорбированных в перерыве между импульсами конденсации примесей, но и активация диффузионных процессов, что может приводить к разрушению метастабильного равновесия в аморфной фазе и образованию локальных выделений, в которых ближний порядок такой же, как в кристалле. Однако полной кристаллизации пленки, несмотря на наличие зародышей кристаллической фазы, не происходит из-за наличия в конденсате оксидной фазы, которая образует межкластерные

прослойки, препятствующие коалесценции кластеров железа, вследствие чего пленка остается аморфной.

В пленках, полученных при $P \geq 3 \cdot 10^{-5}$ Па, толщина которых не превышала 40 нм, кристаллической фазы обнаружено не было. Они состояли из аморфной ферромагнитной и оксидной сурерпарамагнитной фаз. По-видимому, это обусловлено проявлением фазового размерного эффекта, связанного с толщиной пленки.

Таким образом, методом селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии показано, что причиной аморфизации пленки, получаемой методом импульсного лазерного напыления, является захват кислорода, происходящий в процессе конденсации, так как аморфная пленка содержит оксидную фазу не только на поверхности, а по всей глубине.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] B o n c h e v Z., J o r d a n o v A., M i n k o v a A. // Nucl. Inst. and Meth. 1969. V. 70. N 4. P. 36-40.
- [2] Б а г м у т А.Г., К о с е в и ч В.М., Н и к о л а й - ч у к Г.П. // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 3. С. 74-81.
- [3] Б а г м у т А.Г., К о с е в и ч В.М., Н и к о л а й - ч у к Г.П. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент). 1990. В. 4(12). С. 59-64, 82-88.
- [4] R y z h y k h V.Yu., B a b e n k o v M.I., B o b y k i n B.V. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B 47. N 4. P. 470-473.
- [5] I t o h J., T o r i y a m a T., S a n e y o - s h i K., H i s a t a k e K. // Nucl. Instr. and Meth. 1983. V. 205. P. 279-286.

Поступило в Редакцию
19 августа 1991 г.