

05;11;12

Исследование нанокристаллических пленок никеля, осажденных в атмосфере азота

© В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, В.Г. Мягков, С.М. Жарков, Г.В. Бондаренко

Институт физики им. Л.В. Киренского, СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

(Поступило в Редакцию 8 декабря 1997 г.)

Показано, что методами высокоскоростной конденсации могут быть получены пленки нитрида никеля в нанокристаллическом состоянии. Фазовый состав образовавшегося конденсата проявляет сильную зависимость от температуры подложки.

Актуальной металлофизической задачей при разработке высокоазотистых сплавов остается исследование структурно-энергетического состояния азота в твердом растворе и в нестехиометрических нитридах Me–N типа фаз внедрения на основе ГЦК металлов (Me–Fe, Ni и т.д.). Последние остаются предметом длительного изучения как модельные объекты, на которых может быть получена информация о корреляции кристаллической структуры, электронного строения и физических свойств в зависимости от концентрации азота. В то же время ограниченность экспериментальных данных о структуре и свойствах сплавов Me–Ni заставляют авторов разрабатываемых моделей обращаться к работам 40-летней давности [1,2].

В последнее время в связи с разработкой методов получения нанокристаллических материалов [3] расширились потенциальные возможности создания большого количества различных сплавов. Прежде всего это определяется тем, что химическая активность этих материалов проявляет сильную зависимость от размеров нанокристаллитов [4].

В данной работе изучались свойства пленок нитрида никеля и процессы, сопровождающие их синтез. Для получения пленок использовался метод импульсно-плазменного напыления. Ранее нами было показано, что с помощью данной методики могут быть получены нанокристаллические пленки 3d-металлов с необычными свойствами [5–8]. Исходный вакуум составлял 10^{-6} Торр, а затем в напылительную камеру напускался спектрально чистый азот, давление которого варьировалось от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-2} Торр. Температура подложки в начале напыления всегда была равна 20°C . Скорость конденсации пленок Ni в импульсе длительностью $100 \mu\text{s}$ составляла

10^4 – 10^5 А/с. В качестве подложки использовались поровые стекла толщиной 0.2 mm. Толщина исследуемых пленок составляла 45.0–70.0 nm.

В полученных образцах исследовались фазовый состав и магнитные свойства (намагниченность, M_s) в зависимости от парциального давления азота в камере. Полученные результаты представлены в таблице. Также фиксировалось состояние подложки после технологических воздействий. Намагниченность измерялась при комнатной температуре.

Пленки, полученные при $P = 10^{-6}$ Торр, имели металлический блеск, недеформированную поверхность и нулевую намагниченность. При $P = 10^{-4}$ Торр образцы также имели металлический блеск, но были сильно деформированы, $M_s = 415 \text{ Js}$. Начиная с давления $2 \cdot 10^{-4}$ Торр у образцов наблюдались две хорошо выраженные области: в центре — светлая, с металлическим блеском, но сильно деформированная, по краям — темная, недеформированная (рис. 1, a). Светлая область имеет большую намагниченность, а темная практически немагнитная. Пленки, полученные при $P = 10^{-2}$ Торр, однородные и немагнитные. Аналогичные по свойствам образцы получают при 10^{-3} Торр, когда напыление производится с перерывами.

Для изучения структуры полученных пленок был проведен электронно-микроскопический анализ. На рис. 1, b представлены электронограммы и микроструктура с различных областей пленки 3, полученной при 10^{-3} Торр. Центральная часть пленки имеет ГЦК структуру с параметром решетки $a = 0.352 \text{ nm}$, размеры кристаллитов 0.2 – $0.4 \mu\text{m}$. Учитывая большую намагниченность, можно идентифицировать эту область как фазу чистого Ni. Вторая часть образца

№ образца	P_N , Торр	Фазовый состав	M_s , Js	Состояние подложки
1	10^{-6} (без азота)	ГПУ (Ni)	0	Не деформирована
2	10^{-4}	ГЦК (Ni)	415	Деформирована
3	10^{-3}	ГЦК (Ni)	415	Частично деформирована
		ГПУ (Ni ₃ N)	0	
4	10^{-3} *	ГПУ (Ni ₃ N)	0	Не деформирована
5	10^{-2}	ГПУ (Ni ₃ N)	0	” ”

* Пленка изготовлена с прерыванием процесса испарения через 15–20 с.

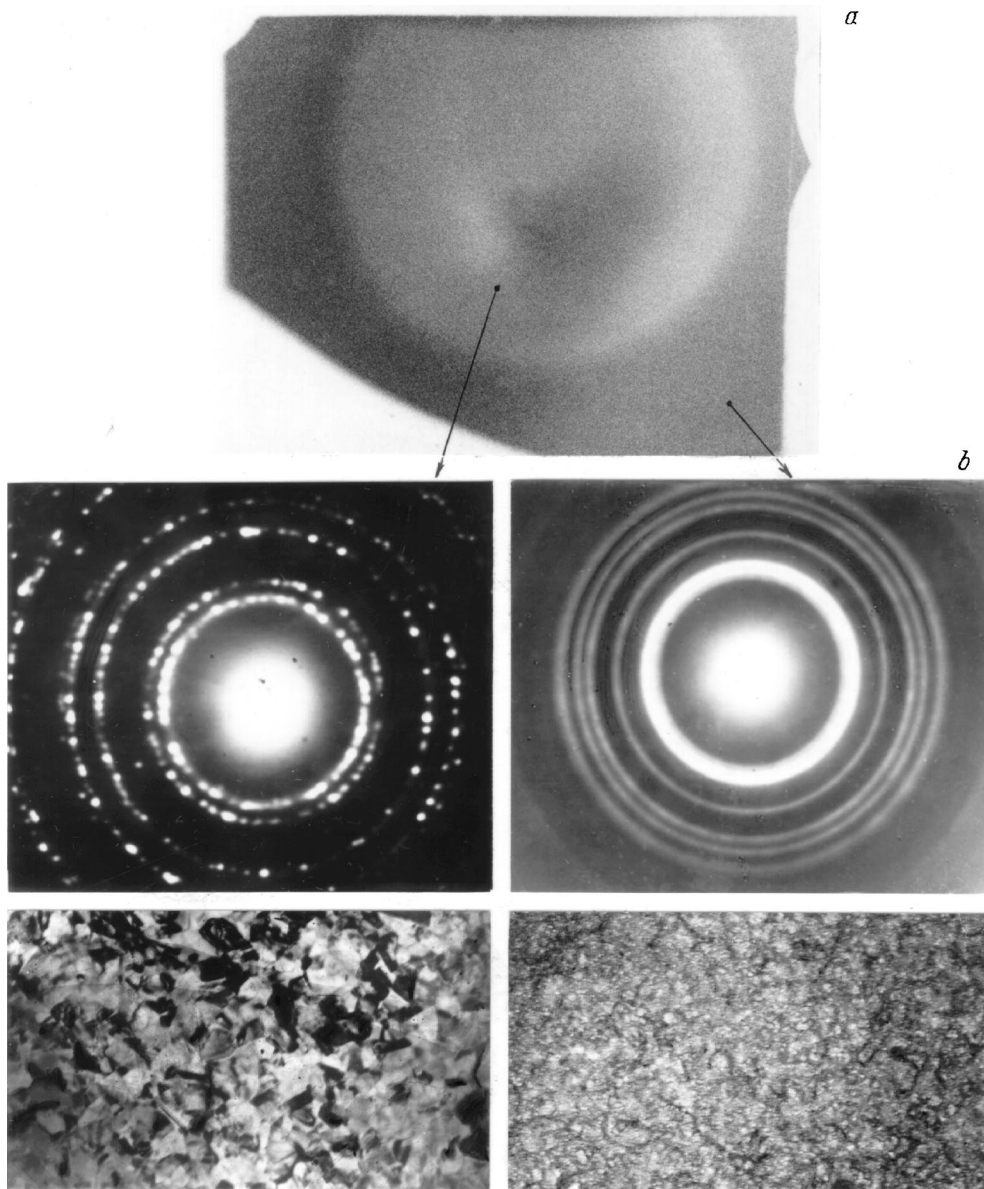


Рис. 1. Электронно-микроскопический анализ пленки Ni-N₂, полученной при давлении 10⁻³ Торр: *a* — фотография образца; *b* — электронограммы и микрофотографии; слева — с центральной части, справа — из периферийной области образца.

имеет ГПУ структуру с параметрами $a = 0.266$ нм и $c = 0.429$ нм, размеры кристаллитов < 10.0 . Параметры решетки и нулевая намагниченность позволяют считать, что эта область представляет собой нитрид никеля с формулой Ni₃N [1].

Пленка 1 имела ГПУ фазу с параметрами $a = 0.264$ нм и $c = 0.433$ нм. Она идентифицировалась нами как фаза чистого Ni. Свойства этих пленок обсуждались в [8]. В образце 2 наблюдалась ГЦК структура с параметрами, характерными для чистого Ni. Пленки 4 и 5 представляют собой нитрид никеля с формулой Ni₃N.

Как отмечалось выше, у некоторых образцов подложка была сильно деформирована, что говорит о наличии вы-

сокой температуры во время формирования конденсата. Чтобы более детально исследовать этот вопрос, был проведен анализ динамики температуры на подложках в процессе осаждения пленки. Для этого на подложку напылялись пленочные термопары Pd-Cu. Полученные результаты представлены на рис. 2. В течение первых минут, когда происходит нанесение конденсата, температура подложки поднимается до $T = 470-570$ К. Это связано с тем, что высокая плотность потока испаряемого материала несет с собой большое количество тепла, которое и выделяется на подложке. После выключения плазмы температура подложки в течение некоторого времени не изменяется, а затем начинает падать по экспоненциальному закону (пленки 1 и 4).

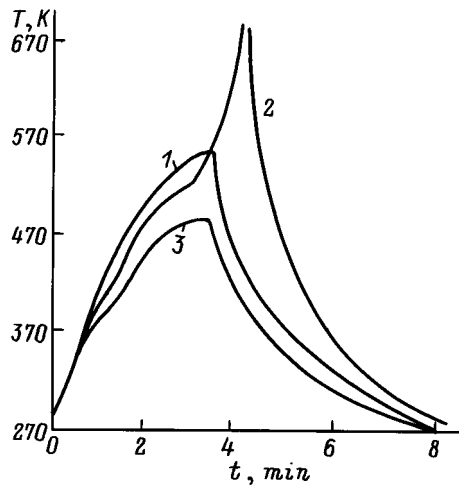


Рис. 2. Временные развертки температуры в пленках никеля, осажденных в вакууме 10^{-6} Торр (1) и в атмосфере азота при давлении 10^{-4} (2), 10^{-2} (3).

Для пленки 2 наблюдается другая картина: когда температура поднимается до $T \sim 470$ К, имеет место скачкообразное увеличение температуры. Из-за инерционности термопары не удалось точно ее измерить. Однако факт сильной деформации подложки говорит о том, что $T > 770$ К. Этот подъем температуры мы связываем с выделением тепла при разложении нитрида никеля. Как следует из [1], при $T = 460\text{--}470$ К происходит фазовый переход $\text{Ni}_3\text{N}\text{--}\text{Ni}_4\text{N}$. За счет выделяющейся при этом теплоты происходит резкий рост температуры и при $T = 610\text{--}620$ К происходит разложение нитрида никеля с выделением фазы ГЦК Ni.

Таким образом, чтобы получить пленки нитрида никеля (Ni_3N) с помощью предлагаемой технологии, необходимо устранить возрастания температуры подложки до $T > 460$ К. В нашем случае это было достигнуто как за счет повышения давления азота в вакуумной камере (пленка 5), что приводит к уменьшению скорости конденсации и соответственно уменьшению T , так и за счет прерывания процесса напыления (пленка 4). В пленке 3, в которой наблюдались одновременно области с различной структурой, температура разложения была достигнута только в центре образца, поэтому в периферийных участках пленки сохранялась фаза нитрида никеля. Малые размеры кристаллитов в этих участках (< 10.0 nm) позволяют предположить, что, очевидно, нанокристалличность является одной из причин формирования фазы нитрида никеля.

Список литературы

- [1] Bernier R. // Ann. de Chimie. 1951. N 66. P. 104–161.
- [2] Terao N. // J. Phys. Soc. Jap. 1960. Vol. 15. N 2. P. 227–232.
- [3] Siegel W. // Nanostructured Mater. 1993. N 3. P. 1–12.
- [4] Cohen M.L., Knight W.D. // Phys. Today. 1990. Vol. 43. N 12. P. 42–50.

- [5] Фролов Г.И., Баюков О.А., Жигалов В.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. Вып. 1. С. 61–64.
- [6] Мягков В.Г., Квезлис Л.И., Фролов Г.И. // Изв. РАН. 1995. Т. 59. № 2. С. 152–157.
- [7] Фролов Г.И., Жигалов В.С., Польский А.И. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 4. С. 1208–1213.
- [8] Жарков С.М., Жигалов В.С., Фролов Г.И. // ФММ. 1996. Т. 81. С. 170–172.