

08

Формирование твердых растворов в пленочной системе Au–Ni: *in situ* ПЭМ исследование

© С.И. Богатыренко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
61022 Харьков, Украина
e-mail: sib@univer.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2013 г.)

Исследована кинетика формирования твердых растворов в слоистой пленочной системе Au(30 at.%)–Ni общей толщиной 140 nm при *in situ* нагреве в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125 К. Пленочные системы препариовались в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Торр посредством электронно-лучевого испарения компонентов из независимых источников. Состояние системы регистрировалось при помощи дифракции быстрых электронов в диапазоне температур 20–850 °С, а концентрации растворов рассчитывались по правилу Вегарда. В результате проведенных исследований построена кривая, ограничивающая двухфазную область в твердом состоянии на фазовой диаграмме во всем диапазоне концентраций. Показана хорошая корреляция полученных результатов с литературными данными. Обнаружено, что формирование твердых растворов на основе никеля и на основе золота при нагреве слоистой пленочной системы Au–Ni происходит практически мгновенно по всей толщине соответствующего слоя.

Введение

Для целенаправленного управления структурой и свойствами многокомпонентных систем, широко используемых в современных технологиях, необходимо четкое понимание характера взаимодействия компонентов, которое описывается фазовой диаграммой состояния. Для построения фазовых диаграмм наиболее часто применяют термический [1] или рентгеноструктурный [2] анализы. При этом для построения всей диаграммы указанными методами необходимо исследовать большое количество различных по составу образцов. Это накладывает определенные экспериментальные трудности, связанные с обеспечением одинаковых условий формирования и исследования для всех объектов. Существенный прогресс в исследовании фазовых диаграмм был достигнут с использованием слоистых пленочных систем. Конденсированные в высоком вакууме пленки обеспечивают контакт компонентов на атомарном уровне, минимизируя при этом влияние неконтролируемых газовых примесей на исследуемые процессы. Кроме того, пленочные системы практически мгновенно приходят в тепловое и фазовое равновесие при нагреве, что обусловлено их малой толщиной. Так, В.А. Векшенский впервые предложил использовать конденсированные пленки переменного состава для изучения двухкомпонентных сплавов [3]. Таким способом, было получено много новых данных о влиянии кинетических параметров конденсации на формирование метастабильных состояний в пленках сплавов [4–6]. Кроме того, обнаружено, что с уменьшением толщины для сплошных и размера островков для островковых конденсатов наблюдается увеличение растворимости, обусловленное размерным эффектом [7–10].

Разработанный позже на основании метода Векшенского метод переменного состава и состояния [11] позволил впервые в одном эксперименте визуализировать практически всю или необходимую часть диаграммы состояния двухкомпонентных систем. При этом удалось не только увидеть на одной подложке всю фазовую диаграмму, но и выявить новые контуры диаграмм, которые другими методами не обнаруживались [12]. Однако в силу экспериментальных трудностей данным методом исследованы только низкотемпературные области фазовых диаграмм или фазовые диаграммы для легкоплавких компонентов, таких как Bi–Sn, Bi–Pb, Bi–In, Pb–Sn, Bi–Sb.

Необходимо отметить, что рассмотренные выше методики относятся к *ex situ* методам, т.е. позволяют исследовать только начальное и конечное состояние системы.

В настоящее время активно разрабатываются новые *in situ* методы, основанные на принципе измерения интересующих параметров объектов исследования непосредственно в процессе их получения или при изменении какого-либо фактора, определяющего их равновесие [13,14]. *In situ* просвечивающая электронная микроскопия является одним из таких методов.

Поэтому целью настоящей работы является электронно-дифрактометрические исследования структуры бинарной пленочной системы при ее нагреве в просвечивающем электронном микроскопе. Такой подход позволит совместить достоинства слоистых пленочных систем и *in situ* методов при изучении взаимной растворимости компонентов в бинарных слоистых системах. При этом в ходе единого экспериментального цикла можно проследить за кинетикой формирования твердых растворов практически во всей области температур и концентраций.

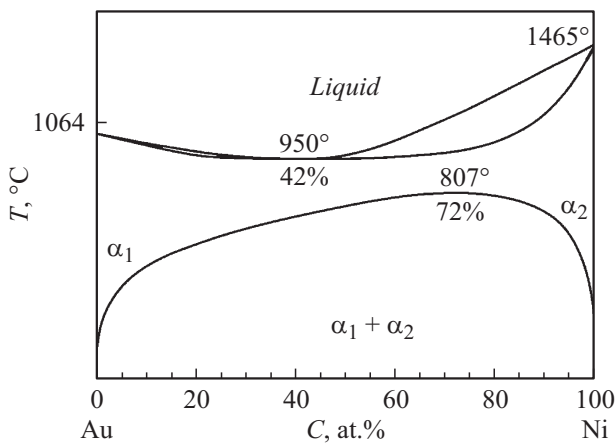


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Au–Ni для массивных компонентов [15].

Объекты и методика исследований

В качестве объектов исследования была выбрана система Au–Ni. Данная система характеризуется фазовой диаграммой состояния типа сигара с минимумом и наличием обширной области расслоения в твердом состоянии ниже температуры 807°C (рис. 1) [15]. Кроме того, компоненты выбранной системы имеют одинаковый тип кристаллической решетки, параметры которых значительно отличаются друг от друга и составляют 0.408 и 0.3524 nm для Au и Ni соответственно.

Монокристаллы KCl помещались в медный блок-нагреватель и в вакууме не менее $1 \cdot 10^{-7}$ Торг нагревались до температуры 350°C. Затем на монокристаллы соли методом электронно-лучевого испарения конденсировались пленки углерода толщиной приблизительно 20 nm и сразу же пленка Ni толщиной около 100 nm. Пленка углерода наносилась для предотвращения взаимодействия исследуемой пленочной системы с кристаллами KCl, а конденсация никеля на горячую подложку проводилась с целью увеличения размера зерна. После этого медный блок-нагреватель с кристаллами соли охлаждался в вакууме до комнатной температуры, и на никелевую пленку конденсировалось золото толщиной около 40 nm. Затем кристаллы соли с препарированной бинарной пленочной системой Au–Ni извлекались на воздух. Выбор последовательности нанесения слоев обусловлен стремлением избежать окисления никеля на воздухе.

Толщины пленок выбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, исключить влияние размерных эффектов на контуры фазовой диаграммы и, с другой стороны, обеспечить достаточную прозрачность для электронно-микроскопических исследований. Соотношение массовых толщин пленок (30 at.% Au–70 at.% Ni) соответствовало составу системы с наибольшей температурной устойчивостью двухфазной области.

Для *in situ* исследований пленочная система отделялась от монокристаллов соли путем их растворения в дистиллированной воде и помещалась на никелевую микроскопическую сеточку. Сеточка с исследуемой системой помещалась в специальный держатель объектов просвечивающего электронного микроскопа. Конструкция держателя позволяла проводить нагрев образцов до 1100°C путем пропускания электрического тока непосредственно через электронно-микроскопическую сеточку, что обеспечивало малую инерционность системы и позволило минимизировать термический дрейф объекта при микроскопических и дифракционных исследованиях. Для определения температуры объекта держатель с электронно-микроскопической сеточкой предварительно калибровался на стенде, созданном на базе высоковакуумной установки, состоящем из пирометров (OPTRIS CSM2WLT15 и OPTCTL3MH3CF2K) и прецизионного источника питания, управляемых с ПК. Для каждой электронно-микроскопической сеточки снималась зависимость ее температуры от величины пропускаемого электрического тока. Точность определения температуры сеточки составляла 2%.

Определение концентрации образовавшихся твердых растворов производилось по изменению параметров кристаллической решетки с точностью ± 3 at.%

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде всего были проведены микроскопические исследования структуры препарированных пленочных систем с целью убедиться, что размер зерен в исследуемых пленках можно считать макроскопическими. Так, на рис. 2 приведена электронно-микроскопическая фотография пленок Ni толщиной 100 nm, сконденсированных на углеродную подложку, подогретую до 350°C. Характерной особенностью структуры полученных пленок Ni является малый разброс по размеру зерна. Как видно из рис. 2, размер зерен составляет 100–150 nm. Следовательно, никакие размерные эффекты в исследуемых пленках не должны наблюдаться.

Нагрев исследуемой пленочной системы производился в диапазоне температур 20–850°C с шагом в 25°C. При этом, при каждой температуре пленочная система выдерживалась в течение 3–5 min для установления термодинамического равновесия. Затем регистрировалась структура образовавшихся твердых растворов. Так, на рис. 3 приведены микродифракционные снимки и соответствующие фотометрические кривые исследуемой пленочной системы при различных температурах.

Как видно из рис. 3, при 20°C наблюдаются два семейства линий, соответствующие дифракции электронов на ГЦК-решетках чистых золота $a(\text{Au}) = 0.408 \pm 0.005$ nm и никеля $a(\text{Ni}) = 0.3524 \pm 0.005$ nm. То есть в начальный момент времени бинарная пленочная система

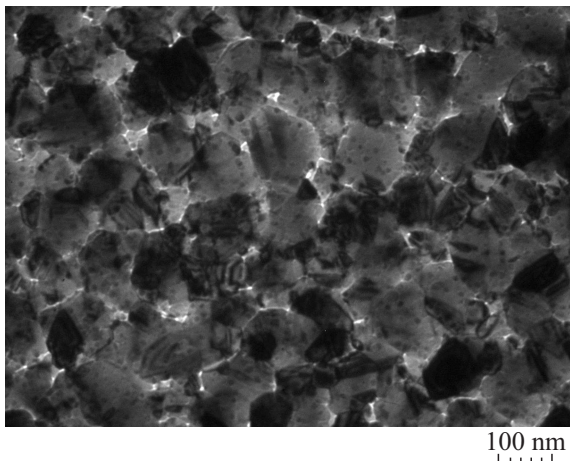


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография пленки Ni толщиной 100 nm, сконденсированной на углеродную подложку при 350°C.

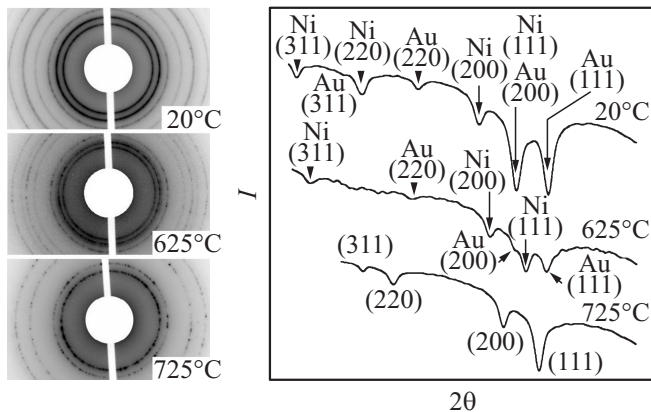


Рис. 3. Микродифракционные картины и соответствующие фотометрические кривые слоистой пленочной системы Au(30 at.%)–Ni при различных температурах.

Au–Ni состоит из слоев золота и никеля. При повышении температуры линии Au и Ni сближаются, что свидетельствует об образовании их твердых растворов на основе компонентов системы. Так, на рис. 3 приведена микродифракционная картина системы при 625°C. Кроме того, отсутствие уширения линий указывает, что концентрация раствора одинакова по всей толщине слоя. Данное поведение системы несколько неожиданно и требует дальнейшего исследования, так как механизм формирования твердых растворов имеет диффузионную природу помещения компонента в объем зерна и может включать как объемную диффузию, так и диффузионно-индуцированное движение границ зерен (DIGM), диффузию, индуцированную рекристаллизацией (RID) или движением межфазных границ [16,17]. При дальнейшем повышении температуры характер протекания диффузионных процессов не меняется, и при 725°C линии сливаются: на электроннограммах присутствует только одна система линий. Это свидетельствует об образо-

вании однородного твердого раствора в исследуемой пленочной системе. После охлаждения до комнатной температуры вид электронограмм не изменялся и по-прежнему наблюдалась только одна система линий, т.е. распада однородного твердого раствора не происходило. Это противоречит результатам работы [18], в которой исследовался распад метастабильных растворов, образовавшихся при отжиге в пленках Au–Ni. Вероятно, отличие полученных результатов связано с разной скоростью охлаждения образцов: 600 K/h в работе [18] и несколько секунд в нашем случае.

Параметр решетки сформировавшегося твердого раствора составил 0.363 ± 0.005 nm. Поскольку оба металла имеют одинаковый тип кристаллической структуры, то, воспользовавшись правилом Вегарда, при каждой температуре можно оценить концентрацию элементов в образующихся твердых растворах. Зависимость концентрации образующихся твердых растворов от температуры представлена на рис. 4, где также приведена линия растворимости компонентов для массивных объектов в соответствии с фазовой диаграммой состояния, представленной на рис. 1. Как видно, полученные экспериментальные данные практически совпадают с данными для массивных образцов. В то же время следует отметить, что температурная устойчивость твердых растворов в пленочной системе несколько ниже, чем в массиве. Вероятно, такое понижение температуры образования однородного раствора связано все же с субмикронным размером зерна в исследуемых конденсированных пленках.

Влияние электронного пучка при электронно-дифрактометрических исследованиях на нагрев исследуемых пленочных систем оценивалось согласно методике, описанной в работе [19]. Значение тока электронного пучка, измеренное при помощи цилиндра Фарадея в режиме микродифракции, составило 10^{-10} А. Принимая во внимание высокую теплопроводность золота и никеля

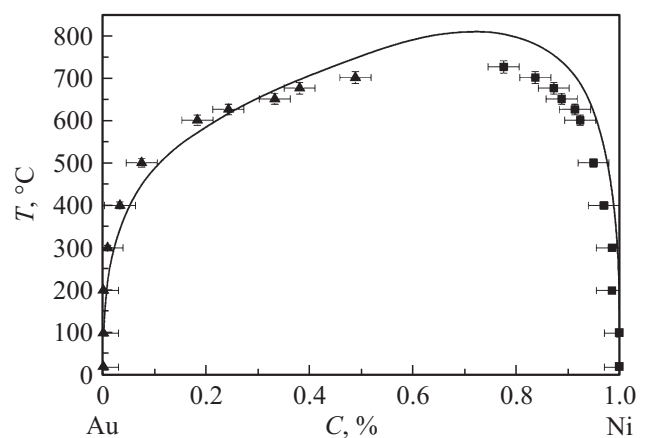


Рис. 4. Взаимная растворимость в системе Au(30 at.%)–Ni: ▲ соответствует растворимости никеля в золоте, ■ соответствует растворимости золота в никеле, линия — кривой растворимости для массивных образцов согласно рис. 1.

(318 и 90.9 W/(m·K) [20] соответственно), повышение температуры объекта за счет эффекта электроннолучевого нагрева не превышало 1 К.

Заключение

Используя метод электронной дифракции при *in situ* нагреве образцов в просвечивающем электронном микроскопе, удалось пронаблюдать кинетику образования твердых растворов во всем диапазоне концентраций для бинарной пленочной системы Au(30 at.%)–Ni общей толщиной 140 nm. При этом построена кривая растворимости, ограничивающая двухфазную область в твердом состоянии на фазовой диаграмме для данной системы. Показано, что экспериментальные значения практически совпадают с кривой для массивных образцов. Все вышеуказанные результаты свидетельствуют об эффективности предложенного метода для исследования взаимной растворимости компонентов в слоистых пленочных системах.

Автор выражает благодарность А.П. Крышталю за участие в обсуждении результатов работы и за ряд полезных предложений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 0111U007957) и Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, грант № 11–13.

Список литературы

- [1] *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 506 с.
- [2] *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов. М.: Metallurgizdat, 1960. 448 с.
- [3] *Векишинский С.А.* Новый метод металлографического исследования сплавов. М.: Гостехиздат, 1944. 252 с.
- [4] *Коган В.С.* Канд. дис. Харьков: ХГУ, 1951.
- [5] *Палатник Л.С., Федоров Г.В., Гладких Н.Т.* // ФММ. 1959. Т. 8. С. 378.
- [6] *Палатник Л.С., Федоров Г.В.* // ДАН СССР. 1958. Т. 120. С. 79.
- [7] *Палатник Л.С., Бойко Б.Т.* // ФММ. 1961. Т. 11. С. 123–127.
- [8] *Гладких Н.Т., Песин А.И., Проценко И.Е., Чекарев М.А.* // Укр. физ. журн. 1973. Т. 18. С. 208.
- [9] *Гладких Н.Т., Жукова Н.А., Проценко И.Е., Чекарев М.А.* // ФММ. 1973. Т. 36. С. 84.
- [10] *Чирик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К.* и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 175–178.
- [11] *Гладких Н.Т., Чирик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н.* // ДАН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 858–861.
- [12] Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н.Т. Гладких. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
- [13] *Dehm G., Howe J.M., Zweck J.* In-situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science. John Wiley & Sons, 2012. p. 402.
- [14] *Viacheslav Kazmiruk.* Scanning Electron Microscopy. InTech, 2012. 830 p.
- [15] *Okamoto H.* Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2000. 828 p.
- [16] *Kosevich V.M., Gladkikh A.N., Karpovskiyit M.V., Klimenko V.N.* // Interface Sci. 1995. Vol. 2. N 3. P. 247–270.
- [17] *Beke D.L., Langer G.A., Molnár G., Erdélyi G., Katona G.L., Lakatos A., Vad K.* // Phil. Mag. 2013. Vol. 93. P. 1960.
- [18] *Wang D., Schaaf P.* // Mater. Lett. 2012. Vol. 70. P. 30–33.
- [19] *Hobbs L.W.* Introduction to Analytical Electron Microscopy / Ed. by J.J. Hren, J.I. Goldstein, D.C. Jay. NY: Plenum, 1979. Chap. 17.
- [20] *Smithells C.I.* Metals reference book. London: Butterworth and Co. Publishers. 1976. 728 p.