

УДК 539.27:538.911

ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛАЗЕРНЫХ КОНДЕНСАТАХ НИКЕЛЯ ПРИ ОТЖИГЕ

© 2009 г. А. Г. Багмут, В. А. Жучков, И. Г. Шипкова, Е. Е. Олейник

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 12.01.2009 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов исследованы закономерности фазообразования и структурные трансформации в пленках, осажденных лазерным распылением Ni в вакууме и в атмосфере кислорода. Показано, что в зависимости от давления кислорода в испарительной камере и от температуры подложки в пленках формируются следующие структурные и фазовые состояния: аморфные пленки Ni, пленки Ni с метастабильной ГПУ-решеткой, пленки Ni со стабильной ГЦК-решеткой и пленки оксида NiO с ГЦК-структурой. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние (с ГЦК-решеткой) при отжиге пленок Ni сопровождается относительным увеличением плотности вещества на 7.5%. Фазовый переход в пленках Ni из структурного состояния с ГПУ-решеткой в структурное состояние с ГЦК-решеткой сопровождается относительным увеличением плотности вещества на 18.5% и почти десятикратным увеличением среднего размера зерен.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о полиморфизме никеля в настоящее время является дискуссионным. Его аналоги (Fe и Co) являются полиморфными металлами. Например, при комнатной температуре стабильной является α -модификация кобальта с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) [1], а выше 450°C стабильна β -модификация кобальта с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) [2]. Для никеля наблюдается аналогичная ситуация. В [3] приводятся параметры ГПУ-решетки низкотемпературной α -модификации Ni (которая стабильна при T ниже 380°C). Параметры кубической β -модификации Ni (ГЦК-решетка) даны в [4].

В тонкопленочном состоянии (например, при термическом испарении Ni в вакууме) вероятность регистрации конденсата с ГПУ-структурой возрастает. В [5] это положение трактуется как фазовый переход при уменьшении толщины пленки. Превращение обусловлено изменением свободной энергии при возрастании относительной доли поверхности. В [6] сделан вывод, что наблюдаемая в работе гексагональная фаза не может быть полиморфной модификацией, а соответствует Ni_3N и обусловлена взаимодействием Ni с остаточными газами испарительной камеры. Аморфные пленки при лазерном распылении Ni наблюдали в [7].

В последнее время резко возрос интерес к наночастицам Ni в связи с их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Наноструктуры с ГПУ-решеткой наблюдали при гетероэпитаксиальном росте Ni на (001) поверхности MgO [8]. С увеличением латерального размера островков выше ~5 нм (при толщине ~2.5 нм) происхо-

дила трансформация решетки ГПУ в “нормальную” ГЦК-решетку по мартенситному механизму. Наночастицы Ni с ГПУ- и с ГЦК-решетками получали методами сложных технологических циклов осаждения из растворов и термического разложения никелевых органо-металлических прекурсоров [9, 10]. Магнитные свойства наночастиц Ni с ГПУ- и с ГЦК-решетками соответствовали как парамагнитным, так и ферромагнитным состояниям.

В данной работе были проведены электронно-микроскопические исследования влияния температуры подложки T_s и давления кислорода в испарительной камере $P(O_2)$ на структуру и фазовый состав лазерных конденсатов никеля и изучены закономерности структурно-фазовых трансформаций и объемных изменений в пленках при отжиге.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получали методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) пароплазменного потока на подложки при различных температурах T_n [11]. Мишени из никеля высокой чистоты распыляли импульсами наносекундной длительности излучения лазера на алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом (АИГ: Nd^{3+}), с длиной волны 1.06 мкм в режиме модулированной добротности. Частота следования импульсов $\nu = 25$ Гц. Продукты лазерной эрозии конденсировали как на ориентирующих подложках (монокристаллы KCl и слюды, расколотые по плоскостям спайности), так и на нейтральных подложках из монокристаллов KCl, покрытых тонкой (прозрачной для электронного пучка) пленкой из аморфного углерода.

Структура пленок, полученных на подложке (001)KCl лазерным распылением Ni

$T, ^\circ\text{C}$ $P, \text{Па}$	20	80	150	250	390	430
5×10^{-3}	A Ni	П Ni, ГПУ	П Ni, ГПУ	Т Ni, ГПУ	Т Ni, ГПУ	(001) Ni ГЦК
0.13	П NiO, ГЦК	П NiO, ГЦК	П NiO, ГЦК	—	—	—
1.33	П NiO, ГЦК	П NiO, ГЦК	—	—	—	—
13.3	П NiO, ГЦК	—	—	—	—	—

Примечание: А – аморфная пленка; П – поликристаллическая пленка; Т – текстурированная пленка; (001) – эпитаксиальная пленка в параллельной ориентации относительно подложки.

Температуру подложки $T_{\text{п}}$ варьировали в интервале 20–430°C. Первоначально испарительную камеру откачивали до давления $P \approx 10^{-3}$ Па, после чего с помощью системы напуска СНА-2 вводили кислород до требуемого давления. Распыление мишени Ni проводили в атмосфере кислорода при давлении $P(\text{O}_2) \sim 5 \times 10^{-3}$ –14 Па в проточном режиме.

Исследовали пленки толщиной 26–32 нм. Их отделяли от подложки в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки. Структурные превращения в пленках инициировали нагревом образца в колонне микроскопа. Применяли специализированную приставку для нагревания объекта, а также использовали тепловое воздействие электронного пучка на пленку.

Структурные исследования проводили методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ-100Л, ПЭМ-100-01) с использованием техники анализа объемных изменений при фазовых превращениях [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-фазовое состояние пленок. Результаты определения структурно-фазового состояния пленок, осажденных импульсным лазерным распылением Ni в вакууме и в атмосфере кислорода, сведены в таблицу. В зависимости от давления P и температуры подложки $T_{\text{п}}$ формируются следующие фазы:

1. Аморфная фаза образуется при конденсации в вакууме лазерной эрозийной плазмы никеля при комнатной температуре как на сколах (001)KCl, так и на неориентирующих подложках в виде кристаллов (001)KCl, покрытых пленкой аморфного углерода C/(001)KCl. При отжиге пленка переходит в поликристаллическое состояние с образованием мелкодисперсных кристаллов Ni с ГЦК-структурой.

2. Оксидная фаза NiO в поликристаллическом состоянии с ГЦК-структурой образуется при лазерном распылении Ni в атмосфере кислорода при $P(\text{O}_2) \geq 0.13$ Па.

3. Поликристаллические и текстурированные пленки Ni с метастабильной ГПУ-решеткой образуются при конденсации Ni в вакууме в интервале температур подложки 80–390°C. При отжиге пленка переходит в стабильное состояние Ni с ГЦК-структурой.

4. Поликристаллические (на неориентирующих подложках) и эпитаксиальные (на ориентирующих подложках) пленки Ni с ГЦК-решеткой образуются при конденсации Ni в вакууме в интервале температур подложки 400–430°C.

На рис. 1а приведены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки Ni в исходном метастабильном состоянии с ГПУ-решеткой. Пароплазменный поток осаждали при давлении 5×10^{-3} Па на подложку KCl при 250°C. Гистограмма распределения диаметров D зерен никеля приведена на рис. 2а. В соответствии с этой диаграммой средний размер зерен $D_{\text{ср}}$ ГПУ-фазы Ni составляет 10.1 нм; стандартное отклонение $\sigma = 2.3$ нм; коэффициент вариации $K = 22.8\%$.

В процессе отжига в вакууме этой пленки Ni на подложке KCl происходит увеличение размеров зерен и трансформация решетки Ni из гексагональной в кубическую. На рис. 1б приведены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки Ni в конечном стабильном состоянии с ГЦК-решеткой, которое сформировалось после отжига пленки в вакууме в течение двух часов при 450°C. Гистограмма распределения диаметров D зерен Ni приведена на рис. 2б. В соответствии с этой диаграммой средний размер зерен $D_{\text{ср}}$ ГЦК-фазы Ni резко возрос и составил 89.6 нм. Стандартное отклонение $\sigma = 30.3$ нм, коэффициент вариации $K = 33.8\%$.

Диаграмма, приведенная на рис. 3, иллюстрирует влияние температуры конденсации пленки $T_{\text{п}}$ и постконденсационного отжига на величину среднего размера $D_{\text{ср}}$ зерен в пленке Ni. Кривая проведена через точки, характеризующие размер зерен непосредственно после осаждения пленки. Стрелки соединяют данные, соответствующие образцам до и после отжига. Светлые кружки на графике соответствуют ГПУ-фазе никеля, темные – ГЦК-фазе. В соответствии с графиком во всех случаях возрас-

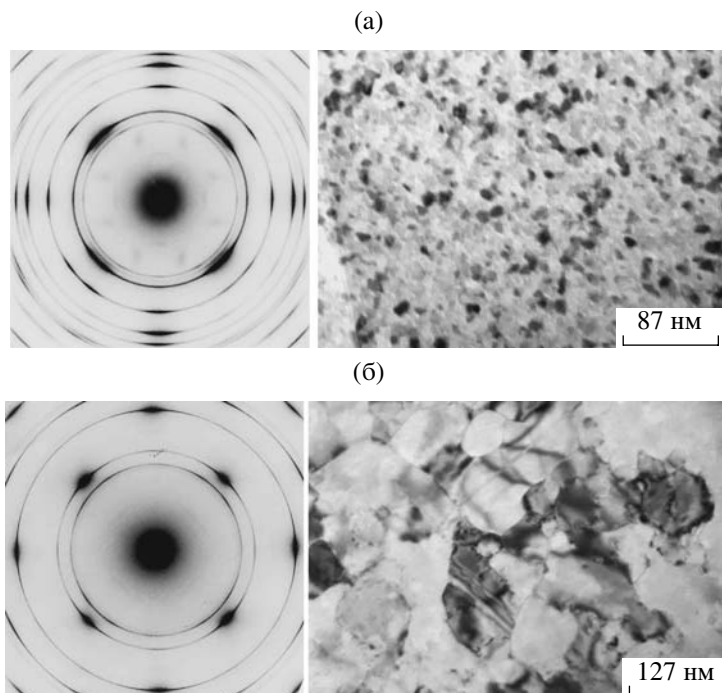


Рис. 1. Структура пленок, полученных лазерным распылением никеля: а – электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки Ni в исходном метастабильном состоянии с ГПУ-решеткой (конденсация пароплазменного потока при давлении 5×10^{-3} Па на подложке KCl при 250°C); б – то же после отжига на подложке в течение двух часов при 450°C. Решетка Ni – ГЦК. Контраст на электронограммах инвертирован.

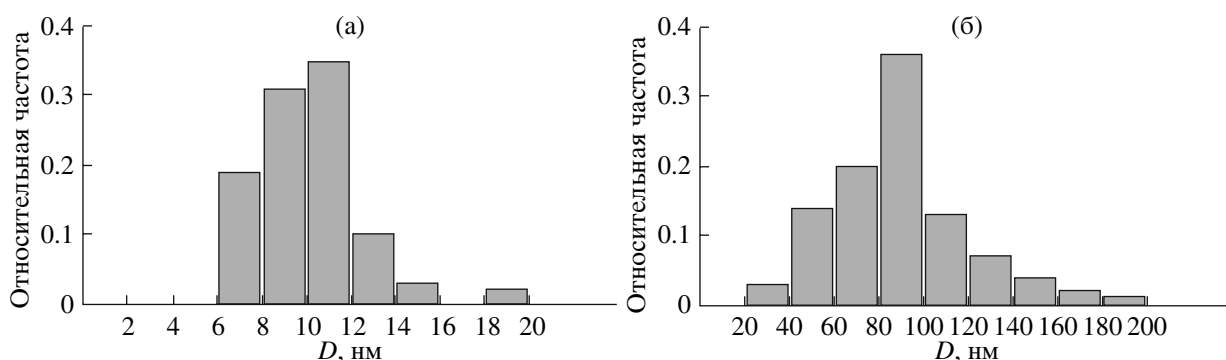


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам зерен D в пленках, осажденных лазерным распылением никеля: а – исходное состояние с ГПУ-структурой (рис. 1а); б – то же после отжига на подложке в течение двух часов при 450°C. Решетка Ni – ГЦК (рис. 1б).

тание $D_{\text{ср}}$ сопровождается фазовым переходом кристаллической решетки Ni из гексагональной в кубическую.

Объемные изменения при отжиге пленок. Относительное изменение плотности никеля γ в результате фазового перехода из состояния 1 с плотностью ρ_1 в состояние 2 с плотностью ρ_2 определяли *in situ* непосредственно в колонне электронного микроскопа согласно [12, 13]. Использовали соотношение

$$\gamma = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} = \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^3 - 1. \quad (1)$$

В этом соотношении X_1 и X_2 есть расстояние между теми же самыми метками в пленке никеля в исходном (1) и конечном (2) состояниях соответственно. В качестве меток использовали микронееднородности пленки, например затвердевшие микрокапли Ni (так называемый “брызговой эффект”).

Установлено, что в случае фазового перехода пленки Ni из аморфного (фаза 1) в кристаллическое (фаза 2) состояние относительное изменение плотности $\gamma = 7.5 \pm 1.6\%$ (с уровнем надежности 95%). Рис. 4 иллюстрирует кристаллизацию аморфной пленки Ni (конденсация при $T_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$), иницииро-

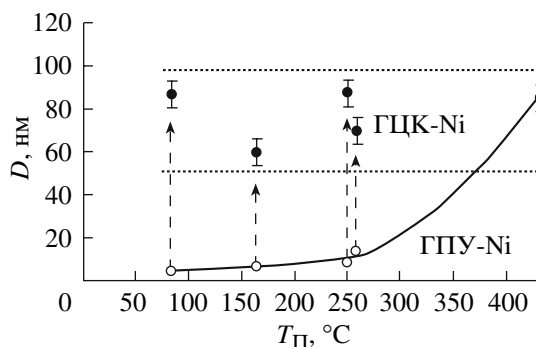


Рис. 3. Влияние температуры конденсации пленки и постконденсационного отжига на величину среднего размера $D_{\text{ср}}$ зерен в пленке Ni. Кривая проведена через точки, характеризующие размер зерен непосредственно после осаждения пленки. Стрелки соединяют данные, соответствующие образцам до и после отжига: $\circ$ – ГПУ-фаза. $\bullet$ – ГЦК-фаза.

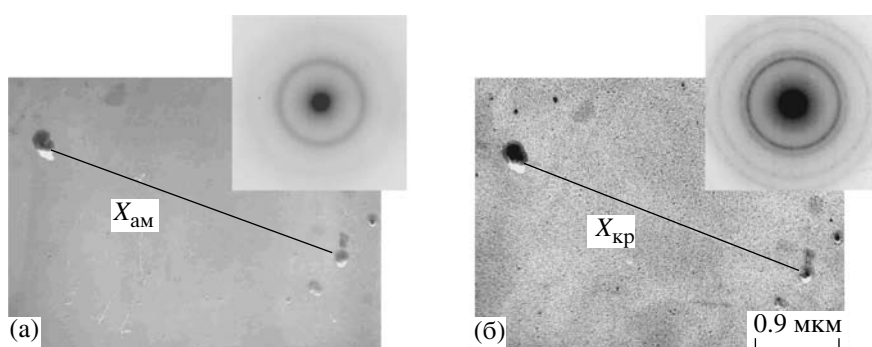


Рис. 4. Кристаллизация пленки Ni в колонне микроскопа под воздействием электронного пучка: а – изображение и картина микродифракции аморфной пленки в исходном состоянии; б – то же после кристаллизации пленки. Решетка Ni – ГЦК.

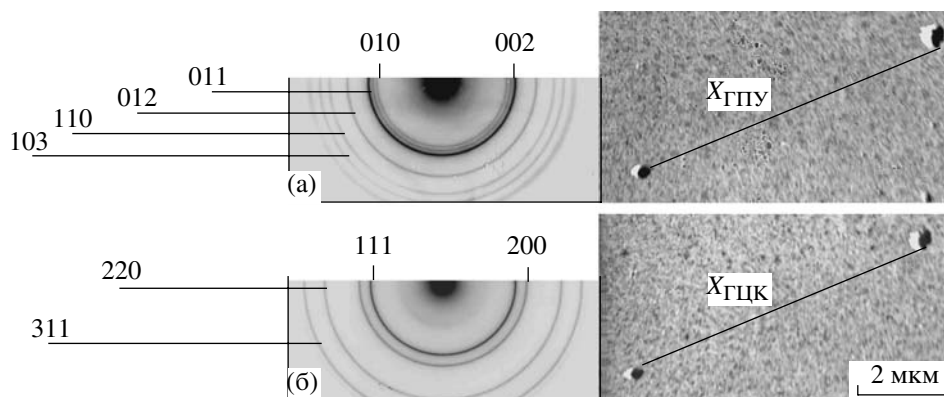


Рис. 5. Отжиг пленки Ni в колонне микроскопа с приставкой для нагрева образца при температуре 480°C в течение 40 мин: а – электронограмма и изображение пленки Ni в исходном состоянии (ГПУ-решетка); б – конечное состояние пленки Ni (ГЦК-решетка).

ванную прогревом электронным пучком в колонне микроскопа.

Фазовый переход из гексагональной решетки в кубическую также сопровождается увеличением плотности пленки. Рис. 5 иллюстрирует изменение кристаллической решетки Ni при отжиге пленки в колонне микроскопа с помощью специализирован-

ной приставки для нагрева образца. Начальное состояние пленки (ГПУ) задано конденсацией пароплазменного потока на подложке при 80°C . Отжиг проведен при температуре 480°C в течение 40 мин. Микрофотографии сняты после полного остывания пленки до комнатной температуры в колонне микроскопа.

Установлено, что в случае структурного перехода ГПУ $\rightarrow$ ГЦК относительное изменение плотности никеля $\gamma = 18.5 \pm 2.9\%$ (с уровнем надежности 95%). Увеличение плотности при фазовом переходе ГПУ $\rightarrow$ ГЦК согласуется с данными таблиц JCPDS. Так, по данным таблиц [3] и [4] плотность Ni с ГПУ-решеткой $\rho_1 = 7.372 \text{ г/см}^3$, а с решеткой ГЦК $\rho_2 = 8.911 \text{ г/см}^3$. Для приведенных данных получаем $\gamma = 20.9\%$. Это значение укладывается в полученный в нашей работе доверительный интервал для γ от 15.6 до 21.4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от давления кислорода в испарительной камере и от температуры подложки при импульсном лазерном распылении никеля в пленках формируются следующие структурные и фазовые состояния: аморфные пленки Ni, пленки Ni с метастабильной ГПУ-решеткой, пленки Ni со стабильной ГЦК-решеткой и пленки оксида NiO с ГЦК-структурой.

Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние с ГЦК-решеткой при отжиге пленок Ni сопровождается относительным увеличением плотности вещества на 7.5%.

Фазовый переход в пленках Ni из структурного состояния с ГПУ-решеткой в структурное состояние с ГЦК-решеткой сопровождается относительным увеличением плотности вещества на 18.5% и

почти десятикратным увеличением среднего размера зерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. JCPDC. 1996. Card № 15-0806.
2. JCPDC. 1996. Card № 05-0727.
3. JCPDC. 1996. Card № 45-1027.
4. JCPDC. 1996. Card № 04-0850.
5. Бублик А.И., Пинес Б.Я. // ДАН СССР. 1952. Т. 87. № 2. С. 215.
6. Лобода В.Б., Проценко И.Е., Скоробогатько А.Ф. // Получение и свойства тонких пленок. Киев: Ин-тут проблем материаловедения, 1977. С. 34.
7. Тарасенко С.Н. // ФХОМ. 1989. № 3. С. 76.
8. Tian W., Sun H.P., Pan X.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 13915–1.
9. Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 3. P. 1187.
10. Yuanzhi Chen, Dong-Liang Peng, Dongxing Lin, Xiaohua Luo // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 505703. P. 1.
11. Багмут А.Г. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 6. С. 65.
12. Багмут А.Г., Григоров С.Н., Колосов В.Ю. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 10. С. 60.
13. А.с. 1689794 (СССР). Способ определения относительного изменения плотности / Харьк. политехн. ин-тут им. В.И. Ленина. Багмут А.Г., Николайчук Г.П. // Б.И. 1991. № 41. С. 3.

Volume Changes and Phase Transformations in Thin Film Laser Condensates of Nickel under Annealing

A. G. Bagmut, V. A. Zhuchkov, I. G. Shipkova, E. E. Oleinik

The mechanisms of phase formation and structure transformations in films deposited with laser sputtering of Ni in vacuum and in oxygen atmosphere are investigated by transmission electron microscopy and electron diffraction. Following structure and phase states are shown to be formed in films depending on the oxygen pressure in the evaporation chamber and on the substrate temperature: amorphous Ni films, Ni films with metastable HCP crystal lattice, Ni films with stable FCC crystal lattice and oxide NiO films with FCC crystal lattice. The annealing of amorphous film initiates a phase transformation from amorphous state into crystalline one (with FCC crystal lattice) and relative density increasing 7.5%. The annealing of crystalline film with HCP structure initiates a phase transformation from HCP crystal lattice into FCC crystal lattice, relative density increasing 18.5% and nearly ten-multiple increasing of mean grain size.