

СУБСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Ag-Ni И Ag-Cu

© 2013 А. В. Бугаков, С. В. Бутова

Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: abugakov2011@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.10.2013 г.

Аннотация. Проведено исследование расслоения эпитаксиальных двухкомпонентных пленочных систем Ag-Ni и Ag-Cu. Показано, что образующиеся зерна либо имеют параллельную ориентацию с матрицей, либо представляют собой сдвойникованные частицы. Появление последних обусловлено выделением Cu или Ni на внутренних плоскостях {111}Ag с образованием низкоэнергетических межфазных границ и последующим двойникованием для лучшего согласования второй фазы с Ag-матрицей.

Ключевые слова: двухкомпонентные пленочные системы Ag-Ni и Ag-Cu, расслоение, низкоэнергетические межфазные границы, сдвойникованные частицы, ориентационные соотношения.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования обусловлена двумя факторами. Во-первых, наноструктурные двухкомпонентные системы, в том числе Ag — Ni, подробно исследовали на проявление гигантского магниторезистивного эффекта [1]. Во-вторых, учитывая высокую дисперсность пленок, представляется актуальным исследование процессов старения.

Целью работы является исследование структурной самоорганизации фаз в процессе расслоения вакуумных конденсатов систем Ag — Cu и Ag — Ni, анализ конечной структуры, ориентации фаз и закономерностей сопряжения их между собой.

Выбор систем обусловлен полной взаимной нерастворимостью компонентов, причем для системы Ag — Ni характерна нерастворимость компонентов и в жидком состоянии, а также близость параметров решеток Ni и Cu (несоответствие несколько процентов), что позволяет ожидать одинаковых закономерностей сопряжения фаз.

Тонкие пленки готовили следующим образом. Из двух изолированных вольфрамовых испарителей одновременно термическим напылением наносили Ag и Cu (Ni) на скол (100) NaCl. Точный состав пленок особого значения не имел и приблизительно оценивался по скорости напыления компонентов. Толщина пленок составляла 60—70 нм.

Для анализа ориентационных соотношений при расслоении фаз необходимо получить ориентиро-

ванные пленки, поэтому были определены режимы напыления, обеспечивающие эпитаксиальный рост. Исследование показало, что эпитаксиальный рост происходит при концентрациях Cu до 10% и свыше 40%. Была определена температура подложки, обеспечивающая строгую ориентацию пленок для различных составов.

Пленки состава Ag — (40—60)%Cu (Ni) достаточно подробно исследовали в работах [2, 3], основные результаты которых следующие. Строго ориентированные пленки Ag — (40—60)%Cu выросли только при температуре подложки $T_{\text{п}} \sim 520$ К. Повышение и понижение $T_{\text{п}}$ приводит к ухудшению ориентированного роста. Одновременно с ухудшением ориентации пленок Ag — Cu при повышении $T_{\text{п}}$ наблюдается увеличение размера зерен Ag и Cu и прораствание их на всю толщину пленки.

В ориентированных пленках Ag и Cu — фазы имеют взаимно параллельную ориентацию (100). Электронограммы пленок показали наличие отражений двойной дифракции, которые возникают в результате многократного отражения электронного луча на параллельных отражающих плоскостях Ag и Cu и свидетельствуют о слоистой структуре Ag — Cu пленки.

Исследование элементного состава пленок по глубине, проведенное методом Оже-спектроскопии [2], показало, что состав пленок по глубине практически не изменяется. Это свидетельствует

о том, что нет разделения фаз Ag и Cu на два слоя и, следовательно, происходит расслоение фаз в направлении роста. В результате образуется высокодисперсная смесь, представляющая собой нерегулярные слоистые композиции из чередующихся очень тонких, диаметром до 10 нм, взаимно ориентированных пластинок обеих фаз. Таким образом, происходит автомодуляция по составу в направлении роста при сохранении в целом высокодисперсной структуры. Аналогичная субструктура формируется и в пленках системы Ag — Ni ($T_n \sim 625$ K).

В работе [3] предложена модель диффузионного расслоения фаз при росте пленок двухкомпонентных металлических систем с ограниченной взаимной растворимостью, объясняющая наблюдаемую субструктуру пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предлагаемой работе исследованы пленки с малой концентрацией Cu и расслоение фаз при отжиге исходных пленок.

Отжиг ориентированных Ag — (40—60)%Cu-пленок при температуре 900 K приводит к большому расслоению фаз путем коалесценции высокодисперсных зерен и выделению крупных кристаллитов Cu в (100) Ag-матрице. На рис. 1 представлены электронограмма (а) и микрофотография (б) отожженной пленки. Как видно из электронограммы, плоскостная ориентация Ag и Cu сохраняется, но происходит отклонение азимутальной ориентации части зерен Cu от параллельной Ag в пределах $\pm 15^\circ$. Отсутствие отражений двойной дифракции

свидетельствует о прорастании зерен второй фазы на всю толщину пленки. Средний размер зерен Cu составлял ~ 1 мкм. При большем содержании Cu отжиг приводит к полному вытеснению серебра на поверхность меди.

В пленках с концентрацией Cu до 10% слоистая структура не выявляется. На рис. 2а приведена микрофотография начальной стадии расслоения фаз. При отжиге таких образцов помимо монокристаллических зерен Cu, ориентированных параллельно Ag, появляются выделения меди в виде многократно сдвойникованных частиц. На рис. 2б, в, г приведены типичные микрофотографии участков, содержащих такие частицы. Аналогичная ситуация наблюдается и в системе Ag — Ni (рис. 3).

Исследуемые системы обладают достаточно большим несоответствием ($\sim 14\%$), и в них существуют специальные ориентационные соотношения, обеспечивающие более низкую энергию межфазной границы, чем параллельная ориентация. Реализация параллельной ориентации тонких чередующихся слоев Ag и Cu (Ni) может быть обусловлена действием нескольких факторов. Во-первых, это ориентирующее действие подложки; во-вторых, сближение параметров решеток вследствие возможной в тонких пленках взаимной растворимости компонентов; в-третьих, как показано в работе [4] методами компьютерного моделирования, чередование тонких слоев может приводить к уменьшению энергии границ раздела, и параллельная ориентация будет выгоднее, чем реализация специальных межфазных границ. Эти факторы, наряду с кинетикой диффузионного расслоения,

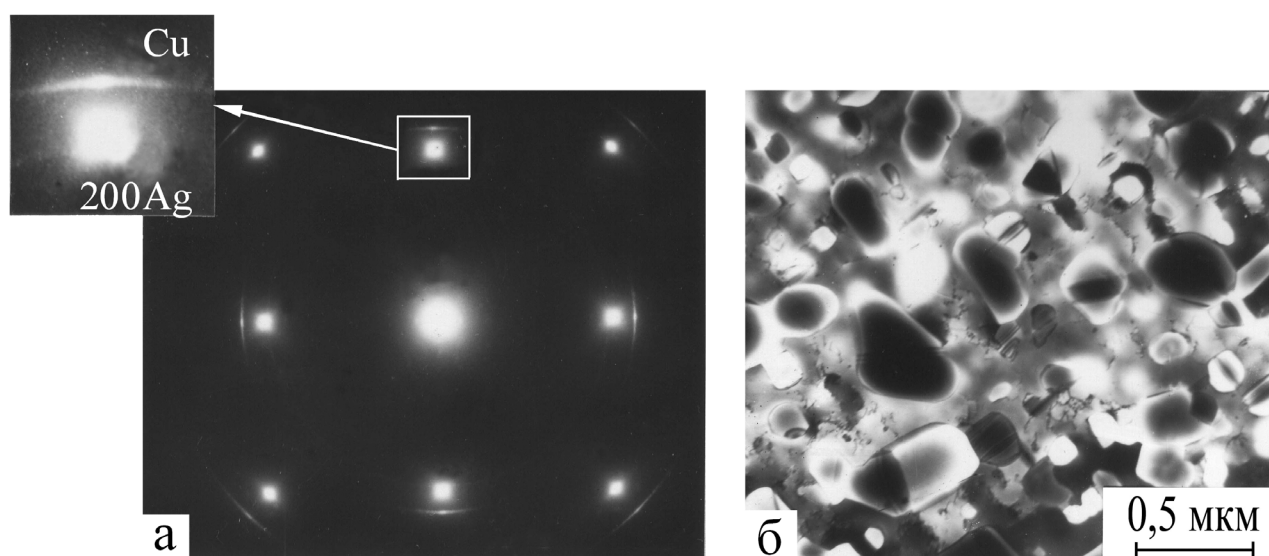


Рис. 1. Электронограмма (а) и структура (б) отожженных пленок Ag-Cu

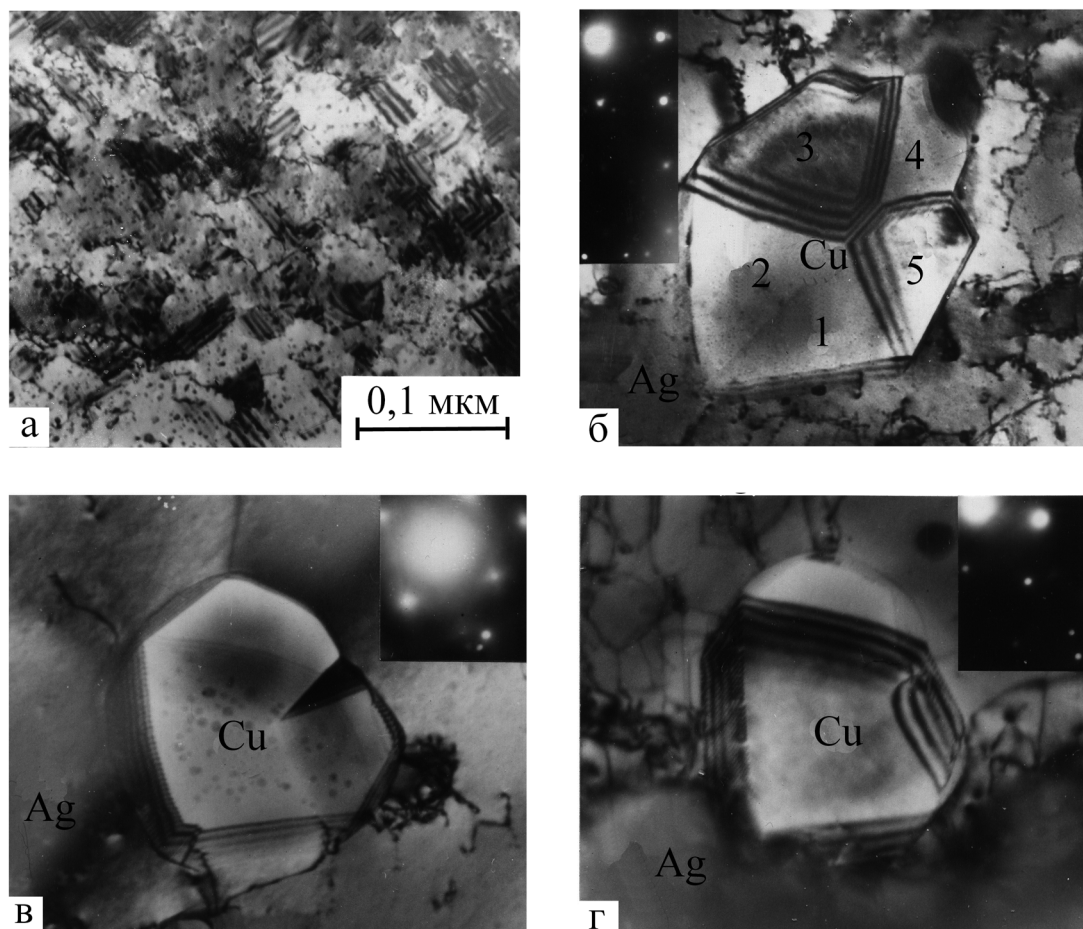


Рис. 2. Начальная стадия расслоения фаз (а), многократно сдвойникованные частицы в системе Ag-Cu (б, в, г)

и приводят к эпитаксиальному росту слоистой структуры. При отжиге коалесценция зерен сохраняет параллельную ориентацию.

При малых концентрациях меди перечисленные выше факторы уже не работают, и происходит выделение меди на плоскостях $\{111\}$ Ag. Как показывают экспериментальные данные по ориентированной кристаллизации [5], моделирование границ раздела [6], анализ кристаллографии сопряжения решеток при отношении параметров кристаллических решеток $\alpha = 1.156$ (для системы Ag — Cu $\alpha = 1.130$, Ag — Ni — $\alpha = 1.159$) наиболее выгодным является сопряжение фаз в ориентационном соотношении:

$$(100), \langle 011 \rangle \text{ Cu} \parallel (111), \langle 110 \rangle \text{ Ag}. \quad (1)$$

Схема сопряжения решеток приведена на рис. 4а. Эта ориентация обеспечивает хорошее согласование плоскостей (111) Cu и (001) Ag на межфазной границе, как показано на рис. 4б.

При общей плоскостной ориентации пленки (001) и малых концентрациях Cu выделение меди происходит на внутренних плоскостях (111) Ag-матрицы, что равнозначно объемной эпитаксии (эндотаксии). Этому способствует известный факт, что многие фазовые превращения и переходы начинаются с плоскости (111) как наиболее плотноупакованной. Кроме того, в процессе отжига в Ag-матрице появляется большое количество дефектов упаковки, которые могут служить центрами выделения меди.

При реализации соотношения (1) возможны две плоскостные ориентации Cu:

$$(001), [\bar{1}110] \text{ Ag} \parallel (111), [01\bar{1}] \text{ Cu} \quad (2)$$

и близкая к

$$(001), [\bar{1}10] \text{ Ag} \parallel (3\bar{4}1), [014] \text{ Cu}. \quad (3)$$

При зарождении на пересекающихся плоскостях $\{111\}$ Ag соотношение (2) приводит к 90-гра-

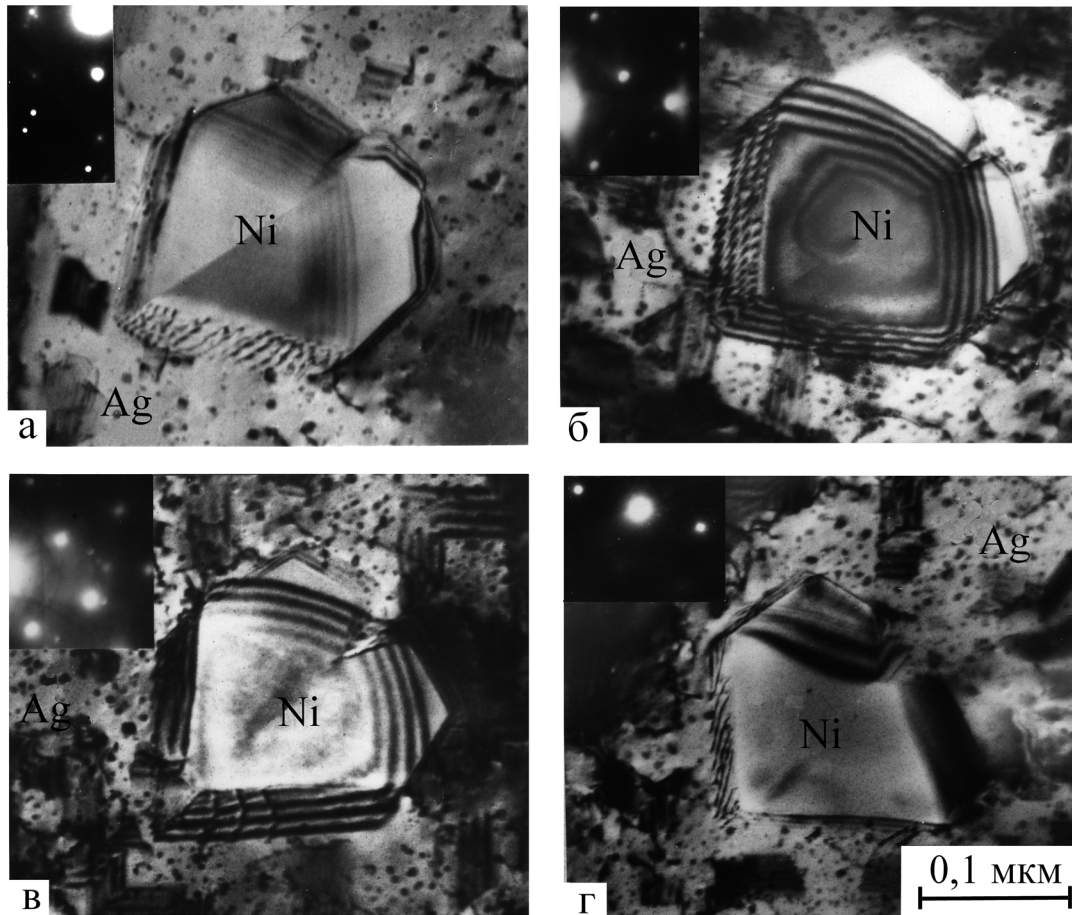


Рис. 3. Многократно сдвойникованные частицы в системе Ag-Ni (а-г)

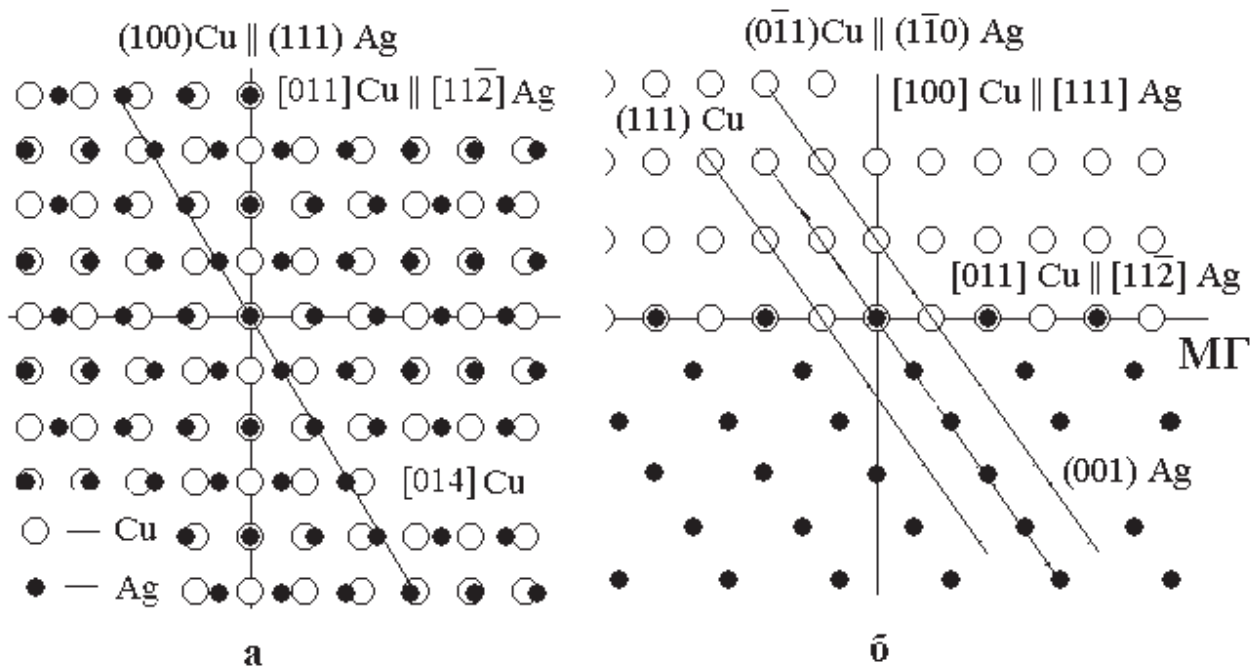


Рис. 4. Сопряжение решеток (а) по ориентационному соотношению (1) и согласование плоскостей на межфазной границе (МГ) (б)

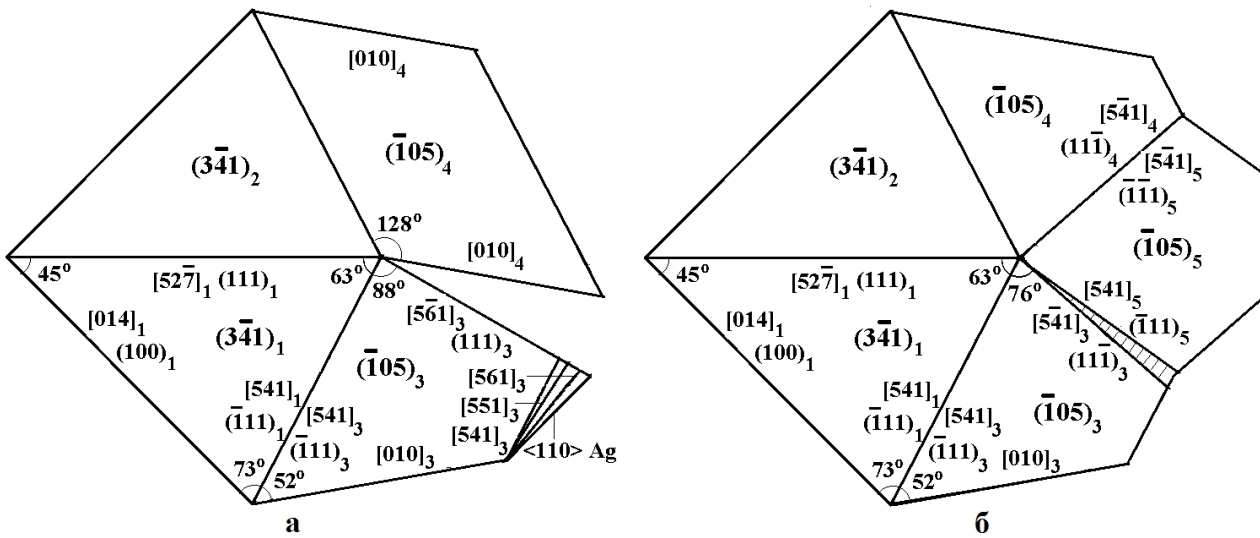


Рис. 5. Схемы сдвойникованных частиц Cu в Ag-матрице

дусной границе зерен (111) Cu, которая не является специальной и обладает повышенной энергией. При ориентации (3) два зерна Cu (зерна 1 и 2 на рис. 2б и схема на рис. 5) разделяются двойниковой границей по плоскости (111), перпендикулярной поверхности пленки, что обеспечивает малую энергию системы. Третьей плоскостью, ограничивающей зерна 1 и 2, также является плоскость (111), наклонная к поверхности пленки. Дальнейший рост Cu-выделения приводит к двойникованию по этой плоскости. В результате образуются два новых зерна (3 и 4), находящихся в двойниковой ориентации относительно зерен 1 и 2. Их плоскостная ориентация — (105). Образование новых зерен, возможно, обусловлено тем, что их ориентация ближе к ориентации исходной пленки (001).

Огранка этих зерен определяется плотноупакованными плоскостями Cu и их сопряжением с Ag — матрицей. Плоскость (100) Cu (след на (105) — [010]) почти перпендикулярна поверхности и почти параллельна {100} Ag (отклонение ~11°), т. е. возникает граница, близкая к параллельной. Плоскости (111), (111) и (110) (соответствующие следы — [541], [561], [551], см. зерно 3 на рис. 5а) могут приводить к межфазной границе, близкой к (110) Ag || (110) Cu, также с небольшими углами наклона и поворота (до 10°).

В некоторых случаях возможно двойникование по плоскостям (111) зерен 3 и 4 с образованием нового зерна (5 на рис. 2б и рис. 5б) с ориентацией (105). При этом угловое несоответствие между зернами 3 и 5 составляет ~5°. На рис. 2б видны следы дислокаций, компенсирующих это отклоне-

ние от точной ориентации, период этих дислокаций примерно соответствует этому отклонению. Новое зерно граничит с Ag-матрицей также плоскостью (100), ее след [010] практически параллелен <100> Ag, т. е. образуется граница с небольшим (~11°) наклоном.

Образование выделений в виде сдвойникованных частиц, видимо, характерно не только при малых концентрациях Cu. Отклонение азимутальной ориентации может быть вызвано переходом ориентации (105) в (001) при увеличении размера выделения. Выгодность такого перехода может быть связана с уменьшением энергии при исчезновении границ зерен внутри выделения.

ВЫВОДЫ

Расслоение двухкомпонентных пленочных систем Ag-Cu и Ag-Ni при отжиге приводит к образованию зерен Cu или Ni в Ag-матрице, прорастающих на всю толщину пленки. В пленках с содержанием Cu или Ni 40—60% эти зерна (размер — до 1 мкм) находятся в параллельной ориентации с Ag-матрицей, что обусловлено мелкодисперсной слоистой структурой исходной эпитаксиальной пленки. При концентрации Cu или Ni до 10% выделения второй фазы представляют собой сдвойникованные частицы размером до 0.1 мкм, образующие низкоэнергетические межфазные границы с матрицей. Двойникование первого и второго порядка обеспечивает лучшее согласование второй фазы с матрицей.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 11-08-01257-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogorily A., Kravets A., Shypil E. et al. // Thin Solid Films. 2003. V. 423. Iss. 2. P. 218.
2. Иевлев В. М., Бурова С. В., Трусов Л. И. и др. // ФММ. 1986. Т. 62. С. 412.
3. Иевлев В. М., Шведов Е. В., Ампилогов В. П. и др. // ФММ. 2000. Т. 90. № 2. С. 72.
4. Иевлев В. М., Бугаков А. В., Гапонов А. А. // Вестник ВГТУ. Сер. «Материаловедение». 2000. Вып. 1.8. С. 61.
5. Иевлев В. М., Бугаков А. В., Иевлев В. П. // ФММ. 1980. Т. 50. С. 427.
6. Бугаков А. В., Иевлев В. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 12. С. 112.

Бугаков Александр Викторович — профессор, кафедра физики ВГТУ; e-mail: abugakov2011@yandex.ru

Bugakov Alexander V. — Professor of Physic Department, Voronezh State Technical University; e-mail: abugakov2011@yandex.ru

Бурова Светлана Васильевна — доцент, кафедра физики ВГТУ.

Burova Svetlana V. — Associate Professor of Physic Department, Voronezh State Technical University