

УДК 539.213

СТРУКТУРА ПЛЕНОК Du_xCo_{100-x} , Gd_xNi_{100-x} , ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗРЯДЕ С ОСЦИЛЛИРУЮЩИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Г. В. Смирникая, Э. М. Рейхрудель, Е. В. Яхшиева, Н. Н. Кононкова,
С. В. Свешников, Б. М. Верменичев

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Изучалась структура пленок Du_xCo_{100-x} , Gd_xNi_{100-x} ($0,2 \leq x \leq 90$), полученных в разряде с осциллирующими электронами. Показано, что фазовый состав пленок зависит от их компонентного состава. Определено соотношение компонент, соответствующее однофазной аморфной системе и интерметаллическим сплавам.

Большой интерес к многокомпонентным аморфным пленкам привел в последние годы к появлению ряда работ, в которых исследуется взаимосвязь компонентного состава и структуры пленок [1–3]. В работе [1] показано, что пленки редкоземельных металлов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) $_xFe_{100-x}$ при $x < 15$ представляют собой смесь аморфной и кристаллической фаз, а при $x > 20$ являются рентгеноаморфными. В работе [2] изучалась структура пленок Gd_xF_{100-x} в зависимости от компонентного состава. При $x < 24$ наблюдались две фазы: микрокристаллическая α -Fe в аморфной матрице Gd–Fe. По мере увеличения содержания Gd размеры кристаллитов α -Fe уменьшались и система переходила в аморфную фазу, которая имела место при $24 < x < 60$. Наибольшей термической стабильностью обладали пленки, содержащие 33 ат. % Gd и соответствующие плотноупакованной кубической фазе Лавеса. При $x > 60$ в аморфной матрице появлялись микрокристаллы Gd. Основной причиной образования аморфной структуры авторы [2] считают разницу размеров атомов Gd и Fe. Детальное изучение аморфной области ($20 < x < 70$) для пленок Mo_xNi_{100-x} , проведенное в работе [3] с привлечением функции радиального распределения, показало, что наибольшая степень аморфизации соответствует составу $Mo_{35}Ni_{65}$, который близок к эвтектическому, а параметр близкодействия при этом достигает максимума.

Следует заметить, что во всех указанных работах аморфные пленки получались либо термическим испарением, либо высокочастотным распылением на подложках, охлаждаемых жидким азотом или водой.

В настоящей работе изучался химический и фазовый состав пленок Du_xCo_{100-x} , Gd_xNi_{100-x} ($0,2 \leq x \leq 90$), полученных в разряде с осциллирующими электронами. Описание установки и методика получения пленки даны в работе [4]. Пленки наносились при анодном напряжении 2,5 кВ, напряженности магнитного поля 275 Э и двух значениях давления рабочего газа аргона p_{Ar} , характеризующих различные режимы разряда [5]: 1) $p_{Ar} = (0,5–3) \cdot 10^{-2}$ Па, разрядный ток $I_p = 0,5–1$ мА (режим заряда с отрицательным пространственным зарядом — 1-й режим); 2) $p_{Ar} = (5–8) \cdot 10^{-2}$ Па, $I_p = 3–4$ мА (плазменный — 2-й режим). Пленки наносились на подложки из полированного стекла К-8, температура которых в процессе напыления измерялась термомпарой и не превышала 40°С. Образование аморфных структур, по-видимому, связано с осаждением атомов с сильно различающимися радиусами на подложку, находящуюся при температуре, близкой к комнатной.

Для получения двухкомпонентных пленок разного состава необходимо было предварительно определить скорости нанесения отдельных компонент в разных режимах разряда. В табл. 1 приведены значения скоростей напыления разных металлов на подложку S; числа частиц металла, поступающих на единицу площади подложки в единицу времени (N) и на единицу ионного тока (N') при разряде в Ag.

Таблица 1

Параметр	1-й режим				2-й режим			
	Dy	Gd	Co	Ni	Dy	Gd	Co	Ni
S, Å/мин	16,7	15,9	8,9	11,1	41,2	37,9	12,6	16,6
$N \cdot 10^{-14}$, мол./((см ² ·мин)	72	66	109	139	178	158	154	208
$N' \cdot 10^{-14}$, мол./((см ² ·мин·А)	153	153	218	278	100	91	92	119

В 1-м режиме разряда, когда атомы металла при движении к подложке не испытывают соударений с атомами газа, значения N и N' для Co и Ni больше, чем для Dy и Gd, что согласуется с соотношением коэффициентов катодного распыления для этих металлов [6, 7]. Во 2-м режиме разряда значение N' для всех металлов уменьшается, но особенно сильно для Co и Ni.

Уменьшение N' может быть вызвано, с одной стороны, уменьшением коэффициента катодного распыления вследствие уменьшения энергии бомбардирующих ионов и углов падения их на катод. С другой стороны, при движении к подложке в этом режиме разряда атомы металла испытывают соударения с атомами газа и рассеиваются, причем рассеяние будет тем сильнее, чем больше величина отношения масс $K = M_{\text{ат. газа}}/M_{\text{ат. мет}}$ и особенно заметно для Co и Ni.

Таблица 2

Продолжение табл.

Dy _x Co _{100-x}	Gd _x Ni _{100-x}	Dy _x Co _{100-x}	Gd _x Ni _{100-x}
Dy _{1,3} Co _{98,7}	Gd _{0,2} Ni _{99,8}	Dy ₂₃ Co ₆₇	Gd ₂₂ Ni ₇₈
Dy _{1,7} Co _{98,3}	Gd _{0,8} Ni _{99,2}	Dy ₉₅ Co ₆₅	Gd _{24,6} Ni _{75,4}
Dy _{1,8} Co _{98,2}	Gd ₁ Ni ₉₉	Dy _{44,2} Co _{55,8}	Gd _{24,8} Ni _{75,2}
Dy _{2,5} Co _{97,5}	Gd _{1,7} Ni _{98,3}	Dy _{45,7} Co _{54,3}	Gd _{31,6} Ni _{68,4}
Dy _{2,7} Co _{97,3}	Gd _{2,5} Ni _{97,5}	Dy ₄₇ Co ₅₃	Gd _{43,6} Ni _{56,4}
Dy _{3,6} Co _{96,4}	Gd ₃ Ni ₉₇	Dy _{51,6} Co _{48,4}	Gd _{48,2} Ni _{51,8}
Dy _{12,5} Co _{87,5}	Gd _{3,7} Ni _{96,3}	Dy _{54,8} Co _{45,2}	Gd _{51,4} Ni _{48,6}
Dy _{22,5} Co _{77,5}	Gd _{9,1} Ni _{90,9}	Dy _{75,6} Co _{24,4}	Gd _{56,8} Ni _{33,2}
Dy _{23,2} Co _{76,8}	Gd _{9,3} Ni _{90,7}	Dy ₉₅ Co ₁₅	Gd _{66,4} Ni _{33,6}
Dy _{26,5} Co _{73,5}	Gd _{10,2} Ni _{89,8}	Dy ₉₀ Co ₁₀	

Изменение соотношения величин N и N' при изменении режима разряда, зависящее от рода металла, приводит к изменению компонентного состава пленок при распылении катодов одинакового состава.

Химический состав пленок определялся с помощью рентгеновского микроанализатора ХМА-5В. В табл. 2 приведен химический состав полученных пленок. Из табл. 2 видно, что распылительная система на основе разряда с осциллирующими электронами позволяет очень тонко изменять состав напыляемых пленок.

В табл. 3 показано изменение состава пленок с изменением режима разряда при распылении катода с заданным компонентным составом. Уменьшение содержания Co и Ni и увеличение содержания Dy и Gd при переходе от 1-го режима ко 2-му вызвано более интен-

Таблица 3

Продолжение табл.

1-й режим	2-й режим	1-й режим	2-й режим
Dy _{22,5} Co _{77,5} Dy ₈₃ Co ₆₇ Dy ₅₀ Co ₅₀	Dy _{45,7} Co _{54,3} Dy ₄₇ Co ₅₃ Dy _{75,6} Co _{24,4}	Dy _{12,5} Co _{87,5} Gd _{24,8} Ni _{75,2} Gd _{0,8} Ni _{99,2}	Dy _{26,5} Co _{73,5} Gd _{31,8} Ni _{68,4} Gd _{9,3} Ni _{90,7}

сивным рассеянием атомов Co и Ni по сравнению с рассеянием атомов Dy и Gd на атомах инертных газов при движении их к подложке. Таким образом, изменение режима разряда с осциллирующими электронами позволяет менять компонентный состав пленок при сохранении состава катодов-мишеней.

Таблица 4

1-й режим	2-й режим
Dy ₃₄ Co _{66±1} Dy _{2,2} Co _{97,2±0,3}	Dy _{2,7} Co _{97,3±0,6} Gd _{9,2} Ni _{90,8±0,1}

Удовлетворительная воспроизводимость состава пленок (табл. 4) говорит о том, что разряд с осциллирующими электронами позволяет получать пленки заданного состава.

Физические свойства пленок зависят от содержания в них инертного газа. Количество инертного газа в пленках определялось по парциальному давлению газа, выделившегося в вакуумной камере известного объема при импульсном прогреве пленки известной толщины, нанесенной на прямонакаливаемую танталовую ленту. Парциальное давление газа измерялось омегатроном ИПДО-1. В табл. 5 представлены данные о концентрации аргона в пленках разного состава, полученных в двух режимах разряда. Точность измерений 5—10%.

Таблица 5

1-й режим		2-й режим	
Состав пленки	Концентрация Ar, ат. %	Состав пленки	Концентрация Ar, ат. %
Dy _{22,5} Co _{77,5}	5,5	Dy _{33,3} Co _{66,1}	1,4
Dy ₃₃ Co ₆₇	6,1	Dy _{45,7} Co _{66,7}	2,1
Dy _{64,8} Co _{45,2}	7,2	Dy _{51,8} Co _{48,4}	2,5
Gd _{24,8} Ni _{75,4}	4,7	Gd ₂₂ Ni ₇₈	0,8
Gd ₂₅ Ni ₇₅	5,0	Gd _{31,8} Ni _{68,4}	1,6
Gd _{43,8} Ni _{56,4}	6,2	Gd _{51,4} Ni _{48,6}	2,5

Концентрация инертного газа в пленках зависит от состава пленок и режима разряда. Она увеличивается с ростом содержания тяжелой компоненты (Dy, Gd); в 1-м режиме содержание инертного газа в пленках больше, чем во 2-м. Наблюдаемые закономерности объясняются тем, что инертный газ в пленку поступает в виде энергичных нейтральных атомов, образующихся у поверхности катода. Число нейтральных атомов, достигающих подложки, зависит от отношения

K и давления газа. Увеличение доли редкоземельных металлов в катодах приводит к росту числа энергичных нейтральных атомов, отраженных от поверхности катода, и росту концентрации инертного газа в пленках. Уменьшение энергии нейтральных атомов и значительное рассеяние их на атомах газа при движении к подложке во 2-м режиме сопровождается уменьшением содержания инертного газа в пленках.

Исследование структуры пленок на дифрактометре АДП-1 позволило установить связь между химическим и фазовым составом. Съемка велась на $Co K_{\alpha}$ -излучении, монохроматизированном монокристаллом кремния. В пленках Du_xCo_{100-x} ,

Gd_xNi_{100-x} обнаружен ряд областей значений x , соответствующих разным фазовым составам. При $3,6 < x < 47$ на дифрактограммах присутствуют два размытых гало. Такая дифракционная картина соответствует двухфазной рентгеноаморфной системе [8]. Это видно на примере дифрактограммы, относящейся к пленке $Du_{33}Co_{67}$ (рис. 1, кривая 2). С возрастанием содержания переходного металла в пленках наблюдается смещение обоих гало в сторону, соответствующую линиям Co или Ni . Это смещение является следствием более плотной упаковки атомов меньшего размера внутри аморфной фазы. При этом интенсивность одного гало растет, а второго — убывает. При $x < 3,6$ разрешаются линии (100), (002) и (101), соответствующие кристаллической фазе $\alpha-Co$ (дифрактограмма 1 для пленки $Du_{2,5}Co_{97,5}$ на рис. 1). С увеличением содержания Du оба гало смещаются в сторону, соответствующую линиям Du , а при $x > 47$ в аморфной матрице появляется кристаллическая фаза Du (кривая 3 для пленки $Du_{55}Co_{45}$ на рис. 1). Аналогичные зависимости наблюдались в пленках Gd_xNi_{100-x} .

Изучение химического и фазового состава показало, что при определенном соотношении компонент образуется однофазная аморфная система. На рис. 1 показана дифрактограмма (4) такой пленки состава $Du_{25}Co_{75}$. Широкое гало охватывает области углов, соответствующие линиям редкоземельных и переходных металлов. В пленках Gd_xNi_{100-x} однофазная аморфная система образуется для состава $Gd_{32}Ni_{68}$. Сопоставление этих данных с диаграммами состояний [9] показывает, что эти составы соответствуют интерметаллическим сплавам.

На рис. 2 показано распределение фаз при разном составе пленок. Видно, что аморфная область для сплавов Du_xCo_{100-x} , Gd_xNi_{100-x} довольно широкая и простирается от $x=3,6$ до $x=47$. Сдвиг границы аморфной области в сторону меньших концентраций Du и Gd объясняется механизмом образования аморфных сплавов и согласуется с результатами, известными из литературы [10]. При образовании аморфных сплавов из компонент с сильно отличающимися радиусами

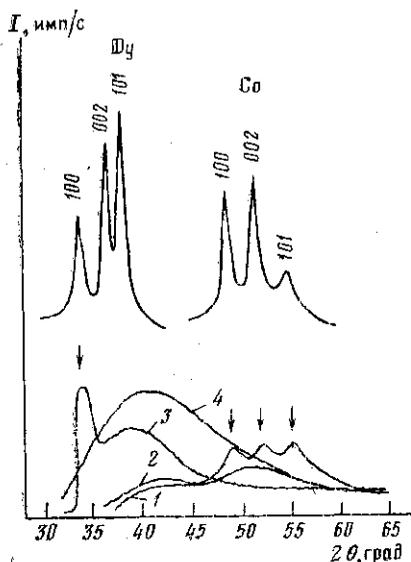


Рис. 1. Дифрактограммы пленок Du_xCo_{100-x} : 1 — $Du_{2,5}Co_{97,5}$; 2 — $Du_{33}Co_{67}$; 3 — $Du_{55}Co_{45}$; 4 — $Du_{25}Co_{75}$

атомов тенденция к образованию аморфной структуры является более сильной для сплавов с преобладанием атомов малого размера (Ni, Co), чем для сплавов с преобладанием больших атомов (Dy, Gd). Существование аморфных систем вплоть до значений $x=3,6$, по-видимому, связано с внедрением в пленки атомов аргона, который также может способствовать аморфизации. При определенном соотношении компонент образуется однофазная аморфная система, соответствующая интерметаллическому сплаву.

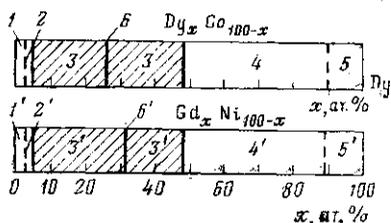


Рис. 2. Фазовые диаграммы пленок Dy_xCo_{100-x} , Gd_xNi_{100-x} : 1 — ГПУ Co; 1' — ГЦК Ni; 2 — аморфная фаза+ГПУ Co; 2' — аморфная фаза+ГЦК Ni; 3, 3' — двухфазная аморфная система; 4 — аморфная фаза+ГПУ Dy; 4' — аморфная фаза+ГПУ Gd; 5 — ГПУ Dy; 5' — ГПУ Gd; 6 — однофазный аморфный сплав $Dy_{25}Co_{75}$; 6' — однофазный аморфный сплав $Gd_{32}Ni_{68}$

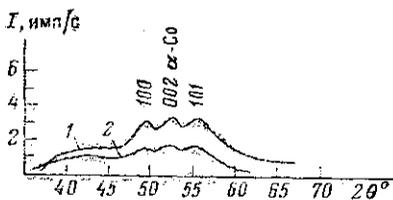


Рис. 3. Дифрактограммы пленок $Dy_{2,5}Co_{97,5}$, полученных в 1-м (1) и 2-м (2) режимах

На рис. 3 приведены дифрактограммы пленок одинакового состава, но полученных в разных режимах разряда. Сопоставление кривых показывает, что пленки, полученные в 1-м режиме, более плотные, чем пленки, полученные во 2-м режиме. Это объясняется тем, что при распылении в 1-м режиме величины энергии распыленных атомов металла больше и они достигают подложки, не испытывая соударения с атомами газа.

Весьма важной характеристикой пленок является однородность состава по глубине пленок. С этой целью были проведены исследования на оже-спектрометре. На рис. 4, а, б показаны концентрационные профили распределения компонент по глубине для пленок, находившихся на воздухе в течение 10 месяцев. Из рис. 4 следует, что поверхностный слой толщиной ~ 40 Å сильно обогащен углеродом, адсорбированным из атмосферы. Далее следует окисленный слой Dy. Подобный ход кривых для O и Dy и увеличение пика O с возрастанием содержания Dy в пленке говорит о том, что в приповерхностном слое диспрозий находится в связанном с кислородом состоянии. В лежащем ниже слое толщиной $\sim 50-100$ Å видно увеличение содержания кобальта и уменьшение содержания диспрозия, что объясняется выходом диспрозия на поверхность и его окислением. С глубины ~ 100 Å устанавливается равномерный ход концентрации компонент, говорящий о постоянстве состава пленки по глубине.

Выводы. 1. В разряде с осциллирующими электронами возможно получение многокомпонентных пленок любого заданного состава с хорошей повторяемостью. Данный способ получения пленок является

экономичным, позволяющим получать аморфные сплавы без охлаждения при малой затрате материала.

2. Фазовый состав пленок зависит от их компонентного состава. Определено соотношение компонент, при котором пленки рентгеноаморфны. Показана возможность получения однофазного аморфного сплава, соответствующего интерметаллическому.

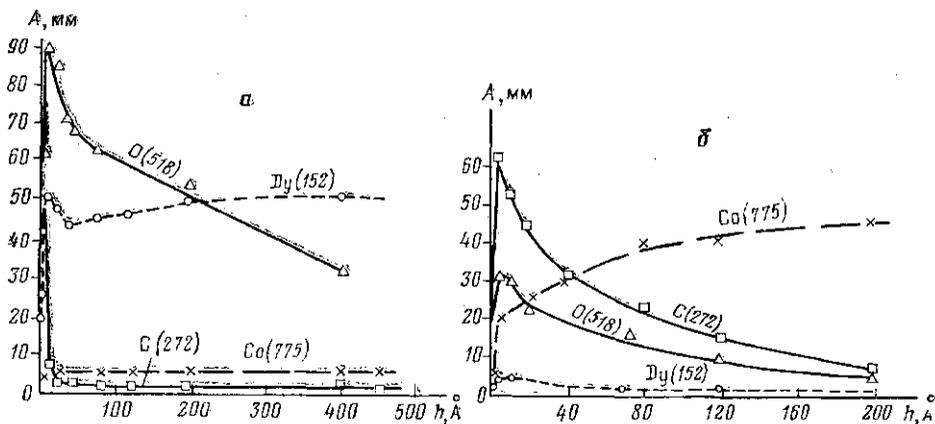


Рис. 4. Концентрационные профили компонент по глубине пленки h через 10 месяцев пребывания пленки на воздухе: а — $\text{Dy}_{75,6}\text{Co}_{24,4}$, 2-й режим; б — $\text{Dy}_{2,5}\text{Co}_{97,5}$, 1-й режим; толщина пленок 4000 \AA

3. Содержание в пленках инертного рабочего газа зависит от режима разряда и состава катодов-мишеней.

4. Профили распределения компонент по глубине пленок показывают наличие вблизи поверхности окисленного слоя редкой земли, далее слоя, обогащенного переходным металлом, и затем равномерное распределение компонент по глубине пленки.

Авторы выражают искреннюю благодарность механику Е. И. Гронову за активное участие в изготовлении узлов распылительной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mimura J., Jtamura N. et al.//J. Appl. Phys. 1978. 49, N 3. P. 1208.
 [2] Lee S. R., Miller A. E.//J. Appl. Phys. 1984. 55, N 6. P. 1744. [3] Dargel-Sulil L., Jankowski H.//Thin Solid Films. 1986. 141. P. 129; 1986. 142. P. 261.
 [4] Кононкова Н. Н., Рейхрудель Э. М., Смирницкая Г. В.//ЖТФ. 1980. 50, № 3. P. 599. [5] Рейхрудель Э. М., Смирницкая Г. В.//Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение. 1976. 8. P. 43. [6] Плешивцев Н. В. Катодное распыление. М., 1968. [7] Методы анализа поверхностей/Под ред. А. Зандерны. М., 1979. [8] Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М., 1980. [9] Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов. М., 1970. [10] Nowick A. S., Mader S. R.//J. Res. and Developm. 1965. 9, N 5—6. P. 358.

Поступила в редакцию
23.03.88