

Структурное упорядочение и эффекты самоорганизации в многослойных пленках Pd/Fe

В. А. Гордиенко^{1,a}, М. В. Старкова^{2,b}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра акустики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Ведущий НИИ химической технологии (ВНИИХТ).
Россия, 115409, Москва, Каширское ш., д. 33.

E-mail: ^aglery@bk.ru, ^bmstarkova@mail.ru

Статья поступила 09.03.2011, подписана в печать 10.05.2011

Изучены структурные особенности распределения атомов Pd и Fe в многослойных пленках, полученных напылением в разряде Пенninga. Процесс получения пленок относится к разряду существенно неравновесных, но вместе с тем относительно простых с точки зрения возможностей структурных реализаций, проявляющихся в процессе самоорганизации напыляемых атомов в виде возникновения кластеров со своей упорядоченной структурой. Существенно, что возникающий в процессе напыления «динамический хаос» стабилизируется при кристаллизации, что позволяет исследовать полученную структуру методами неразрушающего контроля, обладающими достаточно широкими возможностями. Поэтому изучение процессов самоорганизации при напылении многослойных пленок представляет интерес с точки зрения выявления механизмов возникновения кластеров и их моделирования. В работе также показано, что самоорганизация в процессе напыления и последующей кристаллизации сопровождается не только упорядочением в виде кластеров, но и сами кластеры располагаются упорядоченно.

Ключевые слова: тонкие пленки, многослойные пленки, структурное упорядочение, самоорганизация в пленках, рентгеноструктурный анализ, кластеры, модулированные структуры.

УДК: 539.23. PACS: 61.10.Eq: 61.10.Kw.

Введение

Структура многослойных пленок отличается от других известных покрытий прежде всего наличием чередующихся слоев элементов, которые взаимодействуют друг с другом. Однако физические свойства многослойных пленок зависят не только от типа напыляемых металлов и толщины слоев, но и от технологических режимов их получения. Здесь существенным является возникновение неравновесности: фазовой, структурной и субструктурной. Эти обстоятельства уже явились побудительным мотивом изучения фазового состава и установления наиболее общих закономерностей взаимодействия металлов различных типов. Однако имеющаяся информация о структуре тонких многослойных пленок пока не систематизирована.

На поверхности соприкосновения слоев естественно образование межфазной границы, которая может сильно влиять на все свойства системы. Различное значение размеров атомов может приводить к неоднородностям концентрации компонентов по глубине пленки, что в свою очередь влияет на величину межплоскостных расстояний, а следовательно, и на характер дифракционной картины. Поэтому для того чтобы свойства многослойных систем можно было предсказывать, необходимо четко представлять себе процессы, происходящие на межфазной границе, и минимальную толщину слоев, при которой еще можно говорить о существовании многослойной системы с заданными свойствами.

Особенность многослойных структур проявляется в наличии периодических флуктуаций состава и, как следствие, флуктуаций межплоскостных расстояний. Диффузия атомов при наличии сложной фазовой диа-

грамм или ограниченной области растворимости компонентов может привести к выделению дополнительных фаз и размытию межфазных границ в пленках. В этом случае переход от одного компонента к другому осуществляется постепенно, хотя период модуляции в целом сохраняется.

В настоящей работе рентгенографическими методами изучались структурные особенности распределения атомов в многослойных пленках Pd/Fe, полученных в разряде Пеннига в атмосфере криптона напылением на стеклянные подложки [1], в зависимости от толщины слоев и концентрации компонентов в пленках.

В зависимости от толщины слоев и взаимной растворимости компонентов возможны различные варианты образования модулированной структуры.

Наиболее простая модель реализуется в случае достаточно толстых слоев в пленках при слабой диффузии. При увеличении взаимной растворимости границы между слоями сглаживаются. В ряде случаев в структуре может выделяться дополнительная фаза, что приводит к образованию двойной модуляции, описанной, например, в работе [2].

1. Образцы

Для исследований характера структурного упорядочения атомов в многослойных пленках Pd/Fe были приготовлены образцы с различной толщиной слоев как железа, так и палладия. Для сравнения также была исследована структура пленки чистого палладия.

Все образцы напылялись в разряде Пеннига [1] на стеклянные подложки в атмосфере криптона. Установка для напыления тонких пленок представляет собой раз-

рядную ячейку из цилиндрического анода и двух катодов, помещенных в магнитное поле. Вся система располагалась в стеклянном колпаке, из которого откачивался воздух (остаточное давление $P \sim 10^{-7}$ торр) и выпускался инертный газ (Kr) при $P = 10^{-5} - 10^{-4}$ торр. Анод заземлялся. Напряженность магнитного поля составляла $H \sim 320$ Э.

При приготовлении пленок Pd/Fe под ионный пучок попеременно подводились катоды из палладия и железа, установленные на специальную вертушку таким образом, чтобы их можно было менять не открывая колпак, поворачивая вертушку с помощью магнита. В аноде вырезано отверстие, в которое вставляется подложка из стекла.

Основную роль в развитии лавины играют электроны, вылетающие из центральной части катода. Часть этих электронов ионизирует атомы криптона, которые, ускоряясь под действием электрического поля, бомбардируют катоды, выбивая атомы металла и электроны. Электроны, двигаясь к аноду, участвуют в ионизации новых атомов криптона, вызывая дальнейшее развитие лавины ионов, бомбардирующих катоды. Выбитые атомы железа (или палладия) с достаточно большой энергией (~ 10 эВ) попадают с катодов на подложку наклонно, что приводит при формировании монослоя к образованию текстуры пленки, а при напылении многослойной пленки — к взаимодиффузии и перемешиванию слоев. На подложку, имеющую потенциал анода, попадают также и нейтральные атомы криптона, образующиеся при перезарядке и отражении ионов от катода (так называемые энергичные нейтралы). По нашим оценкам, количество атомов инертного газа при напылении пленок палладия не превышало 0.5%, пленок железа — 0.7%. Температура подложки в процессе напыления пленок не превышала $T = 40^\circ\text{C}$.

Исследуемые образцы имели ярко выраженную текстуру в направлении [111], и реально для большинства образцов можно было провести изучение только рефлекса (111). Этот же факт в свою очередь означает, что модуляция, приводящая к появлению сателлитов на дифрактограммах, реализуется в направлении, нормальному к плотноупакованным слоям Pd/Fe. Поэтому межплоскостное расстояние между соседними слоями есть расстояние между соседними плотноупакованными плоскостями $d = a/\sqrt{3}$, и именно модуляция межплоскостного расстояния приводит к появлению сателлитов на дифрактограммах.

Очевидно, что в случае отсутствия каких-либо дополнительных фазовых выделений в структуре пленок периодичность флуктуаций (период модуляции структуры) можно оценить исходя из технологических данных как величину, равную $\Lambda = t_{\text{Fe}} + t_{\text{Pd}}$, где t_{Fe} — толщина напыляемых слоев железа, а t_{Pd} — толщина напыляемых слоев палладия, выраженные в ангстремах (\AA).

Исследованные многослойные пленки Pd_i/Fe_j с чередованием слоев Pd и Fe различной толщины представлены в табл. 1. Значения индексов i и j соответствуют толщине слоев компонентов в \AA , которая определялась по времени напыления изготовителем образцов. Все образцы для удобства разделены на четыре серии, исходя из следующих соображений. Образцы с одинаковой, достаточно малой толщиной слоев железа

Таблица 1
Исследованные образцы пленок Pd/Fe и общее число N слоев в образцах

Серия 1	N	Серия 2	N	Серия 3	N	Серия 4	N
Pd_6/Fe_6	204	$\text{Pd}_{30}/\text{Fe}_6$	200	Pd_6/Fe_6	204	$\text{Pd}_{40}/\text{Fe}_6$	200
Pd_9/Fe_6	200	$\text{Pd}_{30}/\text{Fe}_9$	100	Pd_9/Fe_9	100		
$\text{Pd}_{12}/\text{Fe}_6$	200	$\text{Pd}_{30}/\text{Fe}_{14}$	80				
$\text{Pd}_{15}/\text{Fe}_6$	200						
$\text{Pd}_{18}/\text{Fe}_6$	204						
$\text{Pd}_{22}/\text{Fe}_6$	200						
$\text{Pd}_{30}/\text{Fe}_6$	200	$\text{Pd}_{30}/\text{Fe}_{27}$	65	$\text{Pd}_{30}/\text{Fe}_{27}$	65		
$\text{Pd}_{40}/\text{Fe}_6$	200					$\text{Pd}_{40}/\text{Fe}_{10}$	110
$\text{Pd}_{47}/\text{Fe}_6$	200						

(6 \AA) выделены в серию 1. Образцы с одинаковой толщиной слоев Pd (30 \AA) — в серию 2. К серии 3 отнесены образцы, характеризующиеся примерно одинаковой толщиной слоев железа и палладия, а к серии 4 — образцы с толщиной слоев Pd 40 \AA .

В случае отсутствия диффузии компонентов можно было бы ожидать, что в образцах с полностью заполненным каждым слоем Fe и Pd будет образовываться резкая граница между слоями, чего может не происходить на границе между слоями в образцах с недозаполненными слоями, поскольку в последних при напылении атомы должны замещать друг друга. Таким образом, для этих двух типов образцов характер дифракционной картины может отличаться.

Толщина пленок измерялась микроИнтерферометром МИИ-7 непосредственно после напыления изготовителем образцов.

Образцы для исследований были любезно предоставлены сотрудниками кафедры общей физики и физики конденсированного состояния Г. В. Смирницкой и В. В. Бибиковой.

2. Методика эксперимента и обработка экспериментальных данных

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре АДП, на монохроматированном $\text{Fe}-K_\alpha$ -излучении. В качестве монохроматора использовался монокристалл кремния, вырезанный вдоль плоскости (111). Регистрация рассеянного рентгеновского излучения осуществлялась сцинтилляционным счетчиком. Для повышения точности определяемых параметров регистрация интенсивности осуществлялась по точкам через 0.1° . Каждый дифракционный максимум снимался минимум три раза с экспозицией 100 с для каждой точки. В качестве интенсивности бралось среднее значение.

Для получения сведений о субструктуре исследуемых образцов использовался метод аппроксимаций, основанный на подборе функций, которыми можно аппроксимировать профиль рентгеновской линии. Для этого помимо дифракционных линий исследуемого образца регистрируют по точкам дифракционные линии эталона. Интегральная ширина линий эталона определяет инструментальную ширину линий для данной экспериментальной установки, если дифракционным расширением линий эталона можно пренебречь. Послед-

нее возможно, если в кристаллах эталона отсутствуют микронапряжения, положение линий эталона совпадает с положением линий исследуемого образца, а линейные размеры блоков не менее 10^{-4} см. На основании проведенного анализа в качестве аппроксимирующей функции для эталона и исследуемого образца была выбрана функция $f(x) = (1 + k^2x^2)^{-1}$. Коэффициент k для данной функции $f(x)$ связан с интегральной шириной линии B соотношением $k = \pi/B$. Значения интегральной ширины (B), инструментальной ширины (b) и ширины, обусловленной мелкодисперсностью и деформациями (β), в этом случае связаны соотношением [3]

$$\beta + b = B.$$

Экспериментальное определение значений B и b , а также нахождения областей когерентного рассеяния D и величины микродеформаций $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$, необходимых для определения значений β , проводились по методике, подробно описанной в работе [3]. Предварительно было произведено стандартным методом разделение K_α -дублета, так как форма дифракционной кривой искается вследствие немонохроматичности K_α -линии излучения. Максимальная ошибка в определении величины B для слабых рефлексов составляла $\sim 10\%$.

Для экспериментальных дифрактограмм, на которых дифракционные максимумы различных фазовых состояний пленок налагались друг на друга, проводилось разделение этих максимумов. Поскольку обратная задача восстановления взаимного расположения атомов в слоях пленки по небольшому количеству рефлексов в общем случае практически не разрешима, анализ проводился путем прямого сопоставления экспериментальных данных с результатами расчетов положения линий и их интенсивности на рентгенограмме. Для выделения рефлексов использовалась программа Origin. Как правило, рассчитывалось несколько возможных вариантов, из которых выбирался наиболее близко описывающий интегральную интенсивность. Истинным считалось положение разделенных максимумов, при котором среднеквадратическое отклонение их совместной огибающей от интенсивности экспериментальной дифрактограммы было минимальным из всех возможных «разумных» комбинаций пиков, количество которых выбиралось исходя из возможного «разумного» одновременного сосуществования фаз или состояния образца.

Далее согласно модели модулированных структур [4] и основываясь на модельных представлениях, описанных в работе [5], из анализа положения сателлитов по отношению к положению основного максимума оценивался период модуляции структуры. Согласно данным работы [5], отношения интенсивностей внутреннего и внешнего сателлитов к интенсивности основного максимума соответственно равны $\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta \varepsilon S}{d} + \eta \right)^2$ и $\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta \varepsilon S}{d} - \eta \right)^2$, т. е. «внутренний» сателлит, расположенный под меньшим значением угла θ , интенсивнее «внешнего». Здесь d — как и ранее, расстояние между соседними плоскостями, η — амплитуда модуляции функции рассеяния атомов, ε — амплитуда модуляции межплоскостного расстояния d , Λ — период модуляции.

Таким образом, из анализа положения сателлитов по отношению к положению основного максимума можно

найти период модуляции структуры, а получив отношение интенсивности сателлитов к интенсивности основного максимума, — амплитуды модуляции межплоскостных расстояний и рассеивающих способностей плоскостей.

3. Результаты эксперимента

Ранее нами было установлено [6, 7], что при напылении многослойных пленок Pd/Fe распределение концентраций атомов по глубине пленки образует модулированную структуру, которая носит квазисинусоидальный характер, что на рентгенограмме проявляется в виде появления сателлитов, а также что атомы Pd и Fe вследствие взаимной диффузии перемешиваются преимущественно в пограничных слоях.

На рис. 1 представлена зависимость межплоскостного расстояния d фазы Pd-Fe для линии (111) и значений, соответствующих угловому положению внутреннего и внешнего относительно фазы Pd-Fe дополнительных дифракционных максимумов (сателлитов), от толщины слоев Pd. Видно, что с увеличением толщины слоев Pd межплоскостное расстояние фазы Pd-Fe изменяется. Сначала при толщине слоев палладия от 6 до 9 Å значения d остаются практически неизменными. Увеличение толщины слоев Pd до 18 Å приводит к достаточно быстрому увеличению значения d вплоть до значения межплоскостного расстояния, равного значению d_{111} фазы Pd Fe (γ_1'). Дальнейшее увеличение толщины слоев палладия сопровождается более слабым возрастанием межплоскостного расстояния, соответствующего основному дифракционному максимуму. У образцов Pd₄₀/Fe₆ и Pd₄₇/Fe₆ значения межплоскостных расстояний соответствуют фазе Pd₃Fe.

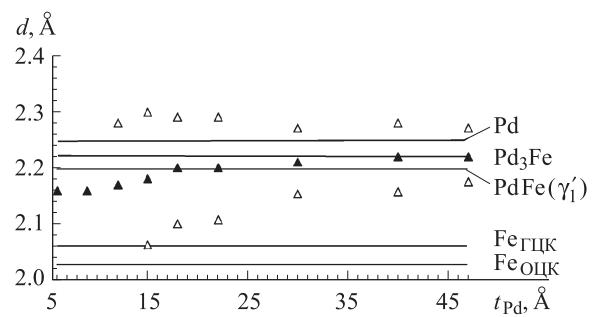


Рис. 1. Зависимость величины межплоскостного расстояния d основного (▲) и дополнительных (△) дифракционных максимумов от толщины слоев палладия t_{Pd} в образцах серии 1. Сплошные горизонтальные линии — межплоскостные расстояния соответствующих фаз

Отражения от других типов плоскостей наблюдались только на дифрактограммах образцов с толщиной слоев Pd более 22 Å.

На рис. 2 представлена зависимость межплоскостного расстояния d_{111} для основных максимумов и значений d , соответствующих угловому положению внутренних и внешних дополнительных максимумов (сателлитов), от толщины слоев Fe для второй серии образцов. Видно, что при толщине слоев Fe около 6 Å присутствует лишь максимум фазы Pd-Fe (Pd₃Fe), окруженный

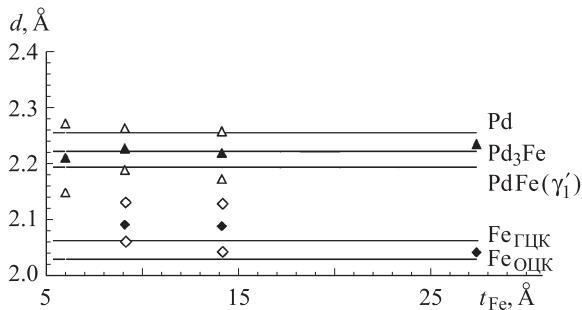


Рис. 2. Зависимость величины межплоскостного расстояния d для фаз Pd–Fe (\blacktriangle) и Fe (\blacklozenge) и соответствующих им дополнительных (\triangle , \diamond) дифракционных максимумов от толщины слоев железа t_{Fe} в образцах серии 2. Сплошные горизонтальные линии — межплоскостные расстояния соответствующих фаз

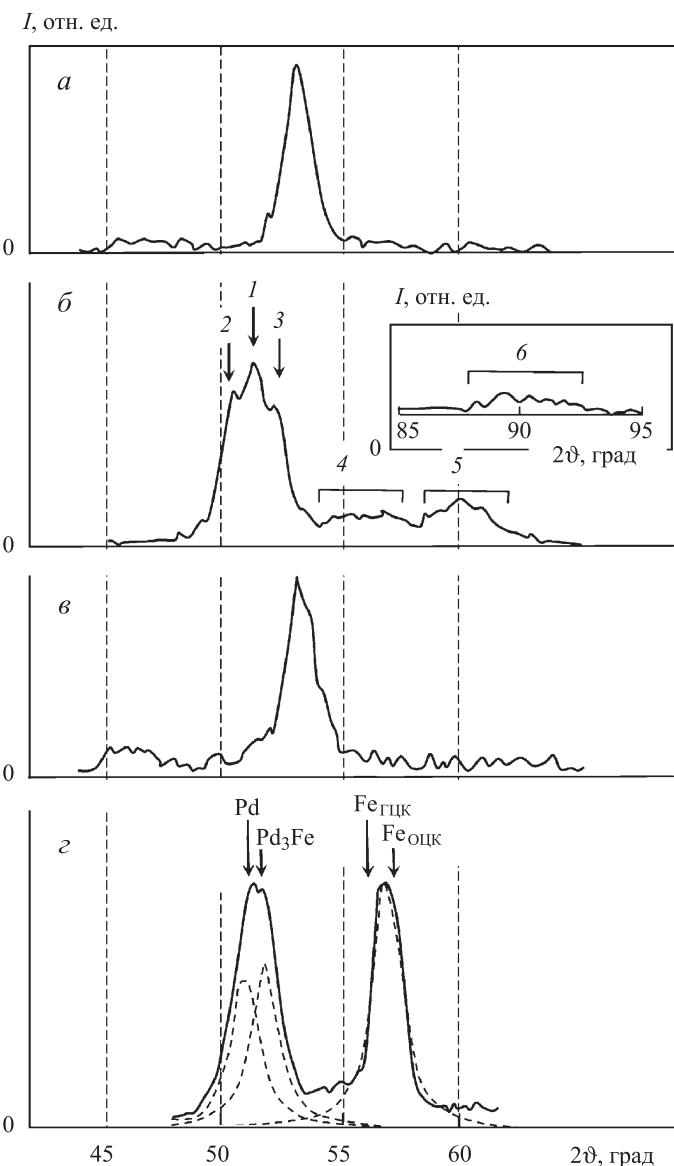


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм образцов Pd_6/Fe_6 (а), Pd_9/Fe_9 (б), Pd_9/Fe_6 (в) и Pd_{30}/Fe_{27} (г)

сателлитами. При толщине слоев железа 9 Å внутренний и внешний пики приближаются к основному

максимуму, и появляется фаза, которая по положению ближе всего соответствует ГЦК-модификации Fe. С увеличением толщины слоев Fe межплоскостное расстояние последней уменьшается и у образца Pd_{30}/Fe_{27} становится практически равным d_{111} ОЦК-фазы Fe. Межплоскостное расстояние фазы Pd–Fe с увеличением толщины слоев Fe меняется не столь заметно.

Для серии 3 при примерно одинаковой достаточно небольшой толщине слоев палладия и железа в пленке, составляющей около 6 Å, на дифрактограммах присутствует только дифракционный максимум (111) фазы Pd–Fe с равным содержанием компонентов, которому соответствует межплоскостное расстояние $d_{111} = 2.16$ Å (рис. 3, а).

При толщине слоев палладия и железа ~9 Å помимо рефлексов фазы Pd_3Fe ($d_{111} = 2.233$ Å, $d_{200} = 1.932$ Å, $d_{220} = 1.360$ Å) на дифрактограмме присутствуют размытые дифракционные максимумы, которые можно связать с появлением фазы Fe. На рис. 3, б представлен фрагмент дифрактограммы образца Pd_9/Fe_9 . Видно, что внутренний и внешний пики (2 и 3) не разрешаются визуально с основным максимумом 1. Рефлексы, относящиеся к фазе Fe (область 4), размыты. Дифракционный максимум 5 (рис. 3, б) совпадает по положению с линией (200) основной фазы Pd_3Fe ($d_{200} = 1.932$ Å). Максимум 6 совпадает с линией (220) фазы Pd_3Fe ($d_{220} = 1.360$ Å).

Сравнивая дифрактограммы образца серии 1 Pd_9/Fe_6 (рис. 3, в) и образца Pd_9/Fe_9 (рис. 3, б), можно заметить, что при изменении толщины слоев Fe на величину ~3 Å характер дифракционной картины резко меняется. Основной максимум (111) фазы Pd–Fe смещается в сторону меньших углов. Наряду с этим на дифрактограмме появляются дополнительные максимумы.

При толщине слоев Pd 30 Å и Fe 27 Å наблюдаются два дифракционных максимума, сравнимых по интенсивности, соответствующие наличию трех фаз, включая размытый максимум (220) фазы Pd (рис. 3, г). На этом рисунке пунктиром показаны результаты выделения отдельных пиков на дифрактограмме, а стрелками — теоретические положения максимумов пиков возможных фаз. На больших углах можно выделить дифракционный максимум, соответствующий значению $d = 1.106$ Å.

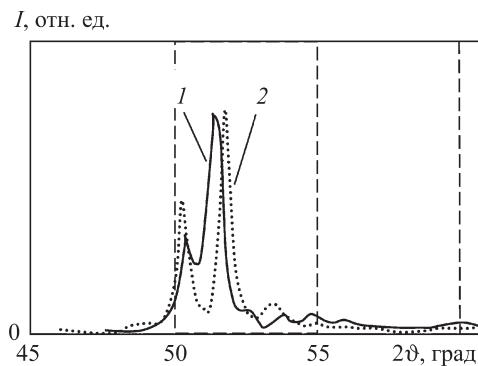


Рис. 4. Фрагмент дифрактограмм образцов Pd_{40}/Fe_{10} (1) и Pd_{40}/Fe_6 (2)

У образца Pd_{40}/Fe_{10} (рис. 4) на дифрактограмме присутствует дифракционный максимум фазы $Pd-Fe$, окруженный сателлитами. Рефлексы, относящиеся к фазе Fe и (200) $Pd-Fe$, имеют значительно меньшую интенсивность. На этом же рисунке приведена дифрактограмма образца Pd_{40}/Fe_6 . Из сравнения дифрактограмм видно, что угловые положения основных максимумов образцов Pd_{40}/Fe_{10} и Pd_{40}/Fe_6 различаются достаточно сильно, что должно соответствовать различным фазовым составам этих пленок.

4. Анализ экспериментальных данных

Результаты обработки дифрактограмм показывают, что в зависимости от толщины слоев и концентрации компонентов в пленке возможно образование как однодофазной структуры, так и многофазной с выделением фаз железа и палладия, обогащенных соответственно палладием и железом, и фазы Pd_3Fe (табл. 2).

Для каждого образца были проведены также оценки максимально возможного значения интенсивности сателлитов для фазы $Pd-Fe$. Значения амплитуды модуляции функции атомного рассеяния считались равными

$$\eta \approx \frac{f_{Pd} - f_{Fe}}{2f} \approx 0.30-0.40;$$

амплитуды модуляции межплоскостного расстояния

$$\varepsilon \approx \frac{d_{Pd} - d_{Fe}}{2d} \approx 0.03-0.05.$$

Для более строгой идентификации полученных дифрактограмм было проведено компьютерное моделирование дифракционных картин. Расчеты интенсивности и положения линий на рентгенограммах проводились

в рамках модельных предположений о возможных типах упорядочения и межплоскостных расстояниях в рассматриваемых системах.

Предполагалось, что в пленке наиболее вероятно образование трех видов структур: Fe , Pd и фазы $Pd-Fe$, включающей Pd_3Fe . Поскольку образцы представляют собой последовательности напыляемых слоев Fe и Pd , можно ожидать, что пленки содержат упорядоченно чередующиеся слои железа и палладия, между которыми располагаются переходные слои смешанного состава $Pd-Fe$. При таком подходе в модельных расчетах достаточно варьировать толщину этих слоев и задавать характер изменения межплоскостного расстояния на границе раздела Fe и Pd .

На образование структуры при послойном напылении компонентов существенным образом влияют и толщина напыляемых слоев, и концентрация компонентов в пленке. Из представленных результатов видно, что при толщине слоев железа $\sim 6 \text{ \AA}$ в области концентраций палладия в пленке от 50 до 89% фаза Fe не выделяется.

Как было показано в работе [6], фаза Fe начинает выделяться при толщине слоев $\sim 9 \text{ \AA}$. Этот факт является достаточно неожиданным для столь малой толщины слоев железа, причем в образцах с толщиной слоев палладия до 22 \AA при толщине слоев Fe 6 \AA рефлексы, соответствующие фазе Pd , не наблюдается. Мы связываем появление рефлексов, относящихся к фазе Fe , с особенностями формирования структуры многослойных пленок.

В работе [8], показано, что при напылении на медную подложку железо имеет тенденцию к образованию кластерной структуры. Можно предположить, по аналогии, что в нашем случае при малой толщине слоев

Таблица 2

Фазовый состав, соответствующие ему периоды решеток d в зависимости от процентного содержания палладия и железа в образцах и соотношения интенсивностей дифракционных максимумов, полученные экспериментально ($I_{\text{peak}} : I_{\text{base}} : I_{\text{peak}}$)

Образец	Процентное содержание $Pd-Fe$	$I_{\text{peak}} : I_{\text{base}} : I_{\text{peak}}$		Фазовый состав и периоды решеток d , \AA			
		Расчет	Эксперимент	Pd	$Pd-Fe$	Pd_3Fe	$Fe-Pd$
Pd	100–0			3.891			
Pd_{47}/Fe_6	89–11	0.60 : 1 : 0.12	1.10 : 1 : 0.10	3.878	3.861	3.845	
Pd_{40}/Fe_6	87–13	0.51 : 1 : 0.12	0.60 : 1 : 0.10	3.887		3.839	
Pd_{30}/Fe_6	83–17	0.47 : 1 : 0.12	0.70 : 1 : 0.12	3.873	3.821		
Pd_{40}/Fe_{10}	80–20	0.53 : 1 : 0.12	0.40 : 1 : 0.10		3.869		3.033
Pd_{22}/Fe_6	79–21	0.38 : 1 : 0.12	0.36 : 1 : 0.07	3.880	3.792		
Pd_{30}/Fe_9	77–23	0.57 : 1 : 0.05	0.90 : 1 : 0.10	3.882	3.853		2.954
Pd_{18}/Fe_6	75–25	0.37 : 1 : 0.12	0.30 : 1 : 0.08		3.809		
Pd_{15}/Fe_6	71–29	0.35 : 1 : 0.06	0.30 : 1 : 0.04		3.779		
Pd_{30}/Fe_{14}	68–32	0.53 : 1 : 0.09	1.06 : 1 : 0.18			3.835	2.942
Pd_{12}/Fe_6	67–33	0.36 : 1 : 0.08	0.50 : 1 : 0		3.762		
Pd_9/Fe_6	60–40	0.30 : 1 : 0.10			3.746		
Pd_{30}/Fe_{27}	53–47	0.57 : 1 : 0.17			3.862	3.834	3.526
Pd_6/Fe_6	50–50	0.28 : 1 : 0.12			3.739		
Pd_9/Fe_9	50–50	0.32 : 1 : 0.08		3.891	3.867		2.913

железа мы также имеем дело с макроскопическими образованиями железа (вкраплениями типа кластеров), которые образуются в процессе напыления железа на палладий.

В тонких пленках структура напыляемого металла повторяет структуру подложки [9, 10], поэтому естественно считать, что железо, напыленное на палладий, должно повторять структуру последнего, образуя ГЦК модификацию железа. В нашем случае в структуре матрицы при толщине напыляемых слоев Fe 9 Å образуются зародыши модулированной структуры фазы ГЦК Fe типа комплексов Гинье [11], структура которых совпадает со структурой матрицы. Поскольку экспериментально наблюдаемые сателлиты фазы Fe сильно размыты, можно говорить о том, что образовавшиеся вкрапления разупорядочены. При дальнейшем увеличении толщины слоев Fe размеры таких комплексов возрастают. Этот процесс сопровождается уменьшением количества легированного в палладий железа. Таким образом, при толщине слоев Fe 9 Å и более на дифрактограммах наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие фазе железа, обогащенного палладием, причем для выделения последних достаточно уже 20%-го содержания железа в пленке.

Как видно из рис. 5, для серии 1 характерно увеличение периода решетки при уменьшении концентрации железа. При концентрации Pd в пленке около 79% выделяется фаза палладия, обогащенного железом, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой системы Pd–Fe [12]. У образцов серии 2 при таком же, как у образцов серии 1, процентном соотношении компонентов в пленке период решетки фазы Pd–Fe больше. Это связано с тем, что часть атомов железа выделяется в отдельную фазу, способствуя увеличению количества палладия в фазе Pd–Fe. Последнее в свою очередь приводит к увеличению периода решетки фазы Pd–Fe.

Выделение фазы Pd, обогащенного железом, при процентном содержании железа в пленке более 30% в образцах серий 2 и 3 формально противоречит данным фазовой диаграммы системы Pd–Fe, и, по всей видимости, связано с тем, что напыление происходило послойно. При толщине слоев Fe 9 Å и более атомы железа взаимодействуют с атомами палладия в основном в пограничных слоях и вследствие этого появляются излишки палладия, выделяющиеся в отдельную фазу.

Как указывалось в работах [6, 7], у большинства образцов отсутствуют отражения на больших углах дифракции. Этот факт можно объяснить наличием в пленках несовершенств второго рода [4]. Эти несовершенства, скорее всего, образуются в процессе напыления образцов, вследствие быстрой скорости роста.

Из табл. 2 видно, что по характеру распределения интенсивности к «нормально» модулированным структурам можно отнести только образцы Pd_{12}/Fe_6 , Pd_{15}/Fe_6 , Pd_{18}/Fe_6 , Pd_{22}/Fe_6 и Pd_{40}/Fe_{10} .

У образца Pd_9/Fe_6 на дифрактограмме наблюдается слабо выраженный дифракционный максимум со стороны меньших по отношению к основному максимуму фазы Pd–Fe углов. Это связано с малой толщиной слоев, поэтому его тоже можно отнести к «нормально» модулированным структурам.

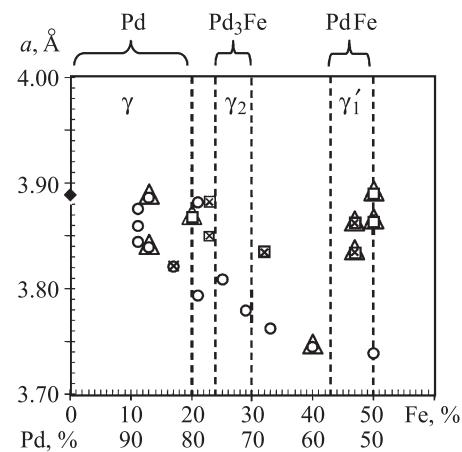


Рис. 5. Зависимость периода решетки a для образцов Pd/Fe от процентного содержания железа в пленке: \circ — серия 1; \times — серия 2; Δ — серии 3 и 4; \square — образцы, на дифрактограммах которых присутствуют линии железа; — — границы фаз фазовой диаграммы Fe–Pd при комнатной температуре; \blacklozenge — период решетки Pd

I , отн. ед.

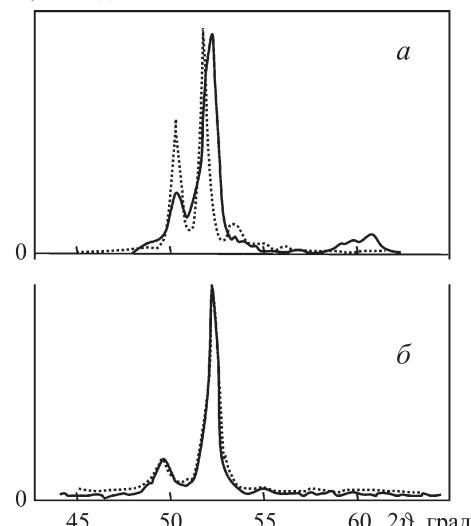


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм исходных образцов Pd_{40}/Fe_6 (а) и Pd_{18}/Fe_6 (б) — пунктир — и этих же образцов, полученных через год, — сплошная линия

Образец Pd_6/Fe_6 , как указывалось выше, на дифрактограмме имеет лишь дифракционный максимум фазы Pd–Fe. У образцов Pd_{30}/Fe_6 , Pd_{40}/Fe_6 , Pd_{47}/Fe_6 интенсивность внутреннего пика превосходит значение, максимально возможное для сателлита в данной модели, а у образца Pd_{47}/Fe_6 — и величину основного максимума. Соотношение интенсивностей основного максимума и окружающих его пиков у образцов Pd_{30}/Fe_9 и Pd_{30}/Fe_{14} серии 2, как и у образцов Pd_{30}/Fe_6 и Pd_{40}/Fe_6 , превышает оценочные значения.

Полученные данные свидетельствуют, что период модуляции с увеличением толщины слоев Pd растет. Это проявляется в приближении углового положения сателлитов к основному максимуму.

В ряде образцов при напылении увеличивается период сверхрешетки за счет когерентного сопряжения сло-

ев последней. Вследствие этого интенсивность сателлитов возрастает. Однако образовавшаяся таким образом структура не является стабильной и через некоторое время исчезает, уступая место модулированной структуре Pd_3Fe (рис. 6).

Заключение

Совокупность имеющихся данных показывает, что образующаяся при послойном напылении Pd и Fe система является неравновесной, а характер ее структуры определяется не только соотношением концентрации компонентов в пленке, но и толщиной слоев.

При напылении вследствие взаимной диффузии атомы палладия и железа перемешиваются на границе между слоями. В связи с этим распределение концентраций атомов по глубине пленки образует модулированную структуру, которая носит квазисинусоидальный характер. Период решетки фазы $Pd-Fe$ зависит от толщины слоев в пленке. В ряде образцов период сверхрешетки оказался увеличенным за счет когерентного сопряжения слоев последней. Однако подобная структура не является устойчивой. Распадаясь через несколько месяцев, она трансформируется в обычную модулированную структуру.

В зависимости от толщины слоев и концентрации компонентов в пленке возможно образование как однофазной, так и многофазной структуры с выделением фаз железа и палладия, обогащенных соответственно палладием и железом, и фазы Pd_3Fe . Однофазная модулированная структура возникает при толщине слоев Fe порядка 6 Å и палладия 6–18 Å. Если толщина слоев железа составляет 9–20 Å, то независимо от толщины слоев палладия выделяется ГЦК фаза Fe. При боль-

шей толщине слоев железа в пленке можно ожидать образования ОЦК фазы железа. При малой толщине слоев железа выделяется фаза палладия в соответствии с фазовой диаграммой системы $Pd-Fe$. При увеличении толщины слоев железа (9 Å и более) фаза Pd выделяется, как правило, всегда.

Список литературы

- Рейхрудель Э.М., Смирницкая Г.В. // Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение. 1976. **8**. С. 43.
- Pan F., Lui B. X., Luo J., Tao K. // Thin Solid Films. 1997. **311**. Р. 89.
- Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
- Кацнельсон А.А. Рассеяние рентгеновских лучей конденсированными средами. М., 1991.
- Старкова М.В., Лихушина Е.В., Свешников С.В., Кацнельсон А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 6. С. 38.
- Старкова М.В., Кацнельсон А.А., Лихушина Е.В., Свешников С.В. Анализ структурного упорядочения мультислойных пленок Pd/Fe . Деп. ВИНИТИ № 3947-В98. 1999.
- Shen J., Klaia M., Ohresser P. et al. // Phys. Rev. 1997. **B56**. Р. 11134.
- Wuartolla W., Becker W., Keline W., Chiang S. // J. Phys. 1984. **461**. Р. 45.
- Onellion M., Thompson M.A., Fu J.L. et al. // Phys. Rev. 1986. **B33**. Р. 7322.
- Чистов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев, 1975.
- Куприна В.В., Григорьев А.Т. // Журн. неорг. химии. 1959. **4**. С. 655.

Structural ordering and effects of self-organizing in multilayer films Pd/Fe

V. A. Gordienko^{1,a}, M. V. Starkova^{2,b}

¹Department of Acoustics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Joint Stock Company «Scientific-Research Institute of Chemical Technology» (JSC «VNIIHT»), Kashirskoe shosse 33, Moscow 115409, Russia.

E-mail: ^aglery@bk.ru, ^bmstarkova@mail.ru.

Structural features of distribution of Pd and Fe atoms in the multilayer films received by sputtering in the Penning discharge are studied. Process of the films production relates to the essentially non-equilibrium category, but at the same time, relatively simple from the point of view of abilities of the structural realizations manifested during self-organizing of evaporated atoms in the form of the clusters generation with the ordered structure. It is essential, that arising during a sputtering «the dynamic chaos» become stable at crystallization that allows to investigate its structure by the nondestructive inspection techniques possessing enough ample opportunities. Therefore, study of processes of self-organizing, at a sputtering of multiply films, is of interest from the point of view of detection of mechanisms of emergence of clusters and their simulation. In work also demonstrated, that self-organizing during a sputtering and follow-up crystallization is accompanied not only ordering in the form of clusters, but also clusters locate order.

Keywords: thin films, multilayer films, structural ordering, self-organization in the films, X-ray structural analysis, clusters, modulated structures.

PACS: 61.10.Eq: 61.10.Kw.

Received 9 March 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2011).

Сведения об авторах

- Гордиенко Валерий Александрович — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 939-29-69, e-mail: glery@bk.ru.
- Старкова Марина Валерьевна — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.; e-mail: mstarkova@mail.ru.