Доклады Академии наук СССР
1972. Том 203, № 5

УДК 539.217:539.26:539.22

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. С. ПАЛАТНИК, М. Я. ФУКС, П. Г. ЧЕРЕМСКОЙ

МАКРО- И МИКРОПОРИСТОСТЬ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 VII 1971)

Вакуумные конденсаты ([1], [2]) относятся к объектам, содержащим значительную пористость со специфической ориентировкой пор. Пористость — проявление трехмерных структурных несовершенств — оказывает влияние на различные свойства кристаллических материалов. В данной работе сопоставляются данные о пористости, полученные разными методами. По малоугловому рассеянию рентгеновских лучей (м.у.р) при наклонных съемках исследованы объемная концентрация, форма, размеры и ориентировка субмикропор (пор размером меньше ~ 1500 Å). По макроскопической плотности, определяемой способом гидростатического взвешивания, устанавливалась общая объемная концентрация пористости. По ослаблению монохроматического рентгеновского пучка лучей, падающего на пленку под разными углами, также оценивалась объемная концентрация пористости и выявлялась анизотропия в распределении пор по объему конденсата.

Исследованы пленки никеля и пермаллоя, конденсированные при различных физико-технологических условиях (табл. 1). Методика съемок м.у.р. и обработки индикатрисс описана в работах ([1], [2]). Дополнительно

Таблица 1

Условия препарирования конденсатов

Серия	Материал	Толщина, μ	Скорость конденсации, Å/сек	Интервал $T_п$, °С	Угол падения молекулярного потока, град.	Остаточное давление, тор
I	Ni *	3	2	15÷550	25—30	$1\cdot10^{-7}$
II	Ni *	10	20	100	18	$1\cdot10^{-7}$
III	Ni *	10	20	200÷550	30	$5\cdot10^{-4}$
IV	Пермаллой ** 19%, Fe	40	50	250÷550	30	$5\cdot10^{-4}$
V	Пермаллой 19%, Fe	12	12	290	0÷70	$5\cdot10^{-5}$

* Способ испарения автотигельный (электронная бомбардировка).
** Испарение из алундовых тиглей.

производились съемки в Cu K_{α_1}-излучении, монохроматизированном монокристаллом Ge в режиме аномального прохождения (по Борману). Это дало возможность регистрировать м.у.р., начиная с угла рассеяния $2\theta \simeq 50''$, а измерение абсолютной интенсивности м.у.р. по методу ([3]) позволило производить комбинированные съемки: с монохроматором (в интервале $50'' \leqslant 2\theta \leqslant 15'$) и без него при ($2\theta > 4'$), благодаря чему удалось проверить влияние степени монохроматизации на изменение профиля индикатрисс м.у.р.

1. Уровень интенсивности м.у.р. конденсированными пленками на 1—2 порядка выше, чем прокатанными фольгами; различается также характер ее углового распределения ([1]). Это указывает на различную при-

роду эффекта м.у.р. в пленках и фольгах. В данном случае он обусловлен преимущественно рассеянием на неоднородностях электронной плотности, которые в пленках никеля и пермаллоя проявляются в виде субмикропористости. При наклонных малоугловых съемках ([2]) обнаружена сильная анизотропия м.у.р. на пленках при различной их ориентации относительно первичного пучка в отличие от фольг, для которых м.у.р. практически изотропно. Такое различие тем более неожиданно, что в фольгах наблюдается текстура, а пленки были нетекстурированные; оно указывает на вытянутую форму субмикропор и ориентированный характер их расположения. Субмикропоры имеют форму эллиптических цилиндров (или сплюснутых эллипсоидов), ориентированных своей большей осью в направлении молекулярного потока при конденсации ([2]).

Субмикропоры в вакуумных конденсатах полидисперсны, причем их длины различаются значительно больше, чем поперечные размеры. Обработка индикатрисс м.у.р. методом касательных ([4]) показала, что при перпендикулярном осаждении длина субмикропор превышает их поперечный размер в несколько раз. При повышении температуры подложки $T_п$, уменьшении скорости конденсации $\omega_к$ или увеличении угла падения β молекулярного потока степень вытянутости субмикропор уменьшается (рис. 1, табл. 2).

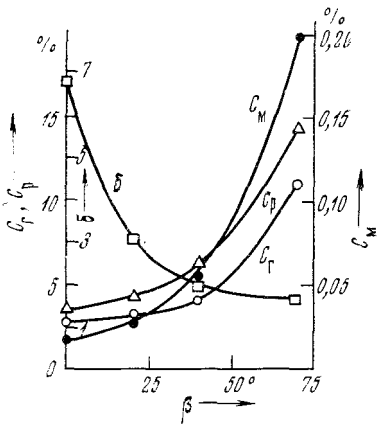

Рис. 1. Влияние угла падения β молекулярного потока на пористость пленок пермаллоя (серия V). $C_м$ — субмикропористость; $C_г$ и $C_р$ — общая пористость, определенная методом гидростатического взвешивания и по поглощению рентгеновских лучей соответственно; δ — степень вытянутости микропор

Для оценки вклада, вносимого в общую объемную концентрацию субмикропорами разного размера при изменении физико-технологических условий конденсации, весь интервал значений среднеквадратичного размера $2R$ по Гинье от 80 до 1200 Å разбивали на 3—4 фракции и затем можно было определить средневзвешенное значение размера $2\overline{R}$.

Наличие ориентировки субмикропор затрудняет определение их концентрации по Гинье ([4]). Поэтому оценка концентрации произведена приближенно путем усреднения интенсивности м.у.р., зарегистрированной при различных ориентациях образца относительно рентгеновского пучка.

Общая концентрация субмикропор в конденсатах весьма чувствительна к изменению $T_п$, $\omega_к$ и угла падения молекулярного потока, давления и состава остаточных газов при конденсации и к способу испарения шихты. Так, для автотигельных пленок, полученных в вакууме 10^{-7} тор при безмасляной откачке и масс-спектрометрическом контроле состава остаточных газов в процессе конденсации, обнаружено резкое падение общей концентрации субмикропор при повышении $T_п$ от 15° до 110° С (рис. 2). Увеличение скорости конденсации приводит к возрастанию субмикропористости. Так, например, при повышении $\omega_к$ от 2 до 20 Å/сек ($T_п = 110°$) объем субмикропористости увеличивается от $\sim 0{,}03$ до $\sim 0{,}07$ %.

Ухудшение чистоты условий препарирования (тигельное испарение в пониженном вакууме) повышает уровень субмикропористости конденсатов в несколько раз (табл. 1—3, рис. 2) и растягивает на более широкий температурный интервал его снижение при увеличении $T_п$. Уменьшение объема субмикропористости при указанных температурах происходит одновременно с совершенствованием субструктуры конденсатов (сужением брэгговских отражений).

При повышении $T_п$ в интервале 350—550° С наблюдается аномальное увеличение интенсивности м.у.р., свидетельствующее об увеличении кон-

центрации неоднородностей. Объем крупной фракции субмикропор с повышением $T_п$ увеличивается, вклад наиболее мелкой фракции субмикропор снижается, а средневзвешенный размер возрастает (рис. 2, табл. 2, 3).

При увеличении β растет общий объем субмикропористости (рис. 1).

Полученные данные позволили оценить среднее расстояние между наиболее крупными субмикропорами (микроны) и между наиболее мелкими (сотни ангстрем).

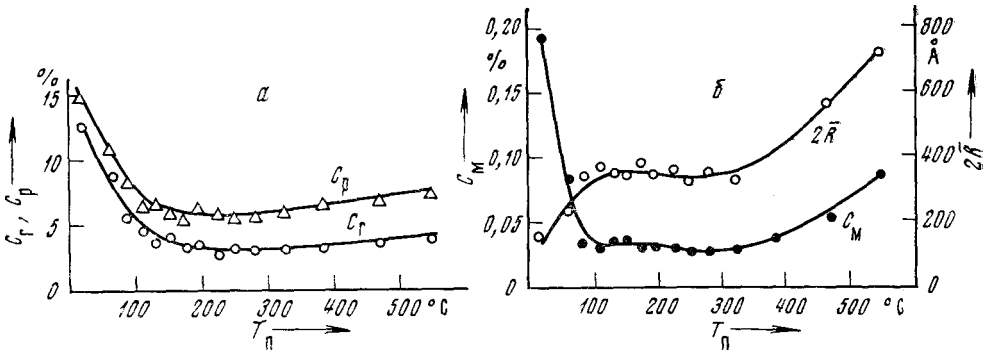

Рис. 2. Влияние температуры подложки ($T_п$) на общую пористость $C_г$ и $C_р$ (*а*), средневзвешенный размер $2\bar{R}$ и концентрацию $C_м$ (*б*) субмикропор в пленках никеля (серия I)

2. Определение плотности конденсатов методами гидростатического взвешивания и по ослаблению монохроматизированных рентгеновских лучей показало, что плотность конденсатов в зависимости от условий препарирования на ~1—10% ниже, чем для массивных материалов. Между тем, объем субмикропористости не превышает ~0,2%; следовательно, в конденсатах имеется большая концентрация более крупных, микро- и макропор, к которым метод м.у.р. нечувствителен. Существенно, что характер изменения общей пористости в зависимости от условий конденсации в общих чертах повторяет изменение субмикропористости (рис. 1, 2, табл. 2, 3), хотя численно имеются различия. Так, при увеличении угла β от 0° до 70° общая пористость возрастает от ~3 до ~12%, т. е. в 4 раза, а субмикропористость более, чем в 10 раз (рис. 1).

Таблица 2

Влияние температуры подложки ($T_п$) на концентрацию фракций (%) наиболеее крупных и наиболее мелких субмикропор и степень их вытянутости в пленках никеля (серия I)

$T_п$, °C	2R, Å		δ
	≃ 80	≃ 1000 — 1200	
15	0,090	0,022	1,8
110	0,010	0,008	1,6
250	0,005	0,008	1,6
385	0,003	0,014	1,3
550	0,0015	0,032	1,2

3. Изучение степени общей пористости по ослаблению проходящего рентгеновского пучка дает по сравнению с другими способами определения плотности дополнительную информацию. Если при заданной степени пористости в теле либо имеется анизотропное расположение пор, либо поры анизометричны и обладают преимущественной ориентацией, то ослабление рентгеновских лучей на единицу пути будет зависеть от направления из-за того, что протяженность пор в направлении луча влияет по экспоненциальному закону, а в поперечном — по линейному. К недостаткам рентгеновского способа относится трудность прецизионного определения толщины объекта. Этим, по-видимому, частично вызваны различия в данных, полученных при взвешивании и рентгеновским способом (рис. 2, табл. 3).

В опытах по просвечиванию исследуемых пленок монохроматическим пучком K_{α_1}-излучения Cu оказалось, что наблюдается анизотропия ослаб-

ления при различной ориентации пленки относительно падающего пучка. В направлении, близком к направлению молекулярного потока при конденсации, ослабление на несколько процентов меньше, чем в направлении, симметричном относительно нормали к пленке. Это означает, что общая протяженность пор в направлении молекулярного потока существенно больше, чем в поперечном направлении; сделанные оценки показали различие в несколько раз. В связи с этим в таблицах и на рисунках значения пористости $C_р$, полученные по рентгеновским данным, осреднены по различным направлениям в образце.

Таблица 3

Влияние температуры подложки $T_п$ на характеристики пористости конденсатов никеля (серия III) и пермаллоя (серия IV)

Никель					Пермаллой				
$T_п$, °С	$2\bar{R}$, Å	$C_м$, %	$C_г$, %	$C_р$, %	$T_п$, °С	$2\bar{R}$, Å	$C_м$, %	$C_г$, %	$C_р$, %
200	150	0,16	11,3	12,8	250	120	0,18	10,5	12,0
300	170	0,14	11,5	12,6	280	150	0,14	10,5	12,2
400	200	0,08	11,8	13,0	320	180	0,10	10,7	12,3
450	300	0,07	12,0	13,2	400	250	0,05	11,0	12,6
500	420	0,08	12,1	13,5	500	380	0,07	11,4	13,1
550	500	0,09	12,5	14,0					

Описанный эффект обусловлен характером расположения преимущественно микро- и более крупных пор, поскольку вклад субмикропористости мал; но направление молекулярного потока одинаково действует на характер субмикро- и общей пористости.

Таким образом, комплексное применение разнородных методов позволило изучить влияние физико-технологических условий препарирования на концентрацию, форму, распределение по размерам и расположение макро- и микропор в конденсатах. Описанные в статье закономерности образования и характер микро- и макропористости могут быть привлечены для понимания различных явлений, протекающих в конденсированных пленках, и объяснения физических (магнитных, механических и др.) свойств.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
13 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Я. Фукс, Л. С. Палатник и др., Физ. мет. и металловед., **31**, 5, 917 (1971). [2] М. Я. Фукс, Л. С. Палатник и др., ФТТ, **13**, 6, 1757 (1971). [3] O. Kratky, J. Pilz, P. Schmitz, J. Coll. Interface Sci., **21**, 24 (1966); **24**, 211 (1967). [4] A. Guinier, G. Fournet, Small — Angle Scattering of X-Rays, N. Y., 1955. [5] А. Гинье, Рентгенография кристаллов, М., 1961. [6] В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, Зав. лаб., **27**, 691 (1961).