

05

## Формирование пленок при импульсном лазерном распылении составных мишеней Ni–Pd

© А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Украина  
E-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 10 ноября 2009 г.

Методом электронографии, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии исследованы пленки Pd, Ni и сплава Ni–Pd, полученные импульсным лазерным распылением составных мишеней. Установлено формирование немагнитной метастабильной гексагональной фазы в пленках Ni и сплава Ni–Pd. В результате отжига пленки приобретают равновесную кубическую структуру, а при перемагничивании наблюдается гистерезис. Обнаружено положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки твердого раствора от концентрации, что характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса.

Интерес к пленкам и наночастицам Ni, а также Ni–Pd сплавов обусловлен их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Кроме того, сплавы Ni и Pd перспективны при их использовании в медицинских целях в качестве материалов для саморегулируемой гипертермии [1]. В массивном состоянии Ni и Pd имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку. Система Ni–Pd характеризуется наличием полной взаимной растворимости компонентов в твердом и жидком состояниях. Твердые растворы на основе Ni и Pd в массивном состоянии имеют кристаллическую решетку со структурой ГЦК [2].

Островковые пленки никеля с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой были получены при гетероэпитаксиальном росте Ni на (001) поверхности MgO при температуре подложки  $T_s = 120^\circ\text{C}$  [3]. Однако с увеличением латерального размера островков (выше  $\sim 5\text{ nm}$ ) происходила трансформация решетки ГПУ в решетку ГЦК по мартенситному механизму. Формирование остров-

ков Ni с неравновесной решеткой ГПУ в данном случае объясняется явлением псевдоморфизма, когда на начальных стадиях роста кристаллическая решетка пленки „подстраивается“ к кристаллической решетке подложки.

Получение наночастиц Ni с неравновесной решеткой ГПУ посредством золь-гель процесса описано в [4]. Золь (раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) путем термообработки переводили в гель. Последний использовали в качестве прекурсора для синтеза наночастиц Ni термообработкой в атмосфере аргона. В зависимости от температуры термообработки получали порошки, состоящие из наночастиц никеля со структурой только ГПУ, только ГЦК, а также из смеси частиц обоих типов. Сплошные пленки Ni с решетками как ГПУ ( $\alpha$ -Ni), так и ГЦК ( $\beta$ -Ni), полученные методом импульсного плазменного испарения, были рассмотрены в [5,6].

Специфика метода импульсного лазерного осаждения (ИЛО) состоит в дискретности поступления на подложку эшелонированного потока лазерной эрозионной плазмы, содержащего электронную, ионную и нейтральную компоненты. Образование и рост на подложке кластеров вещества происходит в неравновесных условиях, предопределяющих в дальнейшем возможность формирования метастабильных структурных состояний. Этим методом также были получены сплошные пленки Ni с метастабильной структурой ГПУ [7–9]. Установлены ориентационные соотношения между кристаллическими решетками в процессе фазового перехода ГПУ–ГЦК в пленках при отжиге, а также то, что ферромагнитными свойствами обладают только пленки, имеющие структуру ГЦК. Образование пленок со структурой ГПУ трактуется как фазовый размерный эффект, связанный с изменением свободной энергии системы пленка–подложка при возрастании относительной доли поверхности, связанном с уменьшением толщины пленки [9].

Цель данной работы состояла в изготовлении (методом ИЛО) и исследовании структуры и фазового состава пленок системы Ni–Pd, а также в изучении изменения магнитных характеристик этих пленок при отжиге.

В качестве мишеней, подлежащих распылению лазерным излучением, использовали вращающиеся диски, составленные из секторов высокочистых металлов Ni и Pd. Отношение  $C_m$  площади сканирования лазерного луча по поверхности палладия  $S_{\text{Pd}}$  к общей площади поверхности сканирования диска  $S_0$  ( $C_m = S_{\text{Pd}}/S_0$ ) составляло 0, 0.25, 0.5, 0.75

и 1. Это позволяло получать как одноэлементные пленки Ni ( $C_m = 0$ ) или Pd ( $C_m = 1$ ), так и сплавы Ni–Pd. Распыление мишени осуществляли в вакууме ( $10^{-5}$  Torr) импульсами наносекундной длительности излучения лазера на АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  в режиме модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов составляли  $1.06 \mu\text{m}$  и 25 Hz соответственно. Пароплазменный поток конденсировали на подложках из монокристаллов KCl, расколотых по плоскостям спайности (001). Пленки отделяли в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследований.

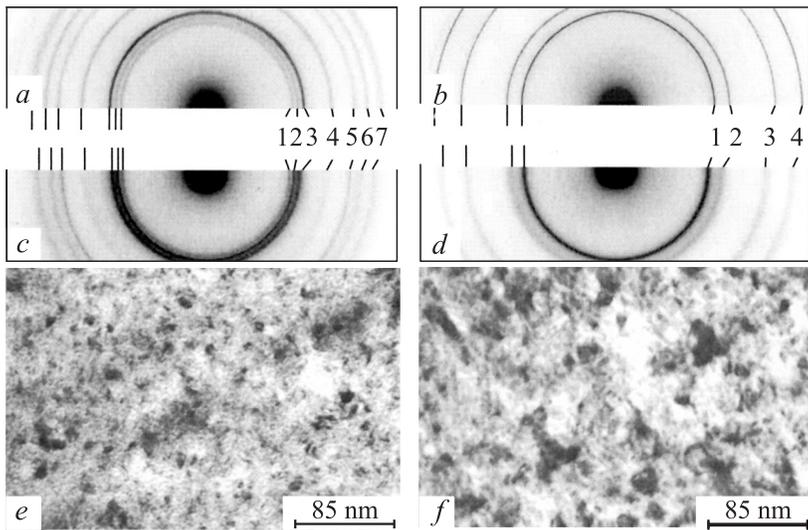
Фазовые превращения в пленках инициировали постконденсационным отжигом образцов в вакууме без отделения пленки от подложки. Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ПЭВ-100-01 и ЭМ-100Л.

В результате осаждения лазерной эрозионной плазмы Pd на поверхность (001) KCl при температуре подложки  $T_s = 20^\circ\text{C}$  происходил рост пленок с преимущественной ориентацией, параллельной ориентации подложки. При распылении мишени Ni при  $T_s = 20^\circ\text{C}$  формировались аморфные пленки. В интервале  $T_s$  от 80 до  $390^\circ\text{C}$  формировались пленки  $\alpha$ -Ni с метастабильной решеткой ГПУ. Дальнейшее повышение температуры подложки инициировало формирование фазы  $\beta$ -Ni со структурой ГЦК.

Электронограмма пленки никеля, осажденного при  $T_s = 80^\circ\text{C}$ , приведена на рис. 1, *a*. Результат ее расшифровки сведен в табл. 1 и свидетельствует о формировании фазы  $\alpha$ -Ni с метастабильной кристаллической решеткой ГПУ. Ее параметры:  $a = 0.264 \pm 0.001 \text{ nm}$ ,  $c = 0.434 \pm 0.001 \text{ nm}$  и  $\gamma = 1.64 \pm 0.01$ . Эти значения близки к данным [10] рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni со структурой ГПУ ( $a = 0.2665 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4300 \text{ nm}$ ).

Установлено, что в результате отжига (длительностью  $\tau_0 = 3 \text{ h}$  при температуре  $T_0 = 430^\circ\text{C}$ ) кристаллическая решетка пленки Ni трансформируется. Она приобретает структуру ГЦК (рис. 1, *b*) с параметром  $a_0 = 0.352 \pm 0.001 \text{ nm}$  (табл. 1).

При распылении составных мишеней в зависимости от соотношения Ni и Pd на подложке (001)KCl при  $T_s = 20^\circ\text{C}$  образовывались следующие структуры: аморфная при  $C_m = 0.25$  и  $0.75$ , а также полукристаллическая ГПУ при  $C_m = 0.5$ . Во всех случаях после отжига имел место фазовый переход в структуру ГЦК. На рис. 1, *c* приведена



**Рис. 1.** Структура пленок, полученных импульсным лазерным распылением мишеней. *a* — электронограмма пленки Ni, осажденной при  $T_s = 80^\circ\text{C}$ ; *b* — то же после отжига пленки; *c, e* — электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки, полученной распылением составной мишени 0.5Ni–0.5Pd ( $T_s = 20^\circ\text{C}$ ); *d, f* — то же после отжига пленки. Контраст на электронограммах инвертирован.

электронограмма пленки, полученной распылением составной мишени Ni–Pd ( $C_m = 0.5$ ). Осаждение проводили при  $T_s = 20^\circ\text{C}$ . Результат расшифровки электронограммы сведен в табл. 1 и свидетельствует о формировании сплава NiPd с метастабильной кристаллической решеткой ГПУ. Ее параметры:  $a = 0.274 \pm 0.001 \text{ nm}$ ,  $c = 0.450 \pm 0.001 \text{ nm}$  и  $\gamma = 1.64 \pm 0.01$ . Установлено, что в результате отжига кристаллическая решетка сплава NiPd трансформируется. Она приобретает структуру ГЦК (рис. 1, *d*) с параметром  $a_0 = 0.373 \pm 0.001 \text{ nm}$  (табл. 1).

Результаты электронографических измерений периода элементарной ячейки  $a_0$  отожженных пленок со структурой ГЦК, полученных лазерным распылением составных мишеней, сведены в табл. 2. В предположении, что  $C_m$  совпадает с молярной концентрацией Pd в пленке, имеет место удовлетворительное согласие наших данных (строка 2) с литературными данными (строка 3) для NiPd сплавов в массивном

**Таблица 1.** Значения межплоскостных расстояний  $d$  в тонкопленочных лазерных конденсатах Ni–Pb

Номер линии	Ni				0.5Ni–0.5Pd			
	До отжига (структура ГПУ) $a = 0.264$ nm; $c = 0.434$ nm		После отжига (структура ГЦК) $a_0 = 0.352$ nm		До отжига (структура ГПУ) $a = 0.274$ nm; $c = 0.450$ nm		После отжига (структура ГЦК) $a_0 = 0.373$ nm	
	$d$ , nm	hkl	$d$ , nm	hkl	$d$ , nm	hkl	$d$ , nm	hkl
1	0.229	010	0.204	111	0.238	010	0.215	111
2	0.217	002	0.176	200	0.225	002	0.187	200
3	0.203	011	0.124	220	0.208	011	0.131	220
4	0.157	012	0.106	311	0.163	012	0.113	311
5	0.132	110			0.137	110		
6	0.122	103			0.117	103		
7	0.114	200,112			0.110	200,112		

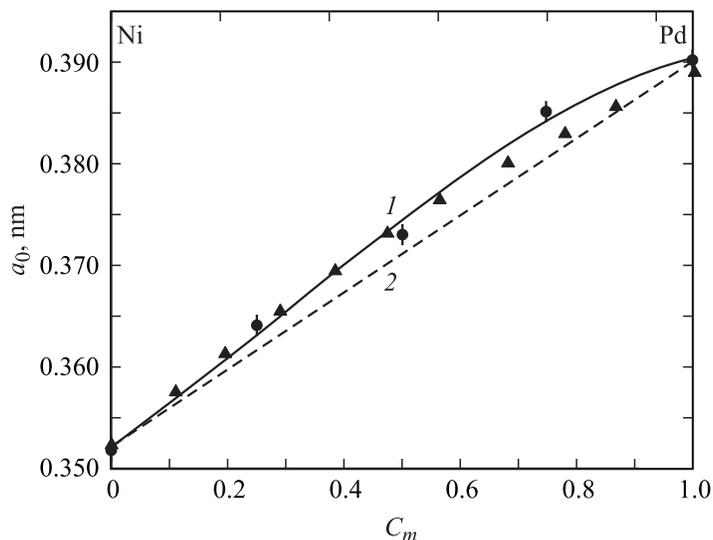
**Таблица 2.** Зависимость периода элементарной ячейки  $a_0$  сплава Ni–Pd от состава распыляемой мишени

Состав мишени ( $C_m$ )	Ni ( $C_m = 0$ )	0.75Ni–0.25Pd ( $C_m = 0.25$ )	0.5Ni–0.5Pd ( $C_m = 0.5$ )	0.25Ni–0.75Pd ( $C_m = 0.75$ )	Pd ( $C_m = 1$ )
$a_0$ , nm	0.352	0.364	0.373	0.385	0.390
$a_0$ , nm [2]	0.3524	0.3639	0.3739	0.3822	0.3890

состоянии [2]. На рис. 2 представлена зависимость константы твердого раствора промежуточного состава  $a_0$  от  $C_m$ . Кривая 1 есть результат аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов с помощью полинома третьей степени. Согласно закону Vegarda [11], в простейшем случае  $a_0$  линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рисунке приведена пунктирная прямая 2, построенная согласно соотношению:

$$a_0 = a_0(\text{Ni})(1 - C_m) + a_0(\text{Pd})C_m, \quad (1)$$

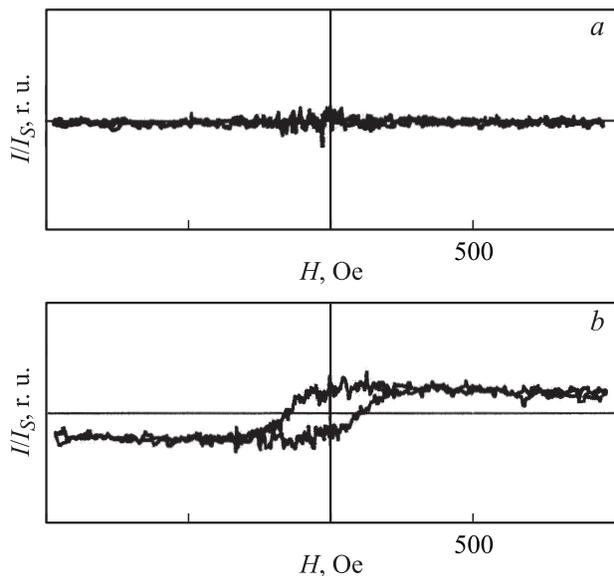
где  $a_0(\text{Ni})$  и  $a_0(\text{Pd})$  есть константы решеток чистых компонент Ni и Pd соответственно. Сопоставление линий 1 и 2 указывает на положитель-



**Рис. 2.** Зависимость константы решетки  $a_0$  твердого раствора Ni–Pd от состава распыляемой мишени  $C_m$ . ● — данные электронографических измерений; кривая 1 — результат аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов; прямая 2 — построение согласно закону Вегарда; ▲ — данные для системы Ni–Pd в массивном состоянии согласно [2].

ное отклонение от закона Вегарда, поскольку кривая 1 измеренных значений констант решеток проходит выше линии 2. Аналогичная ситуация имеет место и для никель-палладиевых сплавов в массивном состоянии. Следует заметить, что положительное отклонение от закона Вегарда характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса, что и имеет место в случае системы Ni–Pd [12].

Магнитные характеристики пленок непосредственно после осаждения и после отжига исследовали с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра (чувствительность к магнитному моменту  $\sim 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ). Петли гистерезиса пленок измеряли при комнатной температуре на образцах в форме квадрата площадью  $\sim 1 \text{ cm}^2$  в полях до 1000 Oe, приложенных в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Магнитный момент пленок определяли путем сравнения сигналов эталонного и исследуемого образцов.



**Рис. 3.** Кривые намагничивания пленки Ni–Pd, осажденной при  $T_s = 20^\circ\text{C}$  методом ИЛО: *a* — исходное состояние пленки со структурой ГПУ, *b* — то же после отжига пленки (структура ГЦК).

Измерения показали, что пленки Ni и сплава Ni–Pd с метастабильной структурой ГПУ при намагничивании в магнитных полях до 1000 Oe не проявляют магнитный момент, превышающий порог чувствительности магнитометра (рис. 3, *a*). Порог чувствительности магнитометра (при указанных выше геометрических параметрах образцов) соответствует намагниченности менее 1–5 Gs.

После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ→ГЦК, магнитное состояние пленок Ni–Pd (для которых  $C_m = 0–0.5$ ) резко изменяется: магнитный момент значительно увеличивается, а при перемагничивании наблюдается гистерезис (рис. 3, *b*). Анизотропия в плоскости слоя отсутствует. Для Ni коэрцитивная сила  $H_C \approx 110$  Oe, поле насыщения  $H_s \approx 420$  Oe. Аналогичные данные для пленки Ni–Pd (рис. 3, *b*)  $H_C \approx 120$  Oe,  $H_s \approx 460$  Oe. Подобное изменение магнитного момента пленок Ni в результате отжига, сопровождавшегося изменением структуры от ГПУ к ГЦК, наблюдали в [7]. Пленки с

высокой концентрацией Pd, для которых  $C_m = 0.75-1$ , не обнаруживали магнитного момента ни до, ни после отжига.

Таким образом, в работе показано, что формирование метастабильной кристаллической решетки ГПУ при импульсном лазерном осаждении возможно не только в пленках Ni, но и в пленках сплавов Ni–Pd при использовании попеременного распыления составляющих Ni и Pd комбинированной мишени. В результате отжига пленки Ni и сплава Ni–Pd приобретают равновесную структуру ГЦК. При этом имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки твердого раствора  $a_0$  от концентрации Pd. Пленки Ni и Ni–Pd сплавов со структурой ГПУ характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига структурное превращение ГПУ→ГЦК сопровождается переходом пленок в ферромагнитное состояние, причем при перемагничивании наблюдается гистерезис.

## Список литературы

- [1] *Meijer J.G., van Wieringen N.* et al. // *Medical Phys.* 1995. V. 22. P. 101–104.
- [2] *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1986. 598 с.
- [3] *Tian W., Sun H.P., Pan X.Q.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 13915-1–13915-3.
- [4] *Gong J., Wang L.L., Liu Y.* et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* 2008. V. 457. P. 6–9.
- [5] *Жарков С.М., Жигалов В.С., Фролов Г.И.* // *ФММ.* 1996. Т. 81. В. 3. С. 170–173.
- [6] *Жигалов В.С., Фролов Г.И., Мягков В.Г.* и др. // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. В. 9. С. 136–138.
- [7] *Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A.* // *Functional Materials.* 2009. V. 16. N 2. P. 161–169.
- [8] *Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г.* и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2009. № 10. С. 54–58.
- [9] *Багмут А.Г., Косевич В.М., Шипкова И.Г.* и др. // *Физическая инженерия поверхности.* 2009. Т. 7. № 1–2. С. 5–13.
- [10] *Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 3. P. 1187–1191.
- [11] *Vegard L.* // *Zeitschrift für Physik.* 1921. V. 5. N 1. P. 17–26.
- [12] *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960. 357 с.