

УДК 539.548

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ Ni И Pd

© 2011 г. А. Г. Багмут, И. Г. Шипкова, В. А. Жучков

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 30.04.2010 г.

Проведено электронно-микроскопическое исследование пленок Pd, Ni и никель-палладиевого сплава, полученных импульсным лазерным распылением одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней. Показано, что в случае попеременного осаждения Ni и Pd формируются поликристаллические пленки, имеющие метастабильную гексагональную кристаллическую решетку (ГПУ). Параметры решетки монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в пленке. В результате отжига пленки Ni и сплава Ni–Pd приобретают кубическую равновесную ГЦК-структуру. Имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки твердого раствора от концентрации Pd. В исходном состоянии пленки Ni и сплава Ni–Pd с ГПУ-структурой характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига происходит переход пленок в ферромагнитное состояние, а при перемагничивании наблюдается гистерезис.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] исследованы закономерности фазообразования и структурные превращения в пленках, полученных лазерным распылением Ni в вакууме и в атмосфере кислорода. Было показано, что в пленках могут формироваться различные структурно-фазовые состояния лазерных конденсатов: аморфные пленки Ni, пленки α -Ni с метастабильной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, пленки β -Ni со стабильной гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой и пленки NiO с ГЦК-структурой. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние (с ГЦК-решеткой) при отжиге пленок Ni сопровождается относительным увеличением плотности вещества на 7.5%. Фазовый переход в пленках Ni из структурного состояния с ГПУ-решеткой в структурное состояние с решеткой ГЦК сопровождается относительным увеличением плотности вещества на 18.5% и почти десятикратным увеличением среднего размера зерен. Кроме того, в результате отжига пленки приобретают магнитный момент, а при перемагничивании наблюдается гистерезис [2].

В последнее время резко возрос интерес к пленкам и наночастицам Ni, а также сплава никеля с палладием. Это обусловлено их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Кроме того, сплавы Ni с Pd перспективны при их использовании в медицинских целях в качестве материалов для саморегулируемой гипертермии [3].

В массивном состоянии Ni и Pd имеют кристаллическую ГЦК-решетку. Система Ni–Pd характеризуется полной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. Твердые

растворы на основе Ni и Pd в массивном состоянии обладают ГЦК-структурой [4].

В данной работе получены пленки разного состава посредством импульсного лазерного распыления одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней Ni и Pd, проведено электронно-микроскопическое исследование влияния соотношения между Ni и Pd на поверхности распыляемой мишени и температуры подложки $T_{\text{п}}$ на структуру и фазовый состав пленок, изучен характер структурно-фазовых превращений и изменений магнитных характеристик пленок при отжиге.

МЕТОДИКА

Для получения пленок использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) пароплазменного потока на подложку [5]. Подложками служили монокристаллы KCl, расколотые по плоскостям спайности {001}, температура подложки составляла 440–445 К. В качестве мишеней, подлежащих распылению, использовали вращающиеся диски, составленные из секторов высококачественных металлов Ni и Pd. Такая методика позволяла попеременно осажать на подложке пароплазменные потоки никеля и палладия. Отношение площади сканирования лазерного луча по поверхности палладия S_{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 1.0. 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} Торр) импульсами наносекундной длительности излучения лазера АИГ:Nd³⁺ в режиме

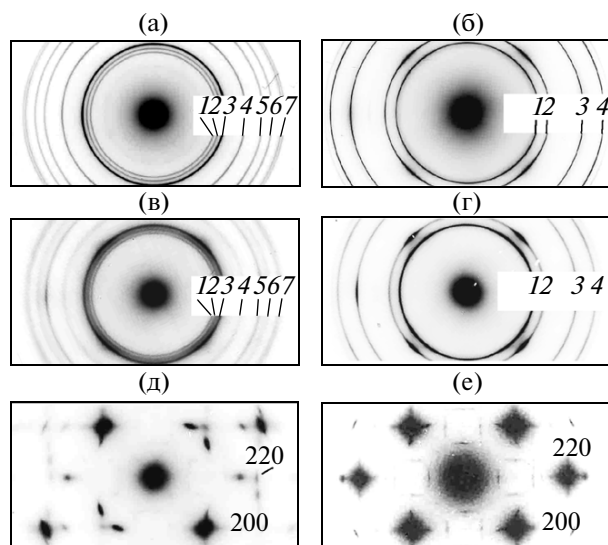


Рис. 1. Электронограммы пленок, осажденных импульсным лазерным испарением: а – распыление мишени Ni; б – то же после отжига пленки; в – распыление биметаллической мишени 0.5Ni–0.5Pd; г – то же после отжига пленки; д – распыление мишени Pd; е – то же после отжига пленки. Контраст на электронограммах инвертирован.

модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов составляли 1.06 мкм и 25 Гц соответственно.

Фазовые превращения инициировали отжигом образцов в вакууме без отделения пленки от подложки. Температура отжига $T_{отж}$ составляла 710–720 К, длительность отжига $\tau_{отж} = 3$ ч. Пленки толщиной 28–30 нм отделяли от подложки в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для структурных исследований методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ПЭМ-100-01 и ЭМ-100Л.

Магнитные характеристики пленок Ni непосредственно после осаждения и после отжига исследовали с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра. Петли гистерезиса пленок измеряли при комнатной температуре на образцах в форме квадрата площадью ~ 1 см² в полях до 1000 Э, приложенных в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Среднюю намагниченность насыщения определяли путем сравнения сигналов эталонного и исследуемого образцов с заданными площадью и толщиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура пленок после осаждения и отжига. На рис. 1а приведена электронограмма поликристаллической пленки, полученной в результате распыления мишени чистого Ni ($C_M = 0$) и осаждения па-

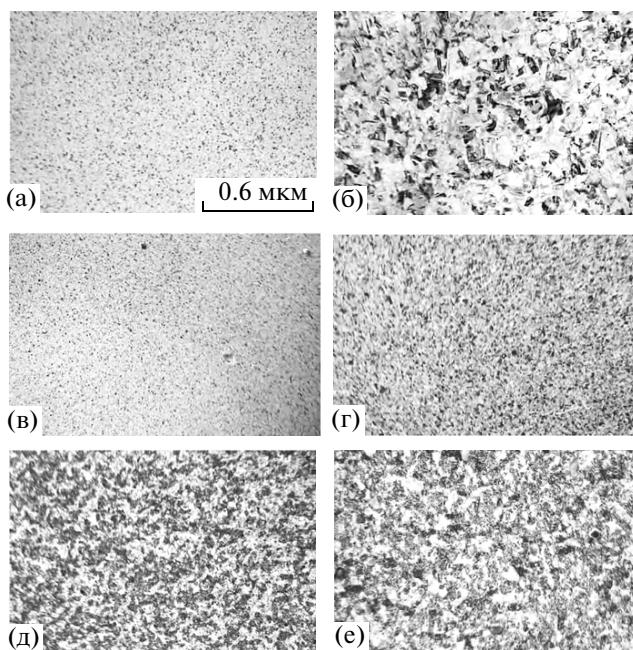


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок, осажденных импульсным лазерным испарением: а – распыление мишени Ni; б – то же после отжига пленки; в – распыление биметаллической мишени 0.5Ni–0.5Pd; г – то же после отжига пленки; д – распыление мишени Pd; е – то же после отжига пленки.

роплазменного потока на подложку при $T_{п} = 440$ К. На рис. 2а показано электронно-микроскопическое изображение этой пленки. Результат расшифровки электронограммы сведен в табл. 1 и свидетельствует о формировании фазы α -Ni с метастабильной ГПУ-решеткой. Ее параметры: $a = 0.265 \pm 0.001$ нм, $c = 0.432 \pm 0.001$ нм и $\gamma = 1.63 \pm 0.01$. Эти значения близки к данным [6] рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni ($a = 0.2665$ нм, $c = 0.4300$ нм). В результате отжига ($\tau_{отж} = 3$ ч, $T_{отж} = 710$ К) кристаллическая решетка пленки Ni трансформируется: она приобретает ГЦК-структуру (рис. 1б, 2б) с параметром $a_0 = 0.352 \pm 0.001$ нм (табл. 1).

При распылении составных мишеней из Ni и Pd, для которых $C_M = 0.25, 0.5$ и 0.75 , образовывались поликристаллические пленки сплава с ГПУ-структурой. На рис. 1в приведена электронограмма пленки, полученной в результате распыления составной мишени Ni–Pd ($C_M = 0.5$). Ее электронно-микроскопическое изображение показано на рис. 2в. Результат расшифровки электронограммы на рис. 1в представлен в табл. 1. Как следует из таблицы, имеет место образование пленки никель-палладиевого сплава с метастабильной ГПУ-решеткой. Ее параметры: $a = 0.273 \pm 0.001$ нм, $c = 0.451 \pm 0.001$ нм и $\gamma = 1.65 \pm 0.01$. В результате отжига структура пленки сплава трансформируется в кубическую (рис. 1г, 2г) с параметром $a_0 = 0.374 \pm 0.001$ нм (табл. 1).

Таблица 1. Результаты электронографического анализа пленок, полученных методом импульсного лазерного осаждения Ni и Pd

Номер линии	Ni ($C_M = 0$)				0.5Ni–0.5Pd ($C_M = 0.5$)			
	До отжига $a = 0.265$ нм $c = 0.432$ нм		После отжига $a_0 = 0.352$ нм		До отжига $a = 0.273$ нм $c = 0.451$ нм		После отжига $a_0 = 0.374$ нм	
	d , нм	hkl	d , нм	hkl	d , нм	hkl	d , нм	hkl
1	0.230	010	0.204	(111)	0.236	010	0.216	(111)
2	0.216	002	0.176	(200)	0.225	002	0.187	(200)
3	0.202	011	0.124	(220)	0.207	011	0.132	(220)
4	0.157	012	0.106	(311)	0.162	012	0.113	(311)
5	0.133	110			0.137	110		
6	0.122	103			0.117	103		
7	0.114	200, 112			0.110	200, 112		

Примечание: d – межплоскостное расстояние; a , c – параметры элементарной ячейки ГПУ-решетки; a_0 – параметр элементарной ячейки ГЦК-решетки.

Импульсное лазерное осаждение Pd на поверхность (001) KCl приводит к формированию текстурованной пленки (рис. 1д и 2д). Последующий отжиг пленки на подложке инициирует формирование эпитаксиальной структуры в параллельной относительно подложки ориентации. Электронограмма и электронно-микроскопическое изображение такой пленки приведены на рис. 1е и 2е соответственно.

Результаты расшифровки электронограмм от пленок, полученных распылением мишеней, для которых $C_M = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1 , приведены в табл. 2. Параметры гексагональной решетки монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в пленке (т.е. с ростом C_M от 0 до 0.75). Графически это представлено на рис. 3. Прямая 1, построенная по данным табл. 1 и 2 методом наименьших квадратов, является линией регрессии параметра ГПУ-ячейки c на C_M . Коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между C_M и c , в данном случае близок к единице. В то же время параметр γ , равный отношению c к a , близок к идеальному значению для плотноупакованной структуры $(8/3)^{1/2}$.

Согласно данным табл. 2, во всех случаях после отжига пленка приобретает ГЦК-структуру. Если предположить, что значение C_M совпадает с молярной концентрацией Pd в пленке, имеет место удовлетворительное согласие наших данных (столбец 2) с литературными (столбец 3) для сплавов Ni–Pd в массивном состоянии [4]. На рис. 3 представлена зависимость константы твердого раствора промежуточного состава a_0 от C_M . Кривая 2 есть результат аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов с помощью полинома тре-

тъем степени. Согласно правилу Вегарда [7], в простейшем случае a_0 линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рис. 3 приведена пунктирная прямая 3, построенная по соотношению

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

Здесь $a_0(\text{Ni})$ и $a_0(\text{Pd})$ есть константы решеток чистых компонентов Ni и Pd. Сопоставление линий 1

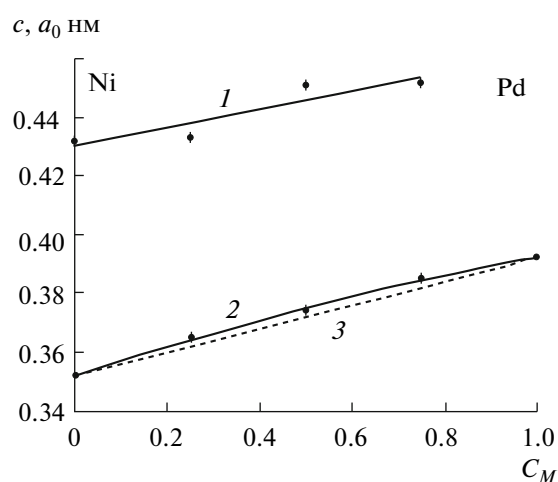


Рис. 3. Зависимость постоянных решетки твердого раствора Ni–Pd от состава распыляемой мишени C_M : 1 – зависимость параметра c ГПУ-ячейки от содержания Pd в распыляемой мишени; 2 – зависимость параметра a_0 ГЦК-решетки твердого раствора Ni–Pd от состава распыляемой мишени C_M ; 3 – построение согласно правилу Вегарда с использованием соотношения (1).

Таблица 2. Структурное состояние пленок при различных соотношениях Ni и Pd в распыляемой мишени

Структурное состояние C_M (Состав мишени)	Пленка после конденсации	Пленка после отжига	Массивное состояние [4]
$C_M = 0$ (Ni)	ГПУ $a = 0.265$ нм $c = 0.432$ нм $\gamma = 1.63$	ГЦК $a_0 = 0.352$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3524$ нм
$C_M = 0.25$ (0.75Ni–0.25Pd)	ГПУ $a = 0.266$ нм $c = 0.433$ нм $\gamma = 1.63$	ГЦК $a_0 = 0.365$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3639$ нм
$C_M = 0.50$ (0.50Ni–0.50Pd)	ГПУ $a = 0.273$ нм $c = 0.451$ нм $\gamma = 1.65$	ГЦК $a_0 = 0.374$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3739$ нм
$C_M = 0.75$ (0.25Ni–0.75Pd)	ГПУ $a = 0.276$ нм $c = 0.452$ нм $\gamma = 1.64$	ГЦК $a_0 = 0.385$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3822$ нм
$C_M = 1.0$ (Pd)	ГЦК $a_0 = 0.398$ нм	ГЦК $a_0 = 0.392$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3890$ нм

и 2 указывает на положительное отклонение зависимости a_0 (C_M) от закона Вегарда: кривая 2 измеренных значений констант решеток проходит выше линии 3. Положительное отклонение от закона Вегарда характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса, что имеет место в случае системы Ni–Pd [4]. В то же время линейная зависимость параметра решетки твердого раствора c от C_M (прямая 1 на рис. 3) предполагает выполнение закона Вегарда в ограниченном интервале концентрации Pd, в котором пленка до отжига имеет кристаллическую ГПУ-решетку.

Магнитные характеристики пленок до и после отжига. Измерения магнитных характеристик показали, что пленки Ni и сплава Ni–Pd с метастабильной ГПУ-структурой при намагничивании в магнитных полях до 1000 Э не проявляют магнитный момент, превышающий порог чувствительности магнито-

метра (рис. 4а, в, д, ж). Порог чувствительности магнитометра (при указанных выше геометрических параметрах образцов) соответствует намагниченности менее 1–5 Гс.

После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ \rightarrow 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. 4б, г, е). Анизотропия в плоскости слоя отсутствует. Для Ni (рис. 1б) коэрцитивная сила $H_c \approx 120$ Э, поле насыщения $H_s \approx 250$ Э. Аналогичные данные для пленок 0.75Ni–0.25Pd (рис. 4г): $H_c \approx 130$ Э, $H_s \approx 500$ Э. Для пленок 0.5Ni–0.5Pd (рис. 4е) $H_c \approx 210$ Э, $H_s \approx 500$ Э. Подобное изменение магнитного момента пленок Ni в результате отжига, сопровождавшегося изменением структуры от ГПУ к ГЦК, наблюдали в [2, 8]. Пленки с высокой концентрацией

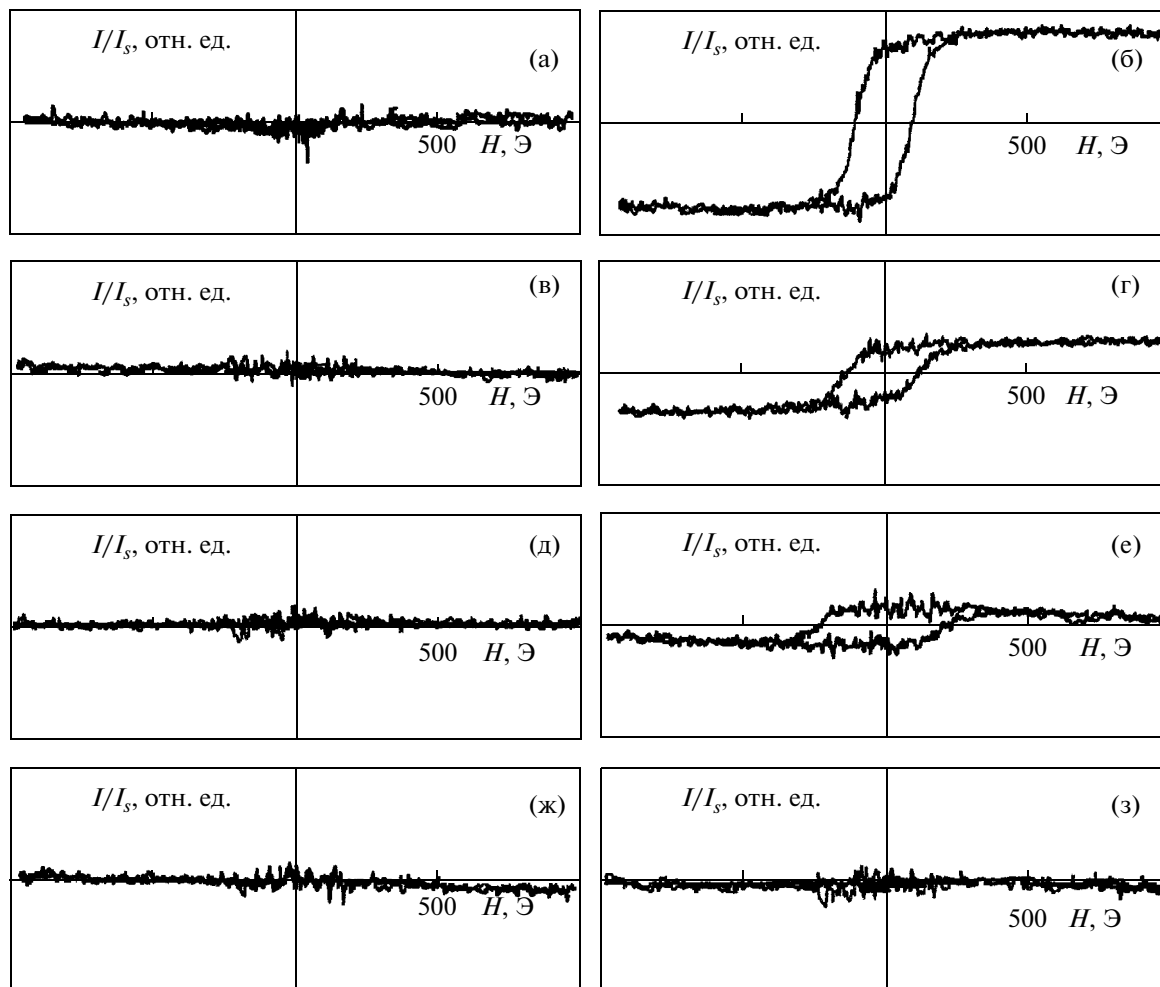


Рис. 4. Кривые намагничивания пленок, полученных методом импульсного лазерного распыления металлических мишеней: а – мишень Ni; б – то же после отжига пленки; в – биметаллическая мишень 0.75Ni–0.25Pd; г – то же после отжига пленки; д – мишень 0.5Ni–0.5Pd; е – то же после отжига пленки; ж – мишень 0.25Ni–0.75Pd; з – то же после отжига пленки.

Pd, для которых $C_M = 0.75$ и выше, не обнаруживали магнитного момента ни до, ни после отжига (рис. 4з).

ВЫВОДЫ

Методом импульсного лазерного распыления одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней получены и исследованы пленки Pd, Ni и сплава Ni–Pd. Осаждение пароплазменного потока Ni при 440–445 К приводит к формированию поликристаллических пленок с метастабильной ГПУ-структурой, а Pd – к формированию текстурированных пленок со структурой ГЦК. В случае попеременного осаждения Ni и Pd формируются поликристаллические пленки сплава Ni–Pd, также имеющие гексагональную кристаллическую решетку, параметры которой a и c монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в пленке. В ре-

зультате отжига пленки Ni и сплава Ni–Pd приобретают равновесную ГЦК-структуру. При этом имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки твердого раствора от концентрации Pd, что характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса. В исходном состоянии пленки Ni и сплава Ni–Pd с ГПУ-структурой характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига происходит переход пленок в ферромагнитное состояние, а при перемагничивании наблюдается гистерезис.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г., Олейник Е.Е. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2009. № 10. С. 54.
2. Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A. // Functional Materials. 2009. V. 16. № 2. P. 161.

3. *Meijer J.G., van Wieringen N., Koedooder C. et al.* // *Medical Phys.* 1995. V. 22. P. 101.
4. *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1986. 598 с.
5. *Багмут А.Г.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2008. № 6. С. 65.
6. *Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 3. P. 1187.
7. *Бокуй Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960. 357 с.
8. *Багмут А.Г., Косевич В.М., Шипкова И.Г. и др.* // *Физическая инженерия поверхности.* 2009. Т. 7. № 1–2. С. 5.

Formation, Structure and Magnetic Changes at Annealing of Films Deposited by Laser Sputtering of Ni and Pd

A. G. Bagmut, I. G. Shipkova, V. A. Zhuchkov

The electron microscopy investigations of Pd, Ni and nickel–palladium alloy films were carried out. The films were produced by laser sputtering of one- and two-element metal targets. It was shown that in the case of alternate deposition of nickel and palladium the polycrystalline films with metastable hcp lattice were formed. The parameters of hcp lattice increase monotonically when the content of palladium rises. As a result of annealing, the Ni and the Ni–Pd alloy films acquire equilibrium fcc structure. The positive deviation from Vegard's law takes place for dependence of solid solution lattice parameter on Pd content. As-prepared Ni and Ni–Pd alloy films with hcp structure are characterized by lack of magnetic moment. The transition into ferromagnetic state occurs after annealing, and hysteresis is observed at magnetization reversal.