

## НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПЛЕНКИ, ОСАЖДЕННЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ МИШЕНЕЙ Ni-Au

А.Г. Багмут, И.А. Багмут, В.А. Жучков, Г.П. Николайчук, А.Н. Красников

*Национальный технический университет "ХПИ" МОН Украины (Харьков)*

*Украина*

Поступила в редакцию 03.03.2010

Представлены результаты электронно-микроскопических и электронографических исследований пленок Ni, Au и сплава Ni-Au, полученных импульсным лазерным распылением одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней. В результате распыления одноэлементной мишени Ni и комбинированной мишени 0,75Ni-0,25Au на подложках формируются пленки с метастабильной ГПУ структурой. Распыление комбинированной мишени 0,5Ni-0,5Au, также как и мишени из чистого золота, приводит к формированию пленок со стабильной ГЦК структурой.

**Ключевые слова:** электронная микроскопия, пленки сплава Ni-Au, импульсное лазерное распыление, двухэлементная мишень, метастабильная структура, электронография, фазовое превращение, отжиг, подложка, размер зерен, распределение.

Наведені результати електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень плівок Ni, Au та сплавів Ni-Au, одержаних імпульсним лазерним розпилюванням одноелементних і двоелементних металевих мішеней. В результаті розпилювання одноелементної мішени Ni та комбінованої мішени 0,75Ni-0,25Au на підкладках формуються плівки з метастабільною ГЩП структурою. Розпилювання комбінованої мішени 0,5Ni-0,5Au, також як і мішени з чистого золота, призводить до формування плівок зі стабільною ГЦК структурою.

**Ключові слова:** електронна мікроскопія, плівки сплаву Ni-Au, імпульсне лазерне розпилювання, двоелементні мішені, метастабільна структура, електронографія, фазове перетворення, відпал, підкладинка, розмір зерен, розподіл.

The results of electron microscopic and electron diffraction investigation of Ni, Au and Ni-Au alloy films, which was prepared by pulse laser sputtering of the single-element and of the two-element metal targets, are presented. As a result of sputtering of single-element target of Ni and of the combined target of 0.75Ni-0.25Au on the substrates was formed films with metastable HCP structure. Sputtering of the combined targets of 0.5Ni-0.5Au, as well as a sputtering of targets of pure gold, results in formation of films with stable FCC structure.

**Keywords:** electron microscopy, films of Ni-Au alloy, pulse laser sputtering, two-element target, metastable structure, electron-diffraction, phase transition, annealing, substrate, grain size, distribution.

### ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии исследованы закономерности фазообразования и структурные превращения в пленках, осажденных импульсным лазерным распылением Ni в вакууме, а также в атмосфере кислорода. Установлено, что в зависимости от давления кислорода в испарительной камере P(O<sub>2</sub>) и от температуры подложки T<sub>с</sub> в пленках формируются следующие структурные и фазовые состояния. Аморфные пленки Ni (фаза ам-Ni), пленки Ni с метастабильной гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решеткой (фаза α-Ni), пленки Ni со стабильной гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (фаза β-Ni), а также пленки оксида NiO

со структурой ГЦК. Согласно [3] фазовые переходы ам-Ni→β-Ni, а также α-Ni→β-Ni при отжиге пленок сопровождаются относительным увеличением плотности вещества на 7,5% и 18,5% соответственно. Также были определены ориентационные соотношения между фазами α-Ni и β-Ni и показано, что в результате полиморфного превращения происходит изменение магнитных характеристик. Пленки приобретают магнитный момент, а при перемагничивании имеет место гистерезис.

В [4] показано, что метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) позволяет получать не только пленки Ni с метастабильной ГПУ решеткой, но и пленки сплава Ni-Pd также с метастабильной кристаллической ре-

шеткой ГПУ. В этом случае авторы использовали попеременное распыление Ni и Pd составляющих комбинированной мишени. В результате отжига пленки Ni-Pd сплава, также как и пленки  $\alpha$ -Ni, приобретали равновесную структуру ГЦК. Было установлено положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки твердого раствора  $a_0$  от концентрации Pd, свойственное Ni-Pd сплавам в массивном состоянии.

При лазерном испарении Au на подложках KCl и NaCl в вакууме формируются ориентированные пленки со структурой ГЦК [5]. В массивном состоянии Ni и Au имеют кристаллическую структуру ГЦК с параметрами 0,3524 нм 0,4079 нм соответственно. Сплавы Ni-Au, также как и Ni-Pd, кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов, которые в массивном состоянии имеют структуру ГЦК [6]. Возможность существования тонкопленочного состояния сплава Ni-Au со структурой ГПУ, как в случае Ni и сплава Ni-Pd, в настоящее время не выяснена. Поэтому цель данной работы состояла в получении и исследовании структуры пленок сплавов, осажденных методом импульсного лазерного распыления комбинированных мишеней Ni-Au.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки осаждали в вакууме на подложках KCl в ориентации  $\langle 001 \rangle$ , размещенных на пути распространения пароплазменного потока. Поток формировали распылением мишени импульсами излучения оптического квантового генератора ЛТИ ПЧ-5, работавшего в режиме модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов лазерного излучения составляли 1,06 мкм и 25 Гц соответственно. Подробности метода изложены в [7]. В процессе осаждения давление газов остаточной атмосферы испарительной камеры и температура подложки  $T_s$  составляли  $10^{-5}$  мм рт.ст. и 440 – 650 К соответственно.

В качестве мишеней, подлежащих распылению лазерным излучением, использовали вращающиеся диски (рис. 1), составленные из секторов высокочистых металлов Ni и Au. Частота вращения мишени составляла 55 – 85 оборотов в секунду. Такая методика позво-

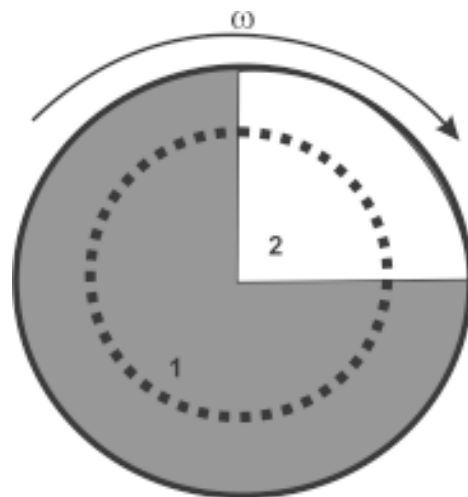


Рис. 1. Схема составной мишени 0,75Ni-0,25Au ( $C_M = 0,25$ ), предназначенной для лазерного распыления. 1 – сектор Ni. 2 – сектор Au. Пунктирная окружность – след воздействия лазерного луча на поверхность мишени. Направление вращения мишени указано стрелкой  $\omega$ .

ляло попеременно осаждать на подложке лазерную эрозионную плазму никеля и золота. Отношение  $C_M$  площади сканирования лазерного луча по поверхности золота  $S_{Au}$  к общей площади поверхности сканирования диска  $S_0$  ( $C_M = S_{Au}/S_0$ ) составляло 0; 0,25; 0,5; 0,75 и 1. Это позволяло получать как одноэлементные пленки Ni ( $C_M = 0$ ) или Au ( $C_M = 1$ ), так и Ni-Au сплавы.

Пленки толщиной 28 – 30 нм отделяли от подложки в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследований. Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ПЭМ-100-01 и ЭМ-100Л. Полученные микрофотографии использовали для определения статистических характеристик зернистости пленок.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведено электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной лазерным испарением Ni ( $C_M = 0$ ) при температуре подложки  $T_s = 440$  К. Пленка поликристаллическая, средний размер зерен  $\bar{D}$  составляет 16,6 нм. Снизу приведена экспериментальная электронограмма пленки, совмещенная с теоретической электронограммой для поликристалла со структурой

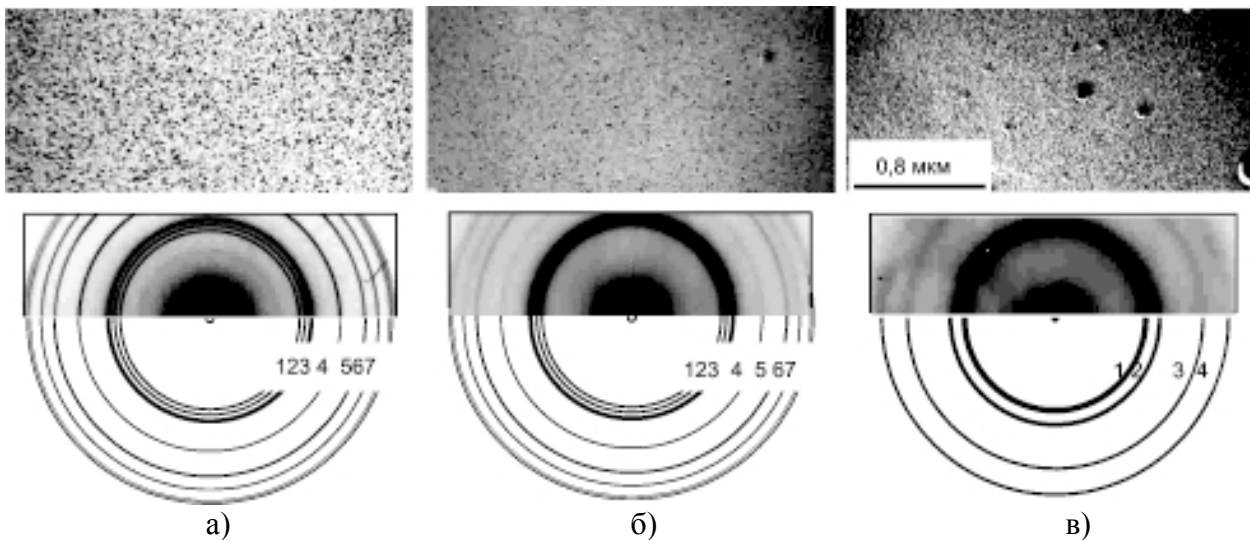


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения, электронограммы и схемы электронограмм пленок, осажденных при  $T_s = 440$  К импульсным лазерным испарением составных мишеней. а) – распыление мишени Ni ( $C_M = 0$ ); б) – распыление составной мишени 0,75Ni-0,25Au ( $C_M = 0,25$ ); в) – распыление составной мишени 0,5Ni-0,5Au ( $C_M = 0,5$ ). Контраст на электронограммах инвертирован.

ГПУ. С учетом того, что для структуры ГПУ отношение параметров элементарной ячейки

кристаллической решетки  $\gamma = \frac{c}{a} = \sqrt{8/3}$ , радиусы окружностей теоретической электронограммы удовлетворяют соотношению:

$$R = G \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{3}{8}l^2}. \quad (1)$$

В выражении (1)  $G$  – масштабный множитель, а  $h, k$  и  $l$  есть индексы Миллера кристаллических плоскостей. Известно, что для ГПУ структуры отражения, для которых

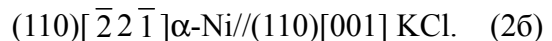
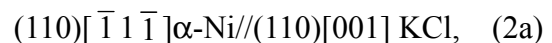
$\frac{4h + 2k + 3l}{3}$  есть число нечетное, являются

запрещенными. Поэтому окружности, диаметры которых удовлетворяют такому соотношению, на теоретической электронограмме не приведены.

Если экспериментальная электронограмма соответствует дифракции электронов на пленке со структурой ГПУ, то меняя масштабный множитель  $G$  можно добиться полного совпадения колец экспериментальной электронограммы с окружностями теоретической при их совмещении. Поскольку для экспериментальной электронограммы на рис. 2а это имеет место, то отражениям под номерами 1, 2, 3 и т. д. приписаны индексы  $h, k, l$  решетки ГПУ. Результат расшифровки этой

электронограммы сведен в табл. 1. По данным табл. 1 следует, что при лазерном испарении Ni на подложке KCl при  $T_s = 440$  К формируется метастабильная фаза  $\alpha$ -Ni с параметрами  $a = 0,265 \pm 0,001$  нм,  $c = 0,432 \pm 0,001$  нм и  $\gamma = 1,63 \pm 0,01$ . Эти значения близки к данным [8] рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni со структурой ГПУ ( $a = 0.2665$  нм,  $c = 0.4300$  нм).

Повышение  $T_s$  до 650 К (рис. 3а) инициирует укрупнение зерна до значения  $=30,3$  нм, а также развитие преимущественной ориентировки пленки относительно подложки с соблюдением ориентационных соотношений, аналогичных наблюдаемым в [7]:



Согласно табл. 1, пленка сохраняет ГПУ решетку с параметрами, близкими к вышеприведенным:  $a = 0,264 \pm 0,001$  нм,  $c = 0,4320$  и  $\gamma = 1,64 \pm 0,01$ .

При распылении составных мишеней из Ni и Au, для которых  $C_M = 0,25$  (т.е. 0,75Ni-0,25Au), на подложках при  $T_s = 440$  К образовывались поликристаллические пленки сплава никеля с золотом. Их кристаллическая решетка соответствовала структуре ГПУ. На рис. 2б приведены электронно-микроскопическое изображение, электронограмма и

Таблица 1

Результаты электронографического анализа пленок, осажденных методом импульсного лазерного распыления составных мишеней Ni и Au

Номер линии	Ni ( $C_M = 0$ )		0,75Ni-0,25Au ( $C_M = 0,25$ )				0,75Ni-0,25Au ( $C_M = 0,25$ )					
	$T_s = 440$ К		$T_s = 650$ К		$T_s = 440$ К		$T_s = 650$ К		$T_s = 440$ К		$T_s = 650$ К	
	Структура ГПУ $a = 0,265$ нм $c = 0,432$ нм $\gamma = 1,63$		Структура ГПУ $a = 0,264$ нм $c = 0,432$ нм $\gamma = 1,64$		Структура ГПУ $a = 0,266$ нм $c = 0,434$ нм $\gamma = 1,63$		Структура ГПУ $a = 0,269$ нм $c = 0,442$ нм $\gamma = 1,64$		Структура ГЦК $a_0 = 0,396$ нм		Структура ГЦК $a_0 = 0,395$ нм	
	$d$ , нм	( $hkl$ )	$d$ , нм	( $hkl$ )	$d$ , нм	( $hkl$ )	$d$ , нм	( $hkl$ )	$d$ , нм	( $hkl$ )	$d$ , нм	( $hkl$ )
1	0,230	010	0,229	(010)	0,230	010	0,233	(010)	0,227	111	0,227	(111)
2	0,216	002	0,216	(002)	0,217	002	0,221	(002)	0,201	200	0,200	(200)
3	0,202	011	0,201	(011)	0,204	011	0,206	(011)	0,140	220	0,139	(220)
4	0,157	012	0,156	(012)	0,159	012	0,160	(012)	0,119	311	–	–
5	0,133	110	0,132	(110)	0,133	110	0,134	(110)	–	–	–	–
6	0,122	103	0,121	(103)	0,123	103	0,124	(103)	–	–	–	–
7	0,114	200, 112	0,114	200, 112	0,113	200, 112	0,113	200, 112	–	–	–	–

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

теоретическая электронограмма пленки. Согласно рис. 2б пленка имеет поликристаллическую структуру с решеткой ГПУ. Средний размер зерен пленки  $\bar{D} = 11,9$  нм. Сравнение данных второго и шестого столбцов табл. 1 свидетельствует о том, что введение золота в никелевую пленку приводит к незначительному увеличению параметров гексагональной решетки ( $a = 0,266 \pm 0,001$  нм;  $c = 0,434 \pm 0,001$  нм) с сохранением прежнего значения  $\gamma = 1,63 \pm 0,01$ .

Повышение  $T_s$  до 650 К (рис. 3б) также инициирует увеличение  $\bar{D}$  до 21,6 нм и развитие преимущественной ориентировки

пленки сплава относительно подложки КС1 с соблюдением ориентации, определяемой соотношениями (2а) и (2б). Сопоставление рис. 2б и рис. 3б наглядно иллюстрирует увеличение резкости линий на электронограмме с увеличением  $T_s$ .

Гистограммы, отражающие распределение данных измерений  $D$  в пленках, осажденных лазерным распылением составной мишени 0,75Ni-0,25Au при  $T_s = 440$  К и  $T_s = 650$  К приведены на рис. 4а и 4б соответственно. По оси ординат отложена величина  $f$ , соответствующая плотности относи-

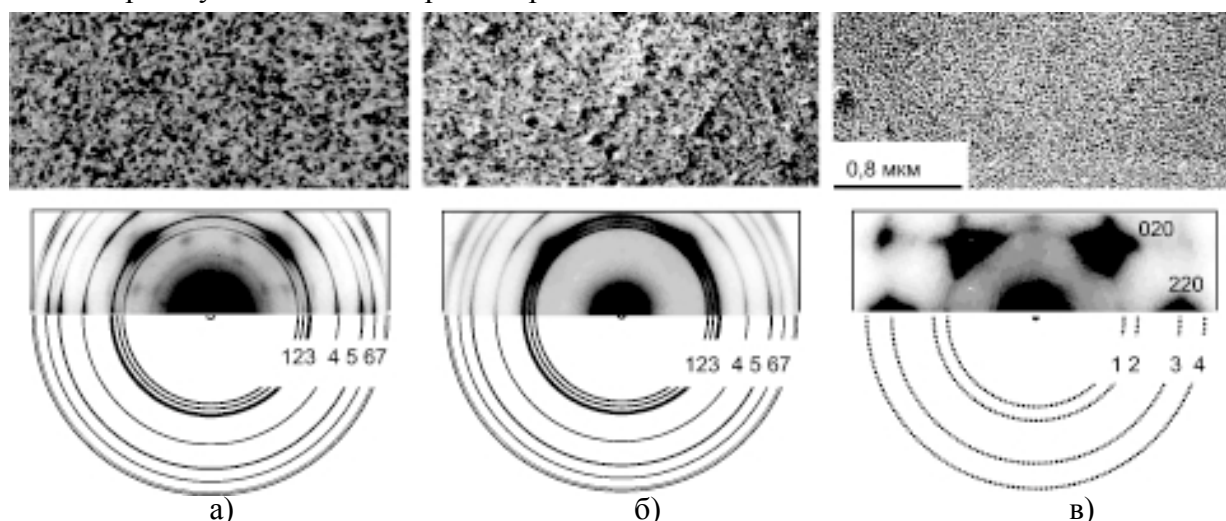


Рис. 3. Электроно-микроскопические изображения, электронограммы и схемы электронограмм пленок, осажденных при  $T_s = 650$  К импульсным лазерным испарением составных мишеней. а) – распыление мишени Ni ( $C_M = 0$ ); б) – распыление составной мишени 0,75Ni-0,25Au ( $C_M = 0,25$ ); в) – распыление составной мишени 0,5Ni-0,5Au ( $C_M = 0,5$ ).

тельной частоты значений  $D$ , определяемая как:

$$f = \frac{n_i}{N\Delta D}. \quad (3)$$

В выражении (3)  $n_i$  есть частота значений  $D$ , попавших в  $i$ -й интервал,  $\Delta D$  – ширина интервала,  $N$  – полное число измерений. Для сравнения на рис. 4а и 4б нанесена пунктирная кривая, соответствующая функции плотности вероятности нормального распределения  $f_n$ :

$$f_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(D-\bar{D})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

где  $\sigma$  есть стандартное отклонение  $D$  (определенное по рис. 2б  $\sigma = 3,2$  нм, а по рис. 3б –

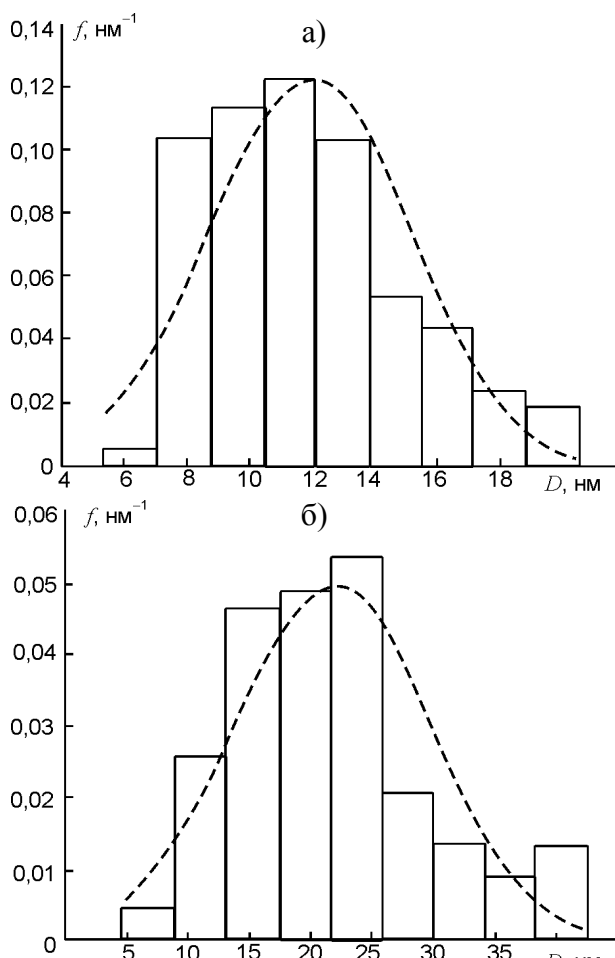


Рис. 4. Гистограммы распределения данных измерений размеров зерен в пленках, осажденных лазерным распылением составной мишени 0,75Ni-0,25Au. а) – температура подложки  $T_s = 440$  К; б) –  $T_s = 650$  К.  $D$  – размер зерен.  $f$  – плотность относительной частоты. Пунктирная кривая соответствует функции плотности вероятности нормального распределения размеров зерен  $D$ .

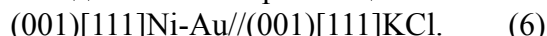
$\sigma = 8,0$  нм). Сопоставление расположения столбцов диаграммы с ходом кривой  $f_n$  свидетельствует о близости распределения размеров зерен в пленках к нормальному закону.

С увеличением  $C_M$  кристаллическая структура пленки переходит от ГПУ к ГЦК. На рис. 2в приведено электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной лазерным распылением составной мишени 0,5Ni-0,5Au ( $C_M = 0,5$ ) при  $T_s = 440$  К. Пленка поликристаллическая, средний размер зерен  $\bar{D}$  составляет 6,3 нм. Снизу приведена экспериментальная электронограмма пленки, совмещенная с теоретической электронограммой для поликристалла со структурой ГЦК. Радиусы окружностей теоретической электронограммы удовлетворяют соотношению:

$$R = G\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}. \quad (5)$$

Окружности теоретической электронограммы на рис. 2в и рис. 3в построены с учетом того факта, что для ГПУ структуры разрешенными являются отражения с одинаковой четностью. Поскольку на рис. 2в кольца экспериментальной электронограммы совпадают с окружностями теоретической электронограммы для структуры ГЦК, то отражениям 1, 2, 3 и т. д. приписаны индексы  $h, k, l$  решетки ГЦК. Результат расшифровки этой электронограммы сведен в табл. 1. По данным таблицы следует, что при лазерном испарении составной мишени 0,5Ni-0,5Au ( $C_M = 0,5$ ) на подложке KCl при  $T_s = 440$  К формируется пленка сплава Ni-Au со структурой ГЦК. Параметр кубической решетки сплава  $a_0 = 0,396 \pm 0,001$  нм.

Повышение  $T_s$  до 650 К (рис. 3в) инициирует укрупнение зерен пленки до значения 22,3 нм. На подложке формируется эпитаксиальная пленка в параллельной относительно подложки KCl ориентации:



Согласно табл. 1 параметр кубической решетки сплава  $a_0 = 0,395 \pm 0,001$  нм.

Рис. 5 позволяет провести сопоставление измеренных для пленок значений  $a_0$  с литературными данными [6]. Символы  $\bullet$  соответствуют значениям  $a_0$  для системы Ni-Au в

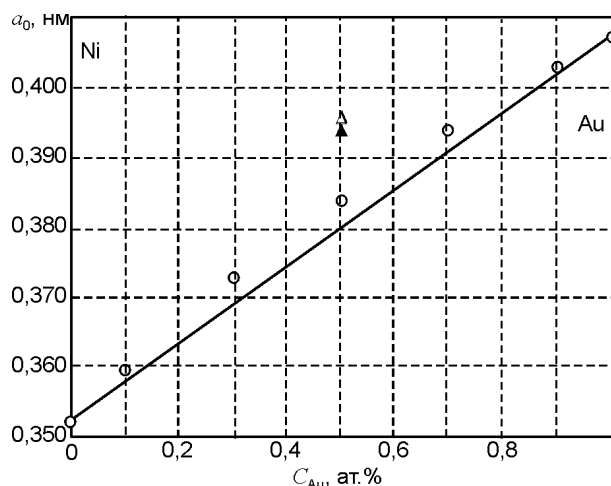


Рис. 5. Зависимость константы решетки  $a_0$  твердого раствора Ni-Au от концентрации золота  $C_{Au}$ . о – данные для системы Ni-Au в массивном состоянии согласно [6]. Прямая линия – построение согласно соотношению (5).  $\Delta$  – данные электронографических измерений для пленки, осажденной лазерным испарением составной мишени 0,5Ni-0,5Au ( $C_M = 0,5$ ) при температуре подложки  $T_s = 440$  К.  $\blacktriangle$  – тоже в случае осаждения при  $T_s = 650$  К.

массивном состоянии. Согласно правилу Вегарда [9] в простейшем случае  $a_0$  линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рис. 5 приведена прямая, построенная согласно соотношению:

$$a_0 = a_0(Ni) \cdot (1 - C_M) + a_0(Au) \cdot C_M \quad (7)$$

Сопоставление положения прямой линии и данных  $a_0$  для системы Ni-Au в массивном состоянии указывает на то, что имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости  $a_0$  от  $C_M$ . Прямая линия проходит ниже измеренных значений констант решеток  $a_0$ . Данные настоящей работы для пленки, осажденной лазерным испарением составной мишени 0,5Ni-0,5Au ( $C_M = 0,5$ ) при  $T_s = 440$  К на рис. 5 обозначены символом  $\Delta$ . Символ  $\blacktriangle$  на рис. 5 соответствует случаю осаждения при  $T_s = 650$  К. Их положение на графике рис. 5 находится в удовлетворительном согласии с литературными данными.

## ВЫВОДЫ

1. Формирование метастабильной кристаллической решетки ГПУ при импульсном лазерном осаждении возможно не только в пленках Ni, но и в пленках сплавов Ni-Au при использовании попеременного

распыления составляющих Ni и Au комбинированной мишени.

2. В результате распыления одноэлементной мишени Ni и комбинированной мишени 0,75Ni-0,25Au на подложках формируются пленки с метастабильной ГПУ структурой. На подложках при температуре  $T_s = 440$  К формируются поликристаллические пленки. При  $T_s = 650$  К формируются пленки с преимущественной ориентировкой, задаваемой соотношениями (2а) и (2б).
3. Распыление комбинированной мишени 0,5Ni-0,5Au, также как и мишени из чистого золота, приводит к формированию пленок со стабильной ГЦК структурой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A. Structure, phase states and change of magnetic properties at recrystallization of thin-film Ni laser condensates//Functional Materials. – 2009. – Vol.16, № 2. – P. 161-169.
2. Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. Структурные превращения и изменение магнитных свойств при отжиге тонкопленочных лазерных конденсатов Ni//Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 827-836.
3. Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г., Олейник Е.Е. Объемные изменения и фазовые трансформации в тонкопленочных лазерных конденсатах никеля при отжиге//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 10. – С. 54-58.
4. Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. Формирование пленок при импульсном лазерном распылении составных мишеней Ni-Pd//Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 8. – С. 52-59.
5. Bagmut A.G. Formation condition and crystallization features of amorphized laser condensates of gold//Functional Materials. – 1999. – Vol. 6, № 4. – P. 666-673.
6. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. – К.: Наукова Думка, 1986. – 598 с.
7. Багмут А.Г., Косевич В.М., Шипкова И.Г., Жучков В.А., Олейник Е.Е. Ориентационные соотношения и ферромагнетизм при трансформации кристаллической решетки лазерных конденсатов Ni//Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 5-13.

8. Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee, Jeunghye Park, Yongmin Chang. Comparison of the Magnetic Properties of Metastable Hexagonal Close-Packed Ni Nanoparticles with Those of Stable Face-Centred Cubic Ni Nanoparticles//J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 3. – P. 1187-1191.
9. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Издательство МГУ, 1960. – 357 с.

© Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Николайчук Г.П., Красников А.Н., 2010