

07;11;12

## Структура и магнитное состояние пленок, осажденных лазерной абляцией составных мишеней никеля и палладия

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

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,  
61002 Харьков, Украина  
e-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 10 июня 2010 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронографии и вибрационной магнитометрии установлено, что формирование метастабильной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки возможно не только в пленках никеля, но и в пленках сплавов Ni и Pd при попеременном распылении никелевой и палладиевой составляющих комбинированных мишеней. Параметры гексагональной решетки пленок монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в распыляемой мишени от нуля до 75%. В то же время отношение параметров ГПУ решетки  $c/a$  остается в пределах погрешности измерений, близким к идеальному значению, равному 1.63. В исходном состоянии пленки Ni и сплавов Ni–Pd со структурой ГПУ характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига происходит переход пленок в ферромагнитное состояние с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Обнаружено положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной ГЦК-решетки твердого раствора  $a_0$  от концентрации, что характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса.

### Введение

Система Ni–Pd характеризуется полной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. В массивном состоянии никель, палладий и их сплавы имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку [1]. В тонкопленочном и нанокристаллическом состояниях наряду с равновесной ГЦК-структурой (фаза  $\beta$ -Ni) возможно существование гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры (фаза  $\alpha$ -Ni). Данные о структуре фаз  $\alpha$ -Ni и  $\beta$ -Ni приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data — JCPDC в файлах 45-1027 и 04-0850 соответственно. Фазу  $\alpha$ -Ni наблюдали при электронографическом исследовании пленок, полученных термическим испарением (ТИ). Дана трактовка формирования ГПУ-структуры никеля как фазового размерного эффекта [2], связанного с изменением свободной энергии системы пленка–подложка при возрастании относительной доли поверхности, происходящим при уменьшении толщины образца.

Возможность фазового перехода  $\beta$ -Ni  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ni без участия примесей (например, азота) является дискуссионной. Так, появление отражений, принадлежащих гексагональной фазе, носящей примесный характер, наблюдали при отжиге в электронографе пленок кубической фазы  $\beta$ -Ni, полученных методом ТИ в вакууме [3]. Однако наличие примесей в конденсированном слое вовсе не отрицает возможности полиморфного превращения. Согласно [4], образование химического соединения является лишь катализатором структурного перехода. Сам структурный переход  $\beta$ -Ni  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ni может трактоваться как полиморфный. Альтернативный случай химической природы структурного превращения кристаллической решетки из ГЦК ( $\beta$ -Ni) в ГПУ ( $\alpha$ -Ni<sub>3</sub>N) продемонстри-

рован в [5]. Гексагональная фаза  $\alpha$ -Ni<sub>3</sub>N, дающая отражения на электронограммах с параметрами, близкими к отражениям фазы  $\alpha$ -Ni (файл 10-0280 таблиц JCPDC), формировалась при облучении ионами N<sup>+</sup> (60 keV) пленок  $\beta$ -Ni, осажденных методом электронно-лучевого испарения. Плавность перехода с ростом дозы ГЦК-структуры никеля в ГПУ-фазу и завершение перехода в Ni<sub>3</sub>N только после достижения требуемой концентрации азота свидетельствовали о химической природе наблюдаемых структурных изменений [5].

В настоящее время резко возрос интерес к пленкам и наночастицам никеля, а также к пленкам и наночастицам сплавов Ni–Pd. Это обусловлено их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Кроме того, сплавы Ni и Pd перспективны при использовании в медицинских целях в качестве материалов для саморегулируемой гипертермии [6]. Наночастицы никеля, фаз как ГПУ, так и ГЦК, были получены методами химического синтеза [7]. Получение наночастиц Ni с неравновесной ГПУ-решеткой посредством золь-гель-процесса описано в [8]. Золь (раствор Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 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.

Литературные данные о магнитных свойствах наночастиц  $\alpha$ -Ni не являются однозначными. Согласно [7], наночастицы  $\alpha$ -Ni размером  $D = 8.5–18$  nm обладали свойствами антиферромагнетика, тогда как наночастицы  $\beta$ -Ni размером 11–26 nm были ферромагнитными. В ряде работ приводятся данные о том, что наночастицы  $\alpha$ -Ni могут быть немагнитными, антиферромагнитными или ферромагнитными [9].

Островковые пленки никеля с ГПУ кристаллической решеткой были получены при гетероэпитаксиальном росте никеля на (001) поверхности MgO при температуре подложки  $T_s = 390$  К [10]. Однако с увеличением латерального размера островков (выше  $\sim 5$  nm) происходила трансформация решетки ГПУ в ГЦК по мартенситному механизму. Формирование островков никеля с неравновесной ГПУ-решеткой авторами объясняется явлением псевдоморфизма, когда на начальных стадиях роста кристаллическая решетка пленки „подстраивается“ к кристаллической решетке подложки.

В настоящее время формирование метастабильной ГПУ-фазы в пленках никеля считается установленным фактом [11]. Сплошные пленки как  $\alpha$ -Ni, так и  $\beta$ -Ni, методом импульсно-плазменного испарения были получены в [11,12]. Ферромагнитными свойствами обладали только пленки  $\beta$ -Ni. Пленки  $\alpha$ -Ni и пленки ГПУ-фазы  $\alpha$ -Ni<sub>3</sub>N (которая формировалась только в атмосфере азота при давлении 1.33 Pa) ферромагнитными свойствами не обладали [12].

Специфика метода импульсного лазерного осаждения (ИЛО) пленок состоит в дискретности поступления на подложку эшелонированного потока лазерной эрозивной 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 никеля с метастабильной ГПУ-структурой [13–18]. Установлены объемные изменения [15] и ориентационные соотношения между кристаллическими решетками [16] в процессе фазового перехода ГПУ–ГЦК в пленках при отжиге. Дано подтверждение того, что ферромагнитными свойствами обладают только пленки Ni, имеющие структуру ГЦК.

Согласно [18], формирование гексагональной фазы возможно не только в пленках никеля, но и в пленках сплавов Ni–Pd при использовании метода ИЛО. Поэтому цель данной работы состояла в получении и исследовании структуры, фазового состава и магнитных характеристик пленок, осажденных лазерным распылением комбинированных мишеней Ni и Pd.

## Методика

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  $\mu$ m и 25 Hz соответственно. Подробности метода изложены в [18]. В процессе осаждения давление газов остаточной атмосферы испарительной камеры и температура подложки  $T_s$  составляли  $10^{-3}$  Pa и 350–710 К соответственно.

В качестве мишеней, подлежащих распылению лазерным излучением, использовали вращающиеся диски, составленные из секторов высокочистых металлов Ni и Pd. Частота вращения мишени составляла 55–85 s<sup>-1</sup>. Такая методика позволяла попеременно осаждать на подложке лазерную эрозивную плазму никеля и палладия. Отношение  $C_M$  площади сканирования лазерного луча по поверхности палладия  $S_{Pd}$  к общей площади поверхности сканирования диска  $S_0$  ( $C_M = S_{Pd}/S_0$ ) составляло 0, 0.25, 0.5, 0.75 и 1. Это позволяло получать как одноэлементные пленки никеля ( $C_M = 0$ ) или палладия ( $C_M = 1$ ), так и сплавы Ni–Pd. Толщина пленок составляла 28–30 nm. Структурные и фазовые превращения инициировали отжигом пленок в вакууме без их отделения от подложки. Температура  $T_0$  и время  $t_0$  отжига составляли 710–720 К и 3 h соответственно.

Пленки 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. На основании электронных микрофотографий структуры пленок определяли средние значения размеров зерен  $\bar{D}$  в пленках до и после отжига.

Магнитные характеристики пленок 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  $\sim 1$  cm<sup>2</sup> в полях до 1000 Oe, приложенных в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Среднюю намагниченность насыщения  $I_S$  определяли путем сравнения сигналов эталонного и исследуемого образцов с заданными площадью и толщиной.

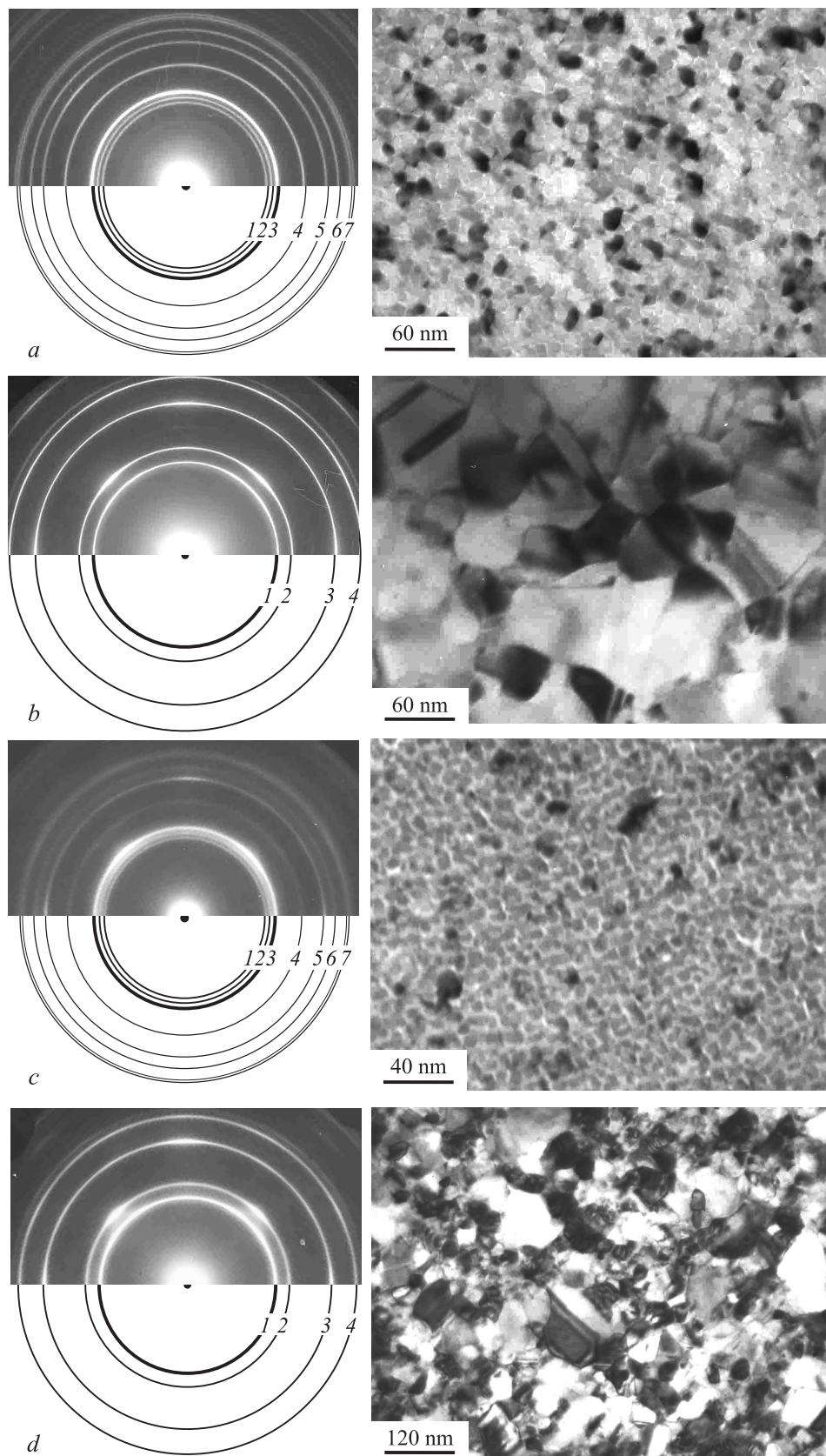
## Результаты и их обсуждение

### Структура и фазовое состояние пленок

На рис. 1, *a* приведена электронограмма, ее схема и электронно-микроскопическое изображение структуры пленки, осажденной при температуре подложки  $T_s = 440$  К импульсным лазерным распылением мишени Ni ( $C_M = 0$ ). Пленка поликристаллическая, средний размер зерен  $\bar{D}$  составляет 5.9 nm. Экспериментальная электронограмма пленки (левая верхняя часть рисунка) совмещена с теоретической (левая нижняя часть рисунка) для поликристалла со структурой ГПУ. Радиусы окружностей теоретической электронограммы  $R$  удовлетворяют соотношению:

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

В (1) учтено, что для структуры ГПУ отношение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки



**Рис. 1.** Электрограммы, схемы электрограмм и электронно-микроскопические изображения структуры пленок, осажденных методом лазерной абляции при  $T_S = 440$  К. *a* — распыление Ni ( $C_M = 0$ ), исходное состояние; *b* — то же после отжига пленки; *c* — распыление составной мишени 0.5Ni–0.5Pd ( $C_M = 0.5$ ), исходное состояние; *d* — то же после отжига пленки.

**Таблица 1.** Результаты электронографического и электронно-микроскопического анализа пленок, осажденных на подложках (001) KCl при температуре 440 К импульсным лазерным распылением мишеней Ni и Pd

Номер линии	Ni ( $C_M = 0$ )				05Ni–0.5Pd ( $C_M = 0.5$ )			
	до отжига (ГПУ) $a = 0.265$ nm, $c = 0.432$ nm, $\gamma = 1.63$ $\bar{D} = 5.9$ nm; $\sigma = 1.4$ nm		после отжига (ГЦК) $a_0 = 0.352$ nm $\bar{D} = 62.7$ nm; $\sigma = 24.6$ nm		до отжига (ГПУ) $a = 0.273$ nm, $c = 0.451$ nm, $\gamma = 1.65$ $\bar{D} = 5.4$ nm; $\sigma = 1.0$ nm		после отжига (ГЦК) $a_0 = 0.374$ nm $\bar{D} = 36.3$ nm; $\sigma = 14.1$ nm	
	$d$ , nm	$hkl$	$d$ , nm	$hkl$	$d$ , nm	$hkl$	$d$ , nm	$hkl$
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:  $\bar{D}$  — среднее значение диаметров зерен пленки;  $\sigma$  — стандартное отклонение  $D$ .

$\gamma = \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ ;  $G$  — масштабный множитель;  $h$ ,  $k$  и  $l$  есть индексы Миллера кристаллических плоскостей. 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 изменяя масштабный множитель  $G$ , можно добиться полного совпадения колец экспериментальной электронограммы с окружностями теоретической при их смещении. Поскольку для экспериментальной электронограммы на рис. 1,  $a$  это имеет место, то отражениям под номерами 1, 2, 3 и т.д. приписаны индексы  $h$ ,  $k$ ,  $l$  решетки ГПУ.

Результат расшифровки электронограммы на рис. 1,  $a$  сведен в табл. 1, из данных которой следует, что при лазерном испарении никеля на подложке KCl при  $T_S = 440$  К формируется метастабильная фаза  $\alpha$ -Ni с параметрами  $a = 0.265 \pm 0.001$  nm,  $c = 0.432 \pm 0.001$  nm и  $\gamma = 1.63 \pm 0.01$ . Эти значения близки к данным рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni со структурой ГПУ [7,8].

В результате отжига кристаллическая решетка пленки Ni трансформируется. Электронограмма, ее схема и электронно-микроскопическое изображение структуры приведены на рис. 1,  $b$ . После отжига в пленке появляется слабое упорядочение слоя никеля в параллельной относительно подложки (001) KCl ориентации. Средний размер зерен никеля  $\bar{D}$  после отжига увеличивается до 62.7 nm. Радиусы окружностей теоретической электронограммы от поликристалла со структурой ГЦК удовлетворяют соотношению

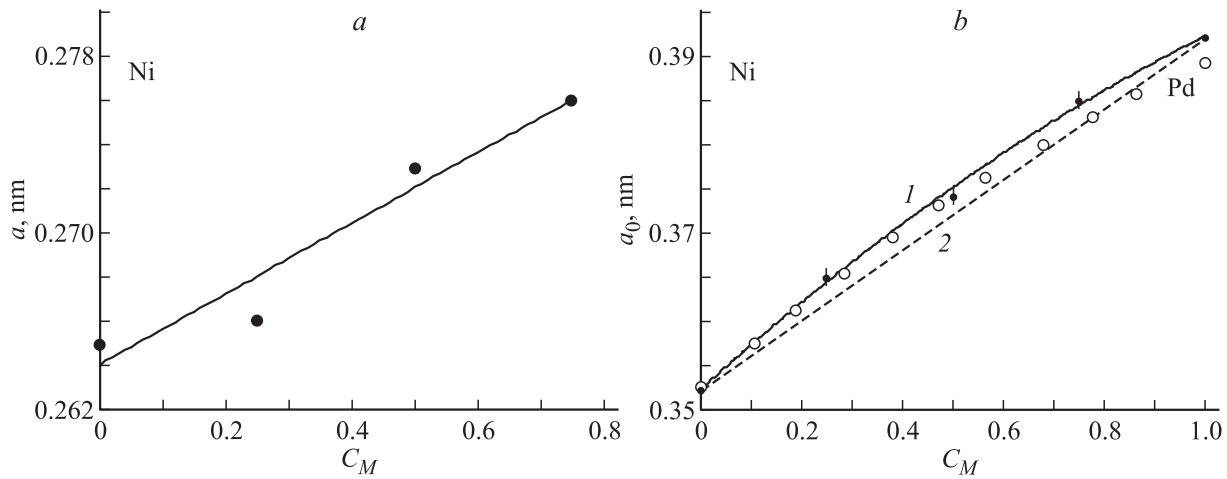
$$R = G \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2)$$

причем для ГЦК-структур разрешенными являются отражения с одинаковой четностью. Поскольку на рис. 1,  $b$

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. Результаты расшифровки электронограммы сведены в табл. 1. После отжига пленка приобретает структуру ГЦК с параметром решетки  $a_0 = 0.352 \pm 0.001$  nm.

В результате распыления составных мишеней 0.75Ni–0.25Pd ( $C_M = 0.25$ ) и 0.5Ni–0.5Pd ( $C_M = 0.5$ ) на подложках образовывались пленки сплава никеля с палладием. Их кристаллическая решетка также соответствовала структуре ГПУ. На рис. 1,  $c$  приведены электронограмма, ее схема и электронно-микроскопическое изображение структуры пленки, осажденной при температуре подложки  $T_S = 440$  К импульсным лазерным распылением составной мишени 0.5Ni–0.5Pd ( $C_M = 0.5$ ). Пленка поликристаллическая со средним размером зерен  $\bar{D} = 5.4$  nm. Результат расшифровки электронограммы на рис. 1,  $c$  приведен в табл. 1. Как следует из таблицы, имеет место образование пленки никель-палладиевого сплава с метастабильной кристаллической решеткой ГПУ. Ее параметры:  $a = 0.273 \pm 0.001$  nm,  $c = 0.451 \pm 0.001$  nm и  $\gamma = 1.65 \pm 0.01$ . В результате отжига структура пленки сплава трансформируется, она приобретает кристаллическую решетку ГЦК (рис. 1,  $d$ ) с параметром  $a_0 = 0.374 \pm 0.001$  nm. При этом  $\bar{D}$  возрастает до значения 36.3 nm. Результаты статистической обработки электронных микрофотографий пленок до и после отжига приведены в табл. 1.

Данные расшифровки электронограмм пленок, полученных распылением мишеней, для которых  $C_M = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  и 1 (от никеля до палладия), сведены в табл. 2. Видно, что при распылении мишеней Ni, 0.75Ni–0.25Pd и 0.5Ni–0.5Pd на подложках (001) KCl при  $T_S = 440$  К формируются пленки с кристаллической решеткой ГПУ. Однако при распылении мишени 0.25Ni–0.75Pd ( $C_M = 0.75$ ) формируются пленки, где присутствуют фазы ГПУ и ГЦК. Для гексагональ-



**Рис. 2.** Зависимость констант решетки твердого раствора Ni–Pd от состава распыляемой мишени  $C_M$ . *a* — зависимость параметра ГПУ-ячейки  $a$  от содержания Pd в распыляемой мишени; *b* — зависимость константы ГЦК-решетки  $a_0$  твердого раствора Ni–Pd от состава распыляемой мишени (сплошная кривая 1). Пунктир 2 — построение согласно закону Вегарда. ● — данные работы для тонкопленочного состояния; ○ — данные для системы Ni–Pd в массивном состоянии (согласно [1]).

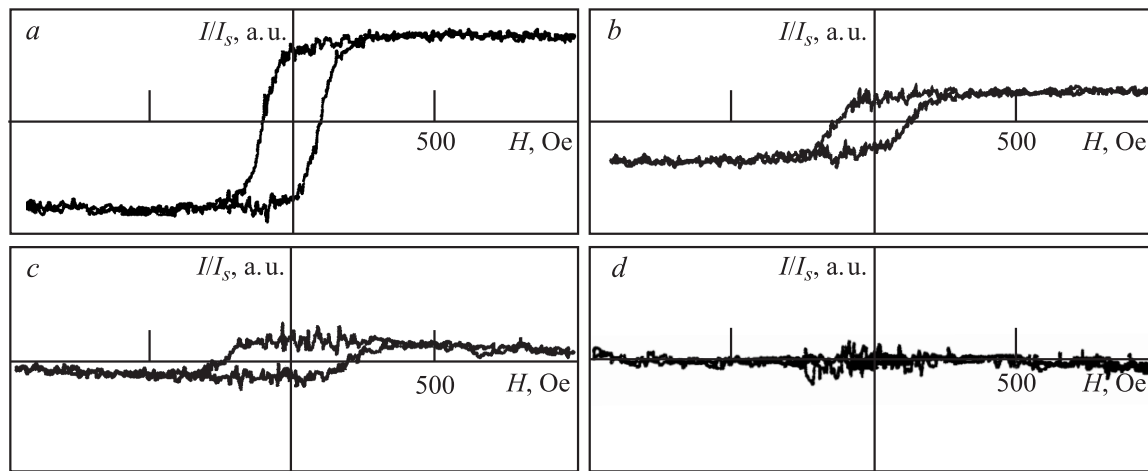
**Таблица 2.** Структурное состояние пленок при различных соотношениях Ni и Pd в распыляемой мишени

$C_M$ (состав мишени)	Структурное состояние		
	пленка после конденсации	пленка после отжига	массивное состояние [1]
0 (Ni)	структура ГПУ $a = 0.265$ nm $c = 0.432$ nm $\gamma = 1.63$	структура ГЦК $a_0 = 0.352$ nm	структура ГЦК $a_0 = 0.3524$ nm
0.25 (0.75Ni–0.25Pd)	структура ГПУ $a = 0.266$ nm $c = 0.433$ nm $\gamma = 1.63$	структура ГЦК $a_0 = 0.365$ nm	структура ГЦК $a_0 = 0.3639$ nm
0.5 (0.5Ni–0.5Pd)	структура ГПУ $a = 0.273$ nm $c = 0.451$ nm $\gamma = 1.65$	структура ГЦК $a_0 = 0.374$ nm	структура ГЦК $a_0 = 0.3739$ nm
0.75 (0.25Ni–0.75Pd)	структура ГПУ + ГЦК $a = 0.276$ nm $c = 0.452$ nm $\gamma = 1.64$	структура ГЦК $a_0 = 0.385$ nm	структура ГЦК $a_0 = 0.3822$ nm
1.0 (Pd)	структура ГЦК $a_0 = 0.398$ nm	структура ГЦК $a_0 = 0.392$ nm	структура ГЦК $a_0 = 0.3890$ nm

ной фазы  $a = 0.276 \pm 0.001$  nm,  $c = 0.452 \pm 0.001$  nm и  $\gamma = 1.64 \pm 0.01$ . Для кубической фазы  $a_0 = 0.380$  nm. Как следует из таблицы, параметр  $\gamma$  близок к идеальному значению (1.633) для гексагональной плотноупакованной структуры. В то же время параметры ГПУ-решетки  $a$  и  $c$  монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в пленке (т.е. с ростом  $C_M$  от 0 до 0.75). Для параметра  $a$  графически это представлено на рис. 2, *a*. Прямая, построенная по данным табл. 2 с использованием метода наименьших квадратов, является линией регрессии параметра ГПУ-ячейки  $a$  на  $C_M$ . Коэффициент корреляции, характеризующий тесноту ли-

нейной связи между  $C_M$  и  $a$ , в данном случае близок к единице.

Согласно табл. 2, во всех случаях после отжига пленка приобретает структуру ГЦК. В предположении, что  $C_M$  совпадает с молярной концентрацией палладия в пленке, имеет место удовлетворительное согласие экспериментальных данных нашей работы (столбец 3) с литературными данными (столбец 4) для сплавов Ni–Pd в массивном состоянии [1]. На рис. 2, *b* представлена зависимость константы решетки твердого раствора промежуточного состава  $a_0$  от  $C_M$ . Сплошная кривая 1 есть результат аппроксимации экспериментальных точек



**Рис. 3.** Кривые намагничивания пленок, полученных методом импульсного лазерного осаждения и последующего отжига на подложке. *a* — распыление Ni ( $C_M = 0$ ); *b* — распыление составной мишени 0.75Ni–0.25Pd ( $C_M = 0.25$ ); *c* — распыление составной мишени 0.5Ni–0.5Pd ( $C_M = 0.5$ ); *d* — распыление составной мишени 0.25Ni–0.75Pd ( $C_M = 0.75$ ).

методом наименьших квадратов с помощью полинома третьей степени. Согласно закону Вегарда [19], в простейшем случае  $a_0$  линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рис. 2, *b* приведена пунктирная прямая 2 построенная согласно соотношению

$$a_0 = a_0(\text{Ni}) (1 - C_M) + a_0(\text{Pd}) C_M. \quad (3)$$

В соотношении (3)  $a_0(\text{Ni})$  и  $a_0(\text{Pd})$  есть константы решеток чистых компонент никеля и палладия соответственно. Сопоставление линий 1 и 2 указывает на положительное отклонение зависимости  $a_0$  от  $C_M$  от закона Вегарда: кривая 1 измеренных значений констант решеток проходит выше линии 2. Положительное отклонение от закона Вегарда характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса на диаграмме состояния, что имеет место в случае системы Ni–Pd [20]. В то же время линейная зависимость параметра решетки твердого раствора  $a$  (а следовательно, и параметра  $c$ ) от  $C_M$  (прямая на рис. 2, *a*) предполагает выполнение закона Вегарда в ограниченном интервале концентрации Pd, в котором пленка до отжига имеет ГПУ кристаллическую решетку.

### Магнитное состояние пленок

Измерение магнитных характеристик показало, что пленки Ni и сплава Ni–Pd с метастабильной структурой ГПУ при намагничивании в магнитных полях до 1000 Ое не проявляют магнитного момента, превышающего порог чувствительности магнитометра. Порог чувствительности магнитометра (при указанных выше геометрических параметрах образцов) соответствует намагниченности менее 1–5 Г.

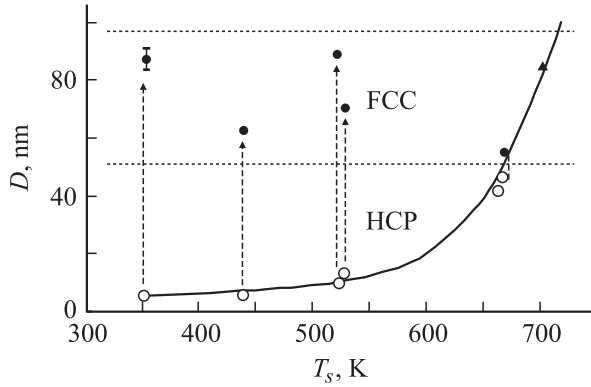
После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ→ГЦК, магнитное состояние пленок Ni–Pd (для которых  $C_M = 0–0.5$ ) резко изменяется: магнит-

ный момент значительно увеличивается, а при перемагничивании наблюдается гистерезис (рис. 3, *a–c*). Анизотропия в плоскости слоя отсутствует. Для никеля (рис. 3, *a*) коэрцитивная сила  $H_C \approx 120$  Ое, поле насыщения  $H_S \approx 250$  Ое. Аналогичные данные для пленок 0.75Ni–0.25Pd (рис. 3, *b*)  $H_C \approx 130$  Ое,  $H_S \approx 500$  Ое. Для пленок 0.5Ni–0.5Pd (рис. 3, *c*)  $H_C \approx 210$  Ое,  $H_S \approx 500$  Ое. Подобное изменение магнитного момента пленок никеля в результате отжига, сопровождавшегося изменением структуры от ГПУ к ГЦК, наблюдалось в [14,16–18]. Пленки с высокой концентрацией палладия, для которых  $C_M = 0.75$  и выше, не обнаруживали магнитного момента ни до, ни после отжига (рис. 3, *d*).

### Обсуждение

Установленное в работе изменение магнитного момента пленок Ni в результате отжига можно пояснить следующим образом. Отжиг инициирует изменение кристаллической структуры от метастабильной ГПУ к равновесной ГЦК. Известна модель описания электронной структуры переходных металлов [21], в рамках которой никель с ГПУ-структурой не может обладать спонтанной намагниченностью, тогда как со структурой ГЦК он является ферромагнитным. В таком случае изменения свойств после отжига обусловлены магнитным фазовым превращением.

С другой стороны, существуют и противоположные точки зрения. В работе [22] показано, что гексагональный Ni является ферромагнетиком и имеет магнитный момент  $0.59 \mu_B$ , который не намного меньше, чем магнитный момент стабильной ГЦК-фазы Ni ( $0.69 \mu_B$ ). Однако в нанодисперсных пленочных системах, когда зерна изолированы друг от друга и объемная концентрация магнитной фазы менее 30%, возможно проявление суперпарамагнетизма и, как следствие, в полях до 1000 Ое



**Рис. 4.** Влияние температуры подложки  $T_S$  и последующего отжига (отмечено стрелками) на фазовый состав (ГПУ или ГЦК) и средний размер зерен никеля  $\bar{D}$ .  $\circ$  — фаза никеля ГПУ (после осаждения пленки).  $\blacktriangle$  — фаза никеля ГЦК (после осаждения пленки).  $\bullet$  — фаза никеля ГЦК (после отжига пленки).

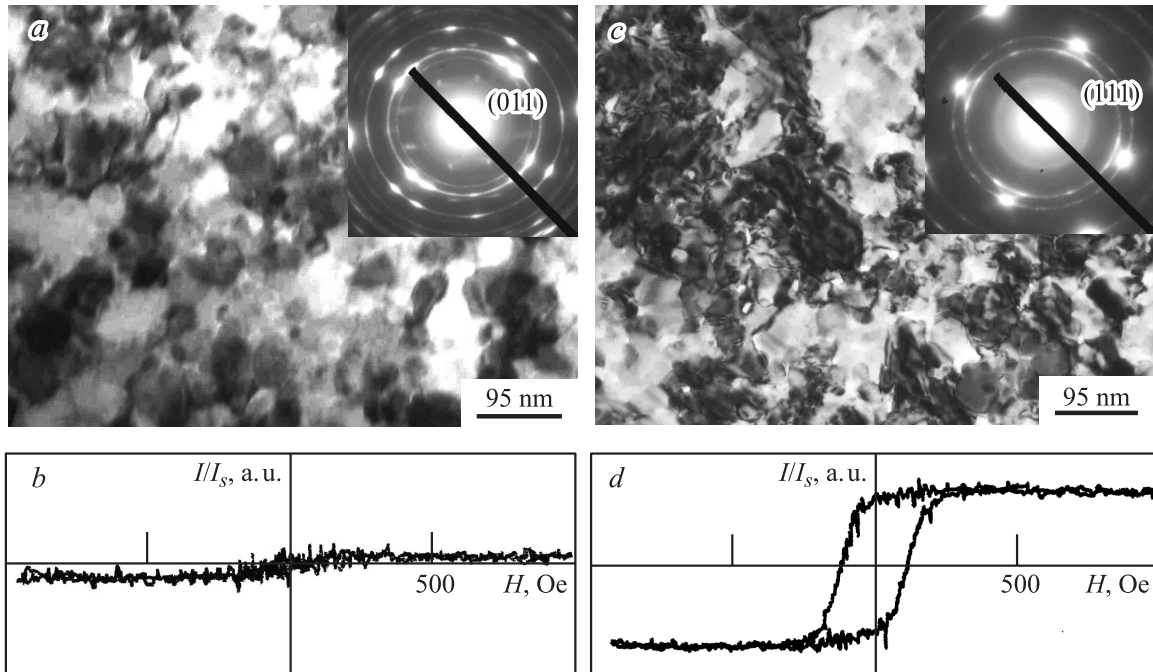
будет наблюдаться малый магнитный момент. Подобную ситуацию наблюдали в аморфно-кристаллических пленках никеля [14], где зерна ГЦК-фазы  $\beta$ -Ni были включены в аморфную неферромагнитную матрицу.

Пленки  $\alpha$ -Ni со структурой ГПУ, осажденные при  $T_S = 440$  К, также характеризуются мелкозернистой поликристаллической структурой ( $\bar{D} = 5.9$  nm) и отсутствием магнитного момента. Однако анализ электронно-микроскопических фотографий, подобных той, что приведена на рис. 1, *a*, однозначно свидетельствует о плотном контакте зерен и об отсутствии каких-либо

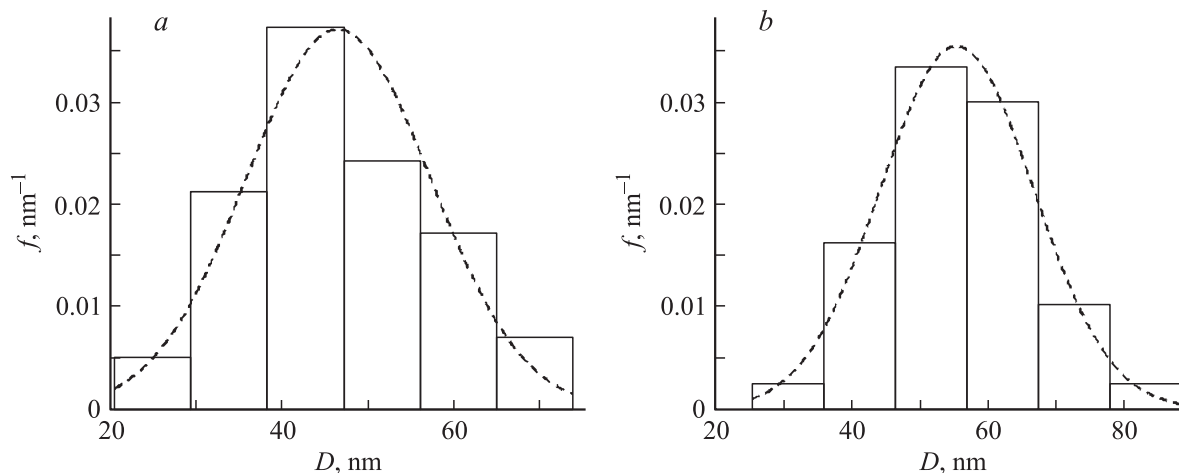
прослоек между ними. После отжига, инициирующего фазовый переход ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК, размер зерен в пленке возрастает до  $\bar{D} = 62.7$  nm. С увеличением температуры подложки  $T_S$  значение  $\bar{D}$  увеличивается так же. Рис. 4 иллюстрирует влияние температуры конденсации и последующего отжига на фазовый состав (ГПУ или ГЦК) и средний размер зерен никеля  $\bar{D}$ . Кривая построена с учетом данных [14]. Она проведена через точки, характеризующие размер зерен Ni непосредственно после осаждения пленки и соответствует монотонному возрастанию  $\bar{D}$  от 5.4 nm при  $T_S = 350$  К до  $\bar{D} = 86.4$  nm при  $T_S = 700$  К. Однако ГПУ-фаза при лазерной абляции никеля формируется в пленках в интервале  $T_S$  от 350 до 670 К, выше 670 К формируется фаза ГЦК.

В пользу магнитного фазового превращения в пленках Ni при отжиге может свидетельствовать структурный фазовый переход ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК, сопровождающийся незначительным изменением  $\bar{D}$ . Последнее, согласно рис. 4, имеет место вблизи границы области конденсации фаз ГПУ и ГЦК.

На рис. 5, *a* приведены электронно-микроскопическое изображение и картина микродифракции пленки, осажденной при  $T_S = 670$  К лазерным распылением мишени Ni ( $C_M = 0$ ). В исходном состоянии пленка ферромагнетиком не является (рис. 5, *b*). После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК (рис. 5, *c*), магнитное состояние пленки Ni резко изменяется. Она приобретает свойства ферромагнетика (коэрцитивная сила  $H_C \approx 110$  Oe, поле насыщения  $H_S \approx 250$  Oe). При перемагничивании наблюдается гистерезис (рис. 5, *d*). Однако значительного изменения не только  $\bar{D}$ , но и



**Рис. 5.** Структура и кривые намагничивания пленки Ni ( $C_M = 0$ ), осажденной при  $T_S = 670$  К в исходном состоянии (*a*, *b*) и после отжига (*c*, *d*).



**Рис. 6.** Распределение размеров зерен  $D$  в пленке Ni ( $C_M = 0$ ), осажденной при  $T_S = 670$  К в исходном состоянии (а) и после отжига (б).  $f$  — плотность относительной частоты. Пунктир соответствует функции плотности вероятности нормального распределения  $D$ .

распределения  $D$  в результате отжига не происходит. Об этом свидетельствуют результаты статистической обработки измерений размеров зерен в пленках никеля до и после отжига.

На рис. 6 приведены гистограммы, отражающие распределение размеров зерен  $D$  в пленке Ni в исходном состоянии и после отжига соответственно. По оси ординат отложена величина  $f$ , соответствующая плотности относительной частоты значений  $D$ . По определению  $f = \frac{n_i}{N\Delta D}$ , где  $n_i$  есть частота значений  $D$ , попавших в  $i$ -й интервал;  $\Delta D$  — ширина интервала;  $N$  — полное число измерений (равное 111); пунктир соответствует 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  $D$ . Сопоставление расположения столбцов диаграммы с ходом кривой  $f_n$  свидетельствует о близости распределения размеров зерен к нормальному закону как до, так и после отжига пленки. В соответствии с рис. 6 до отжига с уровнем надежности 95% средний размер зерен  $\bar{D} = 46.6 \pm 2.0$  nm. Стандартное отклонение  $\sigma = 10.7$  nm, асимметрия распределения  $A_S = 0.24$ . После отжига  $\bar{D} = 55.5 \pm 2.1$  nm,  $\sigma = 11.2$  nm,  $A_S = 0.02$ . Вышеизложенные аргументы могут служить экспериментальным доказательством того, что изменение магнитных свойств пленок после отжига обусловлено магнитным фазовым превращением.

## Выводы

1. При лазерной абляции формирование метастабильной ГПУ-решетки возможно не только в пленках Ni, но и в пленках сплавов Ni и Pd в случае попеременного

распыления Ni и Pd составляющих комбинированных мишеней.

2. Параметры гексагональной решетки ( $a$  и  $c$ ) пленок сплавов Ni–Pd монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в распыляемой мишени от 0 до 75%. В то же время отношение  $c/a$  в пределах погрешности измерений близко к идеальному значению, равному 1.63.

3. В результате отжига пленки никеля и сплава Ni–Pd приобретают равновесную ГЦК-структуру. При этом имеет место положительное отклонение от закона Вегера зависимости постоянной решетки твердого раствора от концентрации Pd.

4. В исходном состоянии пленки никеля и сплавов Ni–Pd со структурой ГПУ характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига происходит переход пленок в ферромагнитное состояние, что обусловлено магнитным фазовым превращением.

## Список литературы

- [1] Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1986. 598 с.
- [2] Бублик А.И., Пинес Б.Я. // ДАН СССР. 1952. Т. 87. С. 215–218.
- [3] Лобода В.Б., Проценко И.Е., Скоробогатько Ф.Ф. // Изв. вузов СССР. Физика. 1976. № 11. С. 135–136.
- [4] Бакай А.С., Квачантирадзе Г.Г. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2255–2257.
- [5] Неклюдов И.М., Морозов А.Н., Кулиш В.Г. // Вопр. атомной науки и техники. Сер. „Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники“. 2006. Т. 15. № 1. С. 3–14.
- [6] Meijer J.G., van Wieringer N. et al. // Med. Phys. 1995. Vol. 22. P. 101–104.
- [7] Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. N 3. P. 1187–1191.
- [8] Gong J., Wang L.L., Liu Y. et al. // J. Alloys and Compounds. 2008. Vol. 457. P. 6–9.



- [9] *Chen Y., Peng D.L., Lin D. et al.* // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. N 505 703. P. 1–6.
- [10] *Tian W., Sun H.P., Pan X.Q.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 13 915-1–13 915-2.
- [11] *Жарков С.М., Жигалов В.С., Фролов Г.И.* // *ФММ*. 1996. Т. 81. № 3. С. 170–173.
- [12] *Жигалов В.С., Фролов Г.И., Мягков В.Г. и др.* // *ЖТФ*. 1998. Т. 68. Вып. 9. С. 136–138.
- [13] *Vergara J., Madurga V.* // *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17. N 8. P. 2099–2104.
- [14] *Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A.* // *Functional Mat.* 2009. Vol. 16. N 2. P. 161–169.
- [15] *Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г. и др.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. № 10. С. 54–58.
- [16] *Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А.* // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2009. Т. 31. № 6. С. 827–836.
- [17] *Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A.* // *Functional Mat.* 2009. Vol. 16. N 4. P. 405–411.
- [18] *Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2010. Т. 36. Вып. 8. С. 52–59.
- [19] *Vegard L.* // *Zeitschrift für Physik*. 1921. Bd 5. N 1. S. 17–26.
- [20] *Бокий Г.Б.* *Кристаллохимия*. М.: Изд-во МГУ, 1960. 357 с.
- [21] *Гудинаф Дэс.* *Зонная структура переходных d-металлов и их сплавов*. М.: ИЛ, 1963. 437 с.
- [22] *He X., Kong L.T., Liu B.X.* // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 106 107–106 109.