

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЕ Au-Ni

С. И. Богатыренко

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
Украина, Харьков*

Поступила в редакцию 27.06.2015

Приведены результаты экспериментального исследования влияния размерного фактора на взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии для бинарной пленочной системы Au (35 ат. %)-Ni. Пленочные системы формировались путем последовательной конденсацией компонентов из независимых источников в вакууме. Образование твердого раствора регистрировалось посредством дифракции быстрых электронов при нагреве непосредственно в электронном микроскопе ПЕМ-125К. Обнаружено, что в слоистой пленочной системе Au-Ni общей толщиной 23 нм уже при 425 °С происходит образование однородного твердого раствора, что существенно ниже чем для макроскопических систем.

Ключевые слова: тонкие плёнки, Au-Ni, взаимная растворимость.

ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ КОМПОНЕНТІВ У НАНОРОЗМІРНОЇ СИСТЕМІ Au-Ni

С. І. Богатиренко

Наведено результати експериментального дослідження впливу розмірного фактора на взаємну розчинність компонентів у твердому стані для бінарної плівкової системи Au (35 ат. %)-Ni. Плівкові системи формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів з незалежних джерел у вакуумі. Утворення твердого розчину реєструвалося за допомогою дифракції швидких електронів при нагріванні безпосередньо в електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Виявлено, що в шаруватій плівковій системі Au-Ni загальною товщиною 23 нм вже при 425 °С відбувається утворення однорідного твердого розчину, що істотно нижче ніж для макроскопічних систем.

Ключові слова: тонкі плівки, Au-Ni, взаємна розчинність.

MUTUAL SOLUBILITY IN NANOSIZED Au-Ni SYSTEM

S. I. Bogatyrenko

The results of experimental studies of the effect of size on the solid state mutual solubility in a binary Au (35 at. %)-Ni film system have been reported. Film systems were formed by successive condensation of the components from independent sources in a high vacuum. The formation of a solid solution was detected by ED while heating directly in the PEM-125K electron microscope. It has been found that the formation of a uniform solid solution in layered Au-Ni film system with total thickness of 23 nm takes place at 425 °C. This value is substantially lower than appropriate for macroscopic systems one.

Keywords: thin films, Au-Ni, mutual solubility.

ВВЕДЕНИЕ

Использование бинарных систем в нанотехнологиях требует четкого понимания характера взаимодействия компонентов, которое описывается фазовой диаграммой состояния. К настоящему времени установлено, что с уменьшением характерного размера основные контуры фазовой диаграммы сдвигаются в область более низких температур

[1–3]. Так, известно понижение температуры плавления эвтектики, смещение линий ликвидуса и солидуса. Также довольно хорошо изучена взаимная растворимость массивных металлических компонентов находящихся в твердом состоянии [4]. Значительно сложнее обстоит ситуация с пониманием данного процесса для наноразмерных систем. Так, наряду с формированием метастабильных

пересыщенных растворов в толстых конденсатах имеются исследования, в которых показано, что с уменьшением толщины для сплошных и размера островков для островковых конденсатов наблюдается увеличение растворимости, обусловленные размерным эффектом. Одной из первых работ такого типа является [5], в которой электронографически исследованы изотермические сечения фазовой диаграммы в пленках Al-Cu различной толщины. При этом было показано, что уменьшение толщины пленок приводит к понижению температур фазовых превращений и к увеличению предельной растворимости меди в алюминии. Несмотря на то, что существующие литературные данные указывают на увеличение взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии при уменьшении их характерного размера [6–9], исследования устойчивости наноразмерных фаз бинарных сплавов по-прежнему ограничены. Недостаток данных, полученных прямыми экспериментальными методами, не позволяет проследить за эволюцией твердофазной растворимости компонентов в наносистемах. Поэтому актуальность исследований устойчивости наноразмерных фаз бинарных сплавов не вызывает сомнения. Настоящая работа продолжает исследования взаимной растворимости в твердом состоянии в системе Au-Ni [10] с учетом влияния размерного фактора при помощи *in situ* просвечивающей электронной микроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Данная система характеризуется фазовой диаграммой состояния типа сигара с минимумом и наличием обширной области расслоения в твердом состоянии ниже температуры 800 °С [9]. Отсутствие растворимости компонентов при комнатной температуре позволяет получать, путем последовательной конденсации компонентов, наноразмерные пленочные системы Au-Ni, состоящие из практически чистых слоев золота и никеля. Кроме того, компоненты данной системы имеют одинаковый кубический тип решетки, параметры которых значительно отличаются друг от друга и составляют 0,408 и 0,3524 нм

для Au и Ni соответственно, что при помощи электронной дифракции позволит проследить за влиянием характерного размера системы на эволюцию двухфазной области в твердом состоянии при нагреве непосредственно в электронном микроскопе.

Соотношение массовых толщин пленок золота и никеля выбирались из расчета Au (25–35 ат. %)-Ni, что соответствует составу с наибольшей температурной устойчивостью двухфазной области для массивных образцов. В нашем случае это 8 нм Au и 15 нм Ni.

Поскольку морфология и микроструктура формируемой пленочной системы определяется характеристиками первого слоя, то крайне важно для получения достоверных результатов, чтобы первый слой обладал достаточной сплошностью. Поэтому учитывая то, что пленка золота массовой толщиной 8 нм при осаждении на α -C подложку, находящуюся при комнатной температуре, образует островковую структуру, первым препарировался никель.

Для увеличения размера зерна пленки никеля до размера сравнимого с толщиной собственной пленки осаждение проводилось на подогретую подложку. Для этого монокристаллы KCl помещались в медный блок нагреватель и в вакууме не менее $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. нагревались до температуры 350 °С. Затем на монокристаллы соли методом электроннолучевого испарения конденсировались пленки углерода толщиной приблизительно 20 нм и сразу же пленка Ni массовой толщиной около 15 нм. Пленка углерода наносилась для предотвращения взаимодействия исследуемой пленочной системы с кристаллами KCl. После этого медный блок нагреватель с кристаллами соли охлаждались в вакууме до комнатной температуры, и на никелевую пленку конденсировалось золото толщиной около 8 нм. Затем кристаллы соли с препарированной бинарной пленочной системой Au-Ni извлекались на воздух. Толщины конденсированных слоев контролировались при помощи кварцевого резонатора.

Исследование взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии в бинарной пленочной системе Au-Ni проводилось в просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К.

Методика *in situ* исследований подробно описана в работе [10], и вкратце состояла в следующем. Пленочная система отделялась от монокристаллов соли в дистиллированной воде и вылавливалась на никелевую микроскопическую сеточку. Сеточка с исследуемой системой помещалась в специальный держатель объектов для *in situ* исследований в просвечивающем электронном микроскопе. Нагрев образца осуществлялся посредством пропускания электрического тока непосредственно через микроскопическую сеточку. Держатель предварительно калибровался в вакууме на специальном стенде, оснащенном высокоточными пирометрами. При этом, точность калибровки составляла $\pm 2\%$.

Влияние электронного пучка на нагрев исследуемых пленочных систем оценивалось согласно методике описанной в работе [12]. Значение тока электронного пучка, измеренное при помощи цилиндра Фарадея в режиме микродифракции, составило 10^{-10} А.

Принимая во внимание высокую теплопроводность золота и никеля (318 и 90,9 Вт/(м·К) [13], соответственно) повышение температуры объекта за счет эффекта электронно-лучевого нагрева не превышает 1 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, были проведены исследования структуры препарированных пленочных систем, с целью убедиться, что размер зерен в исследуемых пленках сравним с их толщиной. Так на рис. 1 приведена электронно-микроскопическая фотография сконденсированных пленок Ni массовой толщиной 15 нм на подогретую до 350 °С углеродную подложку. Видно, что пленка никеля практически сплошная, причем размер структурных элементов примерно одинаков и составляет около 15 нм. Последующее нанесение слоя золота толщиной 8 нм не меняет морфологию и микроструктуру получаемых слоистых пленок Au-Ni. Таким образом, характерным размером системы можно считать толщину пленки Ni.

Изучение влияния размерного фактора на взаимную растворимость компонентов проводилось при помощи электронной дифракции от пленочной системы при

нагреве ее непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К.

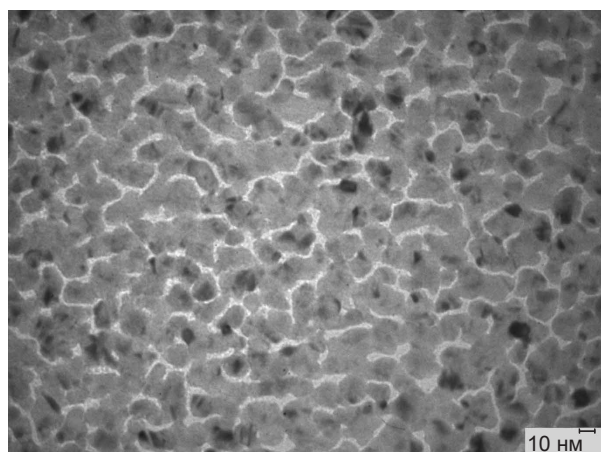


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография пленок Ni толщиной 15 нм сконденсированных на углеродную подложку при 350 °С

На рис. 2 приведены микродифракционные картины исследуемой пленочной системы до нагрева и при температуре 425 °С. Как видно из рисунка при 25 °С наблюдаются два семейства линий, соответствующие дифракции электронов на ГЦК решетках золота и никеля. При повышении температуры эти линии смещаются, вследствие образования твердых растворов на основе золота и на основе никеля при взаимном растворении компонентов, и уже при 425 °С присутствует только одно семейство линий соответствующее однородному твердому раствору (рис. 2).

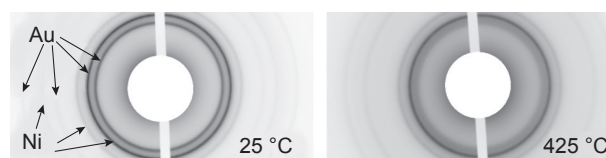


Рис. 2. Микродифракционные картины слоистой пленочной системы Au (8 нм)-Ni (15 нм) при различных температурах

Такое значительное увеличение растворимости компонентов в наноразмерных пленках по сравнению с массивными образцами объясняется возрастающей ролью поверхностной энергии при переходе к малым частицам. Так, используя метод геометрической термодинамики в работе [14] было показано, что при переходе к образцам малых размеров необходимо учитывать поверхностное свободное энергетическое, которое можно рассматривать как дополнительный вклад

в свободную энергию. Уменьшение характерного размера частицы радиуса r приводит к смещению кривых свободной энергии на величину $3\sigma/r$, и как следствие, смещение фазовой диаграммы в область более низких температур по сравнению с диаграммой для массивных образцов. Поскольку поверхностная энергия положительна, то переход к малым частицам всегда сопровождается увеличением растворимости. При этом, чем меньше характерный размер, тем больше будет смещение фазовой диаграммы.

Таким образом, в результате выполненных исследований получено прямое экспериментальное подтверждение увеличения взаимной растворимости при уменьшении характерного размера системы. Образование однородного гомогенного раствора для слоистой пленочной системы Au-Ni, общей толщиной 23 нм, происходит уже при температуре 425 °С, что на 300 °С ниже, чем для толстых слоистых пленочных систем [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Junggoo Lee, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka, et al. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy. — Osaka University. — 2005. — P. 56–59.
2. Liang L. H., Liu D. and Jiang Q. Size-dependent continuous binary solution phase diagram. // Institute of Physics Publishing Nanotechnology. Nanotechnology 14. — 2003. — P. 438–442. PII: S0957-4484(03)55857-3.
3. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н. Т. Гладких. — Харьков.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.
4. Иевлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А. // Структурные превращения в тонких пленках. — Москва.: «Металлургия», 1982.
5. Палатник Л. С., Бойко Б. Т. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках // ФММ. — 1961. — Т. 11, № 1. — С. 123–127.
6. Joonho Lee a, Joongchul Park a, Toshihiro Tanaka. Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model // CALPHAD: Computer Coupling of

- Phase Diagrams and Thermo chemistry. — 2009. — Vol. 33. — P. 377–381.
7. Eli A. Sutter, Peter W. Sutter. Giant carbon solubility in Au nanoparticles // J Mater Sci. — 2011. — P. 7090–7097. — DOI 10.1007 / s10853-011-5663-9.
8. Jung-Goo Leea, Hirotarō Morib. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
9. Nadi Braidy, Gary R. Purdy, Gianluigi A. Botton. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56, I. 20. — P. 5972–5983.
10. Богатыренко С. И. Формирование твердых растворов в пленочной системе Au-Ni: in situ ПЭМ исследование // ЖТФ. — 2014. — Т. 84, вып. 9. — С. 113–116.
11. Okamoto. H. Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2000. — 828 p.
12. Hobbs L. W. «Radiation Effects in Analysis of Inorganic Specimens by TEM Introduction to Analytical Electron Microscopy, 1979. — 437 p.
13. Smithells Colin I. Metals reference book. — London.: Butterworth and Co. Publishers, 1976. — 728 с.
14. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Григорьева Л. К. и др. // ДАН СССР. — 1988. — Т. 300, № 3. — С. 588–592.

LITERATURA

1. Junggoo Lee, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka, et al. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy. — Osaka University. — 2005. — P. 56–59.
2. Liang L. H., Liu D. and Jiang Q. Size-dependent continuous binary solution phase diagram. // Institute of Physics Publishing Nanotechnology. Nanotechnology 14. — 2003. — P. 438–442. PII: S0957-4484(03)55857-3.
3. Poverhnostrnye yavleniya i fazovye prevrascheniya v kondensirovannyh plenkah / Pod red. N. T. Gladkih. — Har'kov.: HNU im. V. N. Karazina, 2004. — 276 p.
4. Ievlev V. M., Trusov L. I., Holmyanskij V. A. // Strukturnye prevrascheniya v tonkih plenkah. — Moskva.: «Metallurgiya», 1982.
5. Palatnik L. S., Bojko B. T. O diagramme sostoyaniya splavov Al-Cu v tonkih plenkah //

- FMM. — 1961. — Vol. 11, No. 1. — P. 123–127.
6. Joonho Lee a, Joongchul Park a, Toshihiro Tanaka. Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2009. — Vol. 33.— P. 377–381.
 7. Eli A. Sutter, Peter W. Sutter. Giant carbon solubility in Au nanoparticles // J Mater Sci. — 2011. — P. 7090–7097. — DOI 10.1007 / s10853–011–5663–9.
 8. Jung-Goo Leea, Hirotaro Morib. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // Solid State Phenomena. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
 9. Nadi Braidy, Gary R. Purdy, Gianluigi A. Botton. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // Acta Materialia. — 2008. — Vol. 56., I. 20. — P. 5972–5983.
 10. Bogatyrenko S. I. Formirovanie tverdyh rastvorov v plenochnoj sisteme Au-Ni: in situ PEM issledovanie // ZhTF. — 2014. — Vol. 84, vyp. 9. — P. 113–116.
 11. Okamoto. H. Desk Handbook. Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2000. — 828 p.
 12. Hobbs L. W. «Radiation Effects in Analysis of Inorganic Specimens by TEM Introduction to Analytical Electron Microscopy, 1979. — 437 p.
 13. Smithells Colin I. Metals reference book. — London.: Butterworth and Co. Publishers, 1976. — 728 c.
 14. Gladkih N. T., Chizhik S. P., Grigor'eva L. K. i dr. // DAN SSSR. — 1988. — Vol. 300, No. 3. — P. 588–592.