

06;13

Нитевидные микрокристаллы на поверхности пленок сплава тантал—кадмий

© В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, Б.М. Сукуров

РГП Институт ядерной физики, Алматы, Республика Казахстан
АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы,
Республика Казахстан
E-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 января 2015 г.

При формировании твердых растворов системы тантал—кадмий поочередным осаждением распыленных в плазме низкого давления ультрадисперсных частиц тантала и кадмия на перемещающуюся подложку на образце с концентрацией 56.6 at.% Cd РЭМ-исследованиями обнаружены нитевидные кристаллы с плотностью событий 2 на 1 см². Высказано предположение о возможности образования нитеподобных кристаллов в пленке.

Ранее [1] ионно-плазменным распылением и поочередным осаждением ультрадисперсных частиц Ta и Cd короткопериодными слоями на перемещающуюся относительно потоков металлсодержащей плазмы подложку получены твердые растворы — сплавы до концентрации 66.2 at.% Cd. При концентрации Cd более 44.0 at.% в сплавах происходит смена тетрагональной решетки β -Ta на объемно-центрированную кубическую решетку α -Ta. Начиная с 74.4 at.% кадмий формирует свой тип гексагональной решетки, а тантал в покрытиях представлен аморфной фазой. Констатируется образование твердых растворов замещения Cd в β -Ta и α -Ta. Получение пленочных покрытий системы тантал—кадмий имело целью получение пористого тантала при последующем удалении кадмия испарением из пленочного покрытия в вакууме при высокой температуре (более 700°C).

Для нанесения покрытий использована ионно-плазменная установка с двумя DC-магнетронами планарного типа, расположенными на боковых стенках вакуумной камеры оппозитно друг другу [2]. В качестве мишеней диаметром 40 и толщиной 4 мм использованы тантал с содер-

жанием 99.96 mass % основного элемента и кадмий (99.99 mass %). Для обеспечения равномерности состава покрытия подложки, закрепленные на карусельном устройстве, перемещали через потоки распыляемых материалов. Толщина единичных слоев, напыляемых за один проход, составляла для тантала 0.2–1.7 nm, для кадмия 0.2–4.0 nm. Суммарная толщина покрытия (0.7–3.1 μm) достигалась при многократном проходе напыляемых подложек через потоки распыляемых металлов и скорости перемещения $5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Массовое соотношение Ta: Cd в пленке регулировали изменением подводимой на магнетроны мощности и контролировали весовым методом по массе каждого из элементов распыленного и осажденного во время формирования покрытия.

При электронно-микроскопическом исследовании пленочных покрытий системы тантал–кадмий с использованием электронно-зондового микроанализатора JSM-8230 (JEOL) на поверхности образца пленочного покрытия, представленного микрокристаллами глобулярной формы, с концентрацией 56.6 at.% (44.8 mass %) Cd и 43.4 at.% (55.2 mass %) тантала обнаружены нитевидные микрокристаллы (рис. 1).

При исследовании морфологии исходного образца с концентрацией 56.4 at.% Cd, представленного в исходном состоянии мелкодисперсной смесью фаз α - и β -Ta, на поверхности покрытия, представленного микрокристаллами глобулярной формы, размером 1–3 μm , обнаружены нитевидные микрокристаллы (НМК) длиной до 15–20 μm , с ориентировочной плотностью событий 2 на 1 cm^2 . При этом нельзя исключить формирование нитевидных кристаллов гораздо больших размеров. Подтверждением этому могут быть обнаруженные на поверхности покрытия нитевидные фрагменты кристаллов, вероятно разрушенные при перемещении пленки на исследование.

Механизм безкаталитического образования нитевидных кристаллов, по-видимому, аналогичен образованию нитевидных нанокристаллов нитрида галлия [3–5], выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, и состоит из двух стадий: вначале нуклеации островков и формирования их по размерам, затем трансформация наноструктур в нитевидные нанокристаллы. Начальная стадия роста нитевидных кристаллов в пленках нитрида галлия, рассмотренная в работе [6], где определены морфологические параметры ансамбля островков (при островковом, подобном нашему, формировании пленки) на стадии независимого роста и морфологического перехода „островок–наноразмерный нитевидный кристалл“, предполагает равенство количества островков,

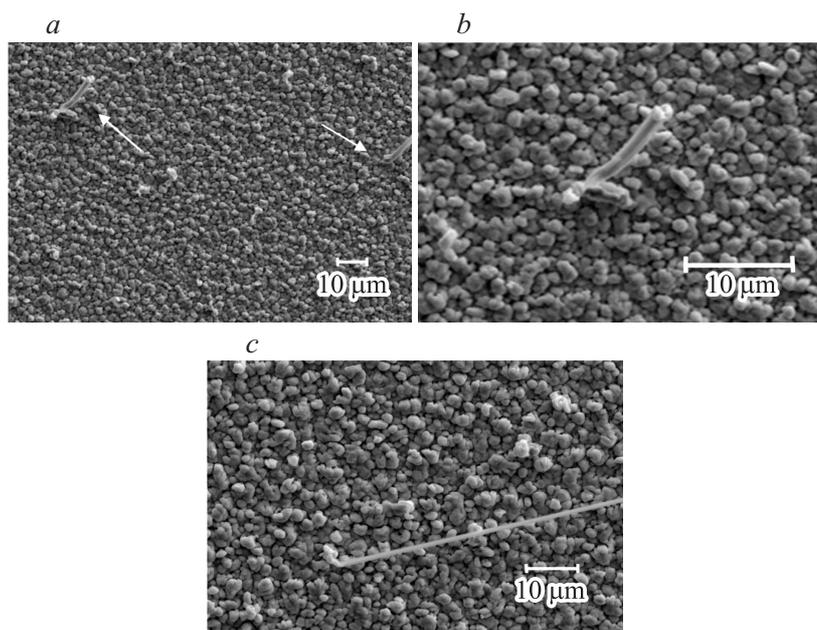


Рис. 1. Нитевидные микрокристаллы в пленке Ta(43.6 at.%) + Cd(56.4 at.%).

достигших некоторого критического размера, количеству образовавшихся нитевидных кристаллов.

В нашем случае вероятность образования НМК на несколько порядков ниже, что не отрицает механизм их образования в приведенной последовательности стадий, однако требует более глубокого изучения процессов, сопровождающих наблюдаемое событие, а также элементного состава НМК.

Отжиг образца с содержанием кадмия 56.6 at.% в вакууме, представленного в исходном состоянии мелкодисперсной смесью фаз α - и β -Ta, показал их устойчивость до температуры 600°C, при 700°C большая часть модификации β -Ta переходит в α -тантал. Электронно-микроскопические исследования этого образца после отжига при 700°C позволили установить наличие большого количества сквозных пор, обусловленных испарением кадмия из твердого раствора.

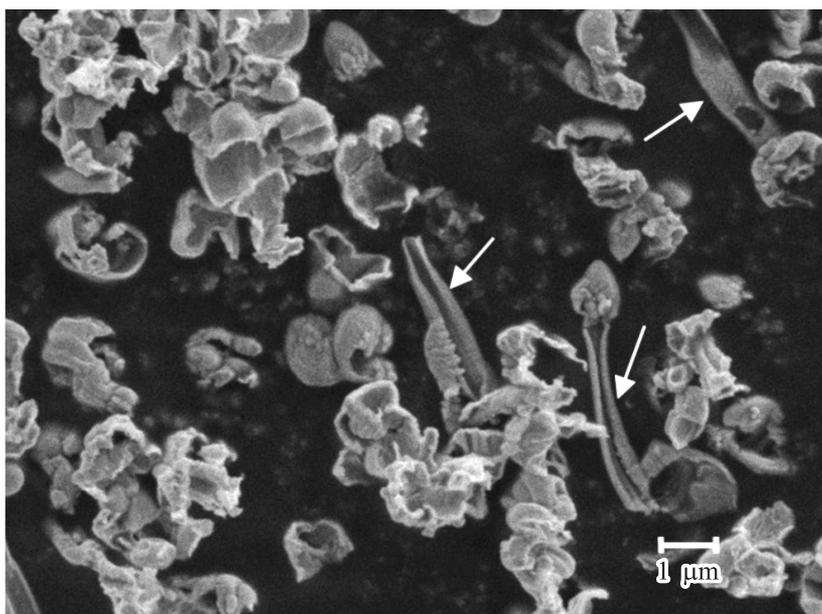


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок обратной стороны покрытия из альфа-тантала с исходным содержанием Cd 74.4 at.% после отжига при 700°C.

Поиск НМК не являлся предметом специальной постановки исследования и обнаружен в некоторой степени случайно. Однако возникает вопрос о вероятности наблюдаемого события для других составов с разным массовым соотношением тантала и кадмия, а также месте формирования нитевидных кристаллов. Косвенным ответом на последний вопрос может быть наличие микрокристаллов с большим соотношением длины к поперечному размеру на микроснимке обращенной к подложке поверхности пленочного покрытия после отжига (при 700°C) образца с исходной концентрацией 74.4 at.% Cd, полученной после сдирки контактов, используемых в РЭМ-исследованиях (рис. 2).

Упомянутые микрокристаллы, полые внутри, образовались, по нашему мнению, в результате испарения кадмия из покрытия, фазовый состав которого представлен твердым раствором тантала в кадмии и аморфным танталом. При повышении температуры происходило

плавление кристаллического кадмия с локализацией тантала как из аморфного, так и из твердого раствора на поверхности жидкого образования, повторяющего в определенной степени форму микрокристалла. Последующее испарение кадмия и кристаллизация наночастиц тантала сформировали подобие трубчатых микрокристаллов.

Наличие микрокристаллов подобной формы на стороне покрытия, обращенной к подложке, может свидетельствовать о вероятности зарождения нитеподобных кристаллов и во внутренних слоях пленки, а их каркасный вид — о наличии в составе исходных микрокристаллов как тантала, так и кадмия.

Таким образом, при РЭМ-исследовании морфологии одного из пленочных покрытий системы тантал–кадмий (с 56.6 at.% Cd) на поверхности обнаружены нитевидные кристаллы и их фрагменты и высказано предположение о механизме их образования по стадиям: слияние островков до критических размеров с последующей трансформацией их в нитевидные кристаллы. Высказано предположение о возможности образования нитеподобных кристаллов в начале формирования пленочного покрытия и с ростом его толщины, основанное на наблюдаемых микрокристаллах альфа-тантала, полученных после испарения кадмия, с большим отношением длины к поперечному размеру.

Список литературы

- [1] Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 59–66.
- [2] Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А., Здоровец М.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 33–39.
- [3] Songmuang R., Landre O., Daudin B. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 251 902.
- [4] Landre O., Bougerol C., Renevier H. et al. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 415 602.
- [5] Consonni V., Knelangen V., Geelhaar L. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 085 310.
- [6] Корякин А.А., Сибирев Н.В., Дубровский В.Г. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 11. С. 45–52.