

05

## Получение пористого альфа-тантала в пленках

© Ю.Ж. Тулеушев,<sup>1</sup> В.Н. Володин,<sup>1</sup> А.Р. Бродский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт ядерной физики,  
050032 Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Институт электрохимии и органического катализа им. Д.В. Сокольского,  
05010 Алматы, Казахстан  
e-mail: tuleushev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 августа 2014 г.)

Ионно-плазменным распылением и соосаждением ультрадисперсных частиц Ta и Cd впервые получены сплавы до концентрации 66.2 at.% Cd в виде покрытий. При концентрации Cd в пленке более 44.0 at.% в сплавах происходит смена тетрагональной решетки  $\beta$ -Ta на объемно-центрированную кубическую решетку  $\alpha$ -Ta. Начиная с 74.4 at.% кадмий формирует свой тип гексагональной решетки, а тантал в покрытиях представлен аморфной фазой. При вакуумной термообработке (700–750°C) кадмий испаряется из двойной системы тантал–кадмий, содержащей более 74.4 at.% Cd, с образованием покрытия из пористого тантала с чрезвычайно развитой поверхностью. Тантал в покрытии представлен чешуйчатыми кристаллами разнобразной, в приповерхностном субслое преимущественно глобулярной формы.

При сравнении удельной площади поверхности пленочного тантала и пористого танталового покрытия, определенной методом БЭТ, найдено увеличение удельной поверхности на 277.5 m<sup>2</sup>/g Ta.

Полученные результаты исследования могут быть применены для других двойных систем, обладающих подобными свойствами.

## Введение

К настоящему времени сведения о диаграмме состояния, сплавах и соединениях, а также термодинамических исследованиях системы тантал–кадмий отсутствуют [1].

Тантал существует в двух модификациях:  $\alpha$ -Ta с объемно-центрированной кубической решеткой ( $a = 0.3305$  nm) и  $\beta$ -Ta с тетрагональной решеткой ( $a = 1.0194$  и  $c = 0.5313$  nm).  $\beta$ -Ta получают электролизом из расплавов солей в виде мелкодисперсного порошка [2]. В работах [3,4] сообщено о получении тонких пленок из  $\beta$ -Ta при магнетронном напылении на постоянном токе. Последующее нагревание до 1000°C сопровождается необратимым переходом  $\beta$ -Ta →  $\alpha$ -Ta, что свидетельствует о метастабильности  $\beta$ -фазы.

Предварительными исследованиями по получению покрытий из тантала и меди ионно-плазменным напылением, выполненными нами [5], установлено, что смена модификации тантала может быть обусловлена концентрацией растворенного металла и размером осаждаемых на подложку ультрадисперсных частиц.

Ионно-плазменное формирование материалов потоками частиц распыленных элементов, совмещенных с нанесением на изделия пленочных покрытий, позволяет получить сплавы из металлов, имеющих весьма большие отличия в физических свойствах. В основу процесса получения сплавов положено совместное осаждение распыленных ультрадисперсных частиц, находящихся в соответствии с представлениями о термофлуктуационном плавлении [6] в квазиджидком состоянии и способных к коалесценции с образованием твердого раствора, как правило с увеличением концентрационного предела его существования.

Изменение температуры плавления пленок с уменьшением их толщины аналогично таковому для малых частиц [7] вследствие того, что формирование ведется по „островковому“ принципу. Рост размеров капель при формировании пленок на подложке будет определяться практически только коалесценцией островков с ростом размеров последних до критического размера, более которого протекает процесс кристаллизации.

Потенциальное образование твердых растворов тантала с металлами, имеющими весьма разные физические свойства, например с кадмием, давление пара у которого достигает атмосферного (101325 Pa) при 766°C [8], позволило предполагать возможность образования и сохранения пор в матрице пленочного тантала при испарении кадмия из двойной пленочной системы при низком давлении.

В этой связи выполнено исследование, имеющее целью получение пористых покрытий из  $\alpha$ -тантала через получение покрытий системы тантал–кадмий с последующим испарением кадмия и оценку удельной величины поверхности пористого тантала.

## Материал и методика эксперимента

Материал для исследования — пленки системы тантал–кадмий, приготовленные соосаждением ультрадисперсных частиц металлов, полученных ионно-плазменным распылением, на холодные подложки из монокристаллического кремния и меди (из-за методических особенностей, требующих изгиба образца, при определении удельной поверхности пористого тантала).

В экспериментах использованы тантал с содержанием 99.96 wt% основного элемента и кадмий (99.99 wt%)

в виде мишеней диаметром 40 и толщиной 4 mm. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере — распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении тантала и кадмия и их совместном осаждении на перемещающуюся относительно потоков плазмы подложки в виде субслоев с малым числом периодов кристаллической решетки до суммарной толщины пленки 0.7–3.1  $\mu\text{m}$ . Скорость перемещения подложки —  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Напыление осуществляли одновременно с двух oppositely расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие тантал и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировали весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого из металлов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных металлов.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154051 \text{ nm}$  с графитовым монохроматором. Значение параметров решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе JSM-8230 (JEOL).

Высокотемпературные отжижки проведены на вакуумной высокотемпературной печи, изготовленной на базе установки УРВТ -2500.

Величина удельной поверхности пористого пленочного  $\alpha$ -тантала оценивалась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Оценка величины поверхности пористого пленочного  $\alpha$ -тантала выполнена методом БЭТ, в основу которого положено уравнение, выведенное Брунауэром, Эмметом и Теллером, описывающее полимолекулярную адсорбцию (при давлении более  $10^{-4} \text{ Pa}$ ). Для исследования процесса сорбции использовали азот. Экспериментам подвергнуты два пленочных образца с одинаковым массовым количеством тантала: собственно танталовое покрытие и пленка на основе системы тантал–кадмий после испарения последнего при  $750^\circ\text{C}$  в вакууме. Предварительно обезгаженные при температуре  $220^\circ\text{C}$  образцы охлаждали до температуры жидкого азота. Измерением разности давлений ( $\Delta p$ ) в системе от первоначального ( $p_1$ ) до некоторого равновесного ( $p_p$ ) находили величину  $\Delta p = p_1 - p_p$ , которая определяет количество адсорбированного газа  $V$ . Измеряя  $\Delta p$  для нескольких  $p_1$ , находили зависимости  $V = f(p_p)_{T=\text{const}}$  и определяли

величину удельной поверхности. Использован прибор AccuSorb, фирма Micromeritics, US.

## Результаты и их обсуждение

На стадии предварительных исследований были приготовлены образцы пленок системы тантал–кадмий с концентрацией от 0.7 до 87.6 at.% Cd и определена структура покрытий.

При анализе фазового состава установлено, что с ростом содержания кадмия в покрытиях Ta–Cd система делится на четыре концентрационных интервала: до 44.0 at.% Cd присутствует фаза  $\beta$ -Ta, от 48.8 до 56.6 at.% Cd сосуществуют фазы  $\beta$ -Ta и  $\alpha$ -Ta, от 59.6 до 66.2 at.% Cd — только  $\alpha$ -Ta, от 74.4 до 100 at.% Cd присутствуют фазы кадмия и аморфного тантала.

Для изучения термической устойчивости пленочной системы тантал–кадмий проведены изохронные (1 h) отжижки полученных покрытий в вакууме в интервале температур  $300\text{--}700^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$ .

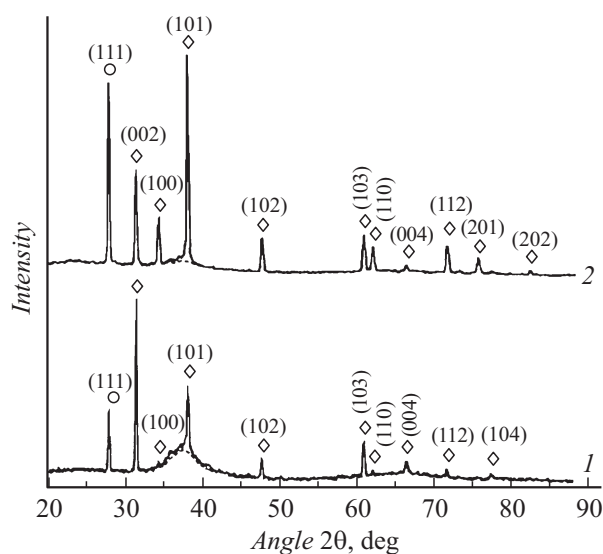
РЭМ-исследования морфологии покрытий в исходном состоянии и после отжига при  $700^\circ\text{C}$  показали при концентрации 30.4 at.% кадмия в пленке наличие ровной поверхности с мелкими выступающими кристаллитами с максимальным поперечником  $300\text{--}400 \text{ nm}$ . После отжига размеры выступающих образований уменьшились, а между отдельными кристаллитами обнаружались поры с поперечником менее  $100 \text{ nm}$ , возникшие вследствие испарения кадмия из твердого раствора.

Отжиг образца с содержанием кадмия 59.6 at.%, представленного в исходном состоянии мелкодисперсной смесью фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ta, показал устойчивость исходного состояния до температуры  $600^\circ\text{C}$ , при  $700^\circ\text{C}$  большая часть модификации  $\beta$ -Ta переходит в  $\alpha$ -тантал. Электронно-микроскопические исследования этого образца позволили установить после отжига при  $700^\circ\text{C}$  увеличение количества сквозных пор по сравнению с образцом, содержащим 30.4 at.% Cd. Однако ожидаемого значительного развития поверхности образцов не наблюдали.

В этой связи основные исследования, направленные на достижение цели исследования, проведены с образцами покрытий системы тантал–кадмий в концентрационном интервале 74.4–87.6 at.% Cd.

При концентрациях 74.4, 75.4 и 87.6 at.% Cd в покрытии фазовый состав представлен кадмием с гексагональной решеткой и аморфной фазой тантала (рис. 1), количество которой (судя по галло) уменьшается с ростом содержания кадмия в системе. При этом параметры решетки кадмия незначительно изменяются разнонаправленно от  $a = 0.29769 \text{ nm}$  и  $c = 0.56154 \text{ nm}$  при 74.4 at.% Cd до  $a = 0.29785 \text{ nm}$  и  $c = 0.56114 \text{ nm}$  при 87.6 at.% Cd.

Это дает основание утверждать, что в покрытии присутствует твердый раствор тантала в гексагональной решетке кадмия. Но из-за выделения части тантала в



**Рис. 1.** Дифрактограммы покрытий системы Ta–Cd с содержанием кадмия, at.%: 1 — 74.4, 2 — 87.6;  $\diamond$  — Cd,  $\circ$  — Si (подложка) с ориентацией [100].

Параметры решеток фаз в покрытии системы тантал–кадмий

Концентрация Cd в покрытии, at.%	Gd, гексагональная решетка, nm	
	<i>a</i>	<i>c</i>
74.4	0.29769	0.56154
75.4	0.29772	0.56136
87.6	0.29785	0.56114

аморфном виде в отдельную фазу рассчитать количество растворенного металла в кадмии не представилось возможным.

Рассчитанные параметры решеток фаз в пленочном покрытии приведены в таблице.

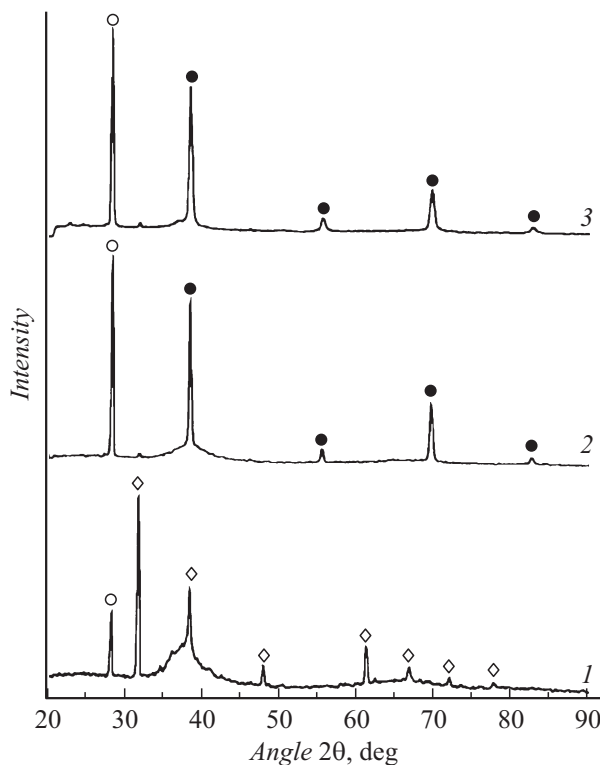
При термообработке покрытия с содержанием кадмия 74.4 at.% (после смены типа объемно-центрированной кубической решетки  $\alpha$ -Ta на гексагональную у кадмия) выявлено следующее. В исходном состоянии (рис. 2, спектр 1) на дифрактограмме присутствуют серия рефлексов от кадмия и широкое галло от аморфизованного тантала. После отжига 300°C отражения от кадмия исчезают (рис. 2, спектр 2), а над галло от аморфного тантала появляется рефлекс (110) от  $\alpha$ -тантала с параметром решетки  $a = 0.3315 \pm 0.0001$  nm. При повышении температуры изохронного отжига количество аморфного тантала уменьшается, и после отжига 700°C (рис. 2, спектр 3) практически весь тантал в покрытии становится кристаллическим и представлен фазой  $\alpha$ -Ta с параметром решетки  $a = 0.3311 \pm 0.0001$  nm. Рефлексы фазы кадмия на спектрах 2, 3 отсутствуют.

Морфология указанного покрытия отображена на рис. 3. В исходном состоянии покрытие представляет собой конгломерат плотно соприкасающихся кристаллитов округлой формы (рис. 3, а). После отжига на

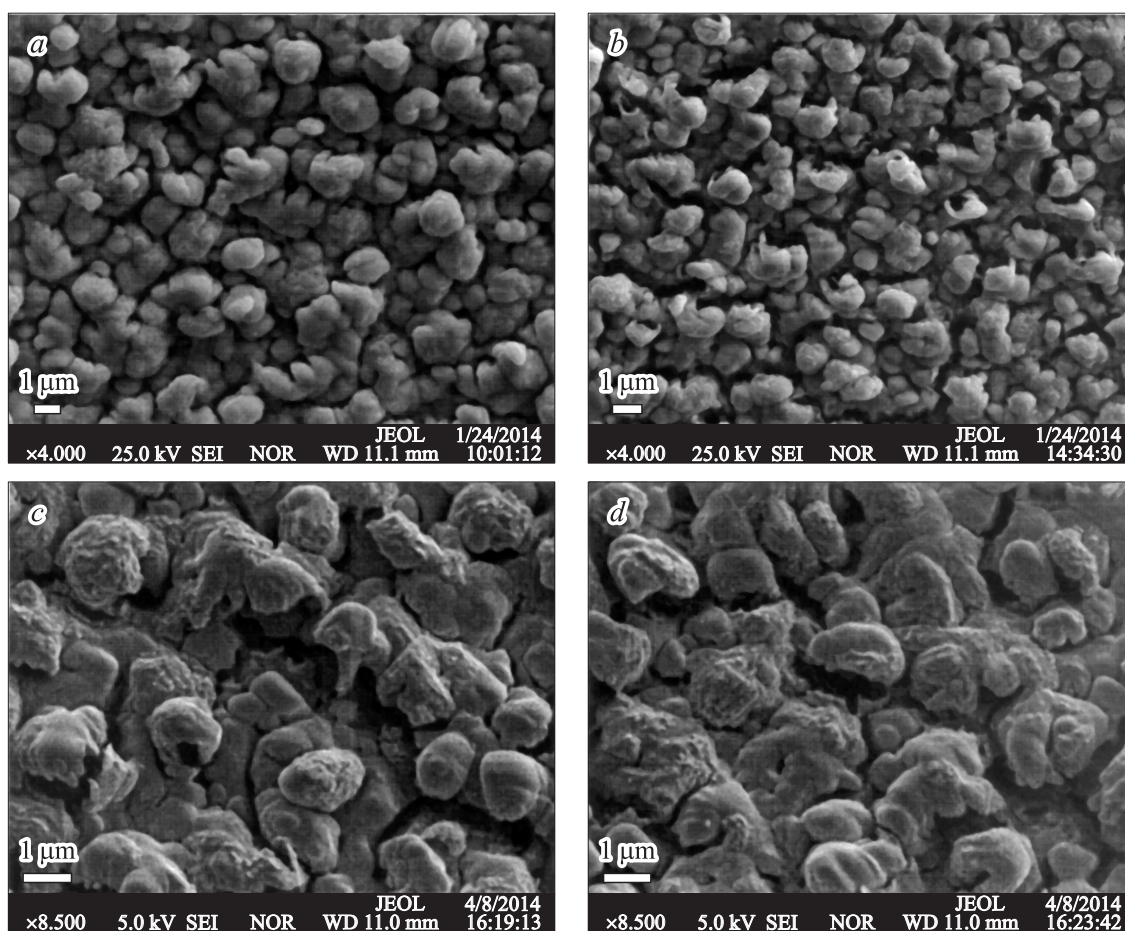
поверхности присутствуют образования, повторяющие по форме кристаллиты исходного образца, не содержащие по данным рентгеновской дифрактометрии кадмия. Однако по данным микрозондового анализа в пленке присутствуют следы кадмия. Судить о наличии сквозных пор в этом случае не представляется возможным, однако вероятность их присутствия весьма высока.

Образование пленочной структуры с развитой поверхностью происходит, на наш взгляд, следующим образом. При повышении температуры протекает плавление мезочастиц кадмия с вытеснением и концентрацией аморфного тантала на их поверхности и последующая его перекристаллизация в  $\alpha$ -Ta. Причем испарение кадмия и кристаллизация тантала совмещены во времени. В процессе испарения кадмия, т.е. при переводе его в паровую фазу, в пленочном покрытии остаются чешуйчатые образования  $\alpha$ -тантала различной формы. Это хорошо видно на микроснимках поверхности пленочного покрытия из  $\alpha$ -тантала с обратной его стороны (обращенной к подложке), полученной после сдирки контактов, используемых в РЭМ-исследованиях (рис. 4).

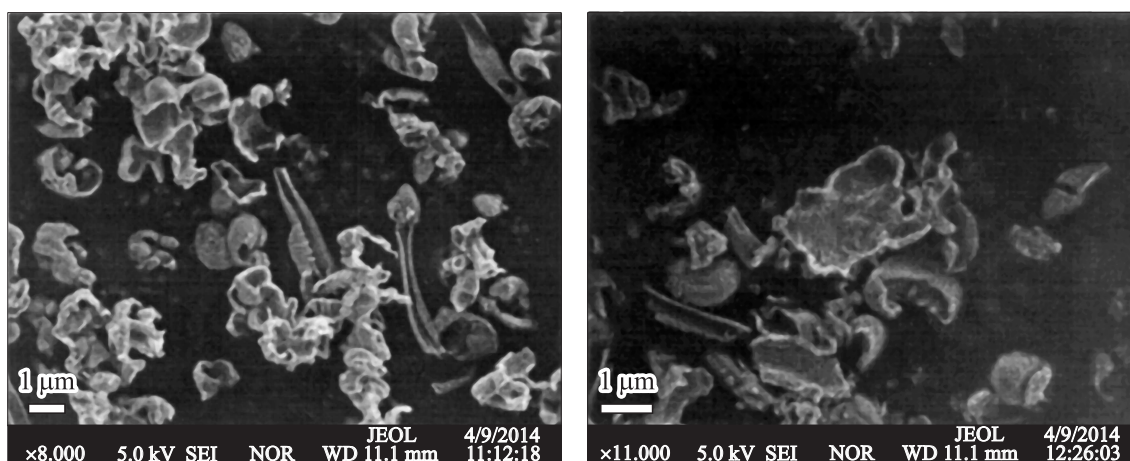
Чешуйчатые микрокристаллы, полученные таким образом, образуют скелетную структуру покрытия с развитой поверхностью. Оценка увеличения удельной поверхности проводилась методом БЭТ на двух образцах пленочного покрытия, одно из которых приготовлено



**Рис. 2.** Дифрактограммы образца с содержанием кадмия 74.4 at.%: 1 — в исходном состоянии, 2 — после отжига 300°C, 3 — то же 700°C;  $\diamond$  — Cd,  $\bullet$  —  $\alpha$ -Ta,  $\circ$  — Si (подложка).



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические снимки покрытия с содержанием кадмия 74.4 at.% без отжига (*a*) и после отжига при 700°C в течение 1 h (*b, c, d*).



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические снимки обратной стороны покрытия из альфа-тантала с содержанием кадмия 74.4 at.% после отжига при 700°C.

из тантала, второе получено термообработкой системы тантал–кадмий с концентрацией 79.3 at.% Cd, оба на медной фольге одинаковых размеров. Использование медной фольги в качестве подложки обусловлено необ-

ходимостью деформации пленочных образцов (максимально возможного размера вследствие малой массы покрытия) при размещении в приемной камере малого объема. Масса тантала после термообработки при 750°C

в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  Па в течение 1 h в обоих образцах была одинаковой и составляла  $\sim 13$  mg.

Определение удельной поверхности дало суммарное значение  $2.32 \text{ m}^2/\text{g}$  для медной фольги с покрытием из сплошного тантала и  $5.95 \text{ m}^2/\text{g}$  для медной фольги с покрытием из пористого тантала. Поскольку оба куска медной фольги идентичны друг другу и содержат одинаковое количество тантала на поверхности, то увеличение поверхности отнесено только к пористому танталу ( $\sim 13$  mg). Увеличение удельной площади поверхности образцов в пересчете на пористый тантал составляет  $277.52 \text{ m}^2/\text{g}$ . Поскольку метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота дает корректные результаты для пор с размерами в интервале (10–40) nm, а из электронно-микроскопических снимков следует, что в покрытии присутствуют поры с размерами до  $2 \mu\text{m}$ , то реальная величина удельной поверхности пористого тантала значительно больше.

Необходимо отметить, что исследование не имело целью получение пористого тантала с максимально развитой поверхностью, но показало принципиальную возможность получения пористого тугоплавкого металла в пленочном покрытии. Оптимизация процесса получения пористого пленочного тантала предполагает специальные технологические изыскания.

## Заключение

Соосаждением ультрадисперсных частиц тантала и кадмия, распыленных в плазме низкого давления на перемещающиеся подложки, впервые получены твердые растворы–сплавы металлов, что подтверждает теорию термофлуктуационного плавления и коалесценции малых частиц докритического размера.

При концентрации более 44.0 at.% Cd в сплавах происходит смена тетрагональной решетки  $\beta$ -Ta на объемно-центрированную кубическую решетку  $\alpha$ -Ta. Начиная с 74.4 at.% Cd тип решетки  $\alpha$ -Ta меняется на гексагональную решетку кадмия, а тантал в покрытиях представлен аморфной фазой.

При вакуумной термообработке (при  $750^\circ\text{C}$ ) покрытий системы тантал–кадмий с концентрацией более 74 at.% Cd последний практически полностью испаряется с образованием пористого  $\alpha$ -тантала. Тантал в покрытии представлен чешуйчатыми разнообразными каркасными кристаллами, на поверхности покрытия — преимущественно глобулярной формы.

При сравнении удельной площади поверхности пленочного тантала и пористого танталового покрытия, выполненном методом БЭТ, найдено увеличение удельной поверхности по меньшей мере на  $277.5 \text{ m}^2/\text{g}$  Ta.

Полученные результаты исследования могут быть применены для других двойных систем, состоящих из металлов и материалов, обладающих подобными свойствами.

## Список литературы

- [1] Володин В.Н. Фазовый переход жидкость–пар в двойных системах кадмия. Алматы, 2013. 273 с.
- [2] Moseley P.T., Seabrook C.J. // Acta Cryst. 1973. Vol. B29. P. 1170–1171.
- [3] Kwon K.-W., Ryu C., Sinclair R., Wong S.S. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. № 21. P. 3069–3071.
- [4] Lee S.L., Doxbeck M., Mueller J., Cipollo M., Cote P. // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 177–178. P. 44–51.
- [5] Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2013. Т. 114. № 7. С. 625–632.
- [6] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Зарождение кристаллов в жидких и аморфных твердых телах. Киев: Наука, 1984. 232 с.
- [7] Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 350 с.
- [8] Володин В.Н. Физическая химия и технология рафинирования кадмия. Алматы: Print-S, 2011. 238 с.