

04.1

Влияние условий магнетронного распыления на структуру Zr–Pd покрытий

© А.Ф. Паль, А.Н. Рябинкин, А.О. Серов[¶]

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[¶] E-mail: aloleserov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2020 г.

Принято к публикации 21 апреля 2020 г.

Методом магнетронного распыления на постоянном токе получены неструктурированные аморфные металлические покрытия состава $Zr_{75}Pd_{25}$ при средней скорости нанесения 1.3 nm/s и температуре подложки 40°C, а также кристаллические покрытия при более высокой температуре. Равновесный фазовый состав кристаллического покрытия наблюдается при температуре 350°C. При промежуточной температуре в покрытиях преимущественно (по сравнению с равновесной фазой $PdZr_2$) формируется фаза $PdZr$. Шероховатость полученных аморфных покрытий находится на уровне 0.2–0.5 nm, что на порядок меньше, чем у полученных кристаллических покрытий этого же состава.

Ключевые слова: металлические стекла, аморфные металлические пленки, палладий, цирконий, магнетронное распыление.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49669.18167

Материалы на основе бинарных соединений Zr и Pd привлекают интерес ввиду перспективы их применения для хранения водорода [1]. Фазовая диаграмма системы Zr–Pd уточнялась до последнего времени [2]. Данным соединениям присуща высокая стеклообразующая способность. Аморфные материалы этой системы обладают хорошей биосовместимостью [3]. Они могут служить прекурсорами эффективных катализаторов различных химических реакций [4,5]. Высокая твердость, однородность структуры и естественная низкая шероховатость поверхности металлических стекол стимулируют исследования их применимости в качестве антифрикционных материалов [6]. Низкая шероховатость поверхности с запасом удовлетворяет требованиям к металлическим покрытиям мишеней инерциального синтеза [7]. Отсутствие в структуре протяженных межзеренных границ при наличии относительно высокой электропроводности у металлических аморфных пленок допускает их применение в качестве барьерных слоев в микроэлектронике [8]. Для получения металлических стекол обычно применяется быстрое охлаждение стеклообразующего расплава на вращающемся диске или истирание материала в шаровой мельнице. Однако в перечисленных приложениях требуется нанесение этих материалов в виде тонких покрытий. Тонкие пленки заданного состава могут быть получены посредством магнетронного распыления материалов [9]. При осаждении из газовой фазы достигается особо высокая скорость охлаждения формирующегося материала, необходимая для стеклования некоторых сплавов [10]. В то же время существует проблема адаптации методов газозонового осаждения для получения пленок с высокой скоростью без потери уникальных свойств. В [9,11–13] установле-

но, что гладкие аморфные пленки из 3–5 элементов могут быть получены при давлении буферного газа на уровне 1 mTorr. При большем давлении получаются более шероховатые наноструктурированные аморфные пленки. В [3] методом высокочастотного магнетронного распыления при 15 mTorr получены металлические стекла Zr–Pd с размером зерна 6–7 nm, содержавшие до 60 at.% Zr. Невысокая скорость осаждения (0.11 nm/s),

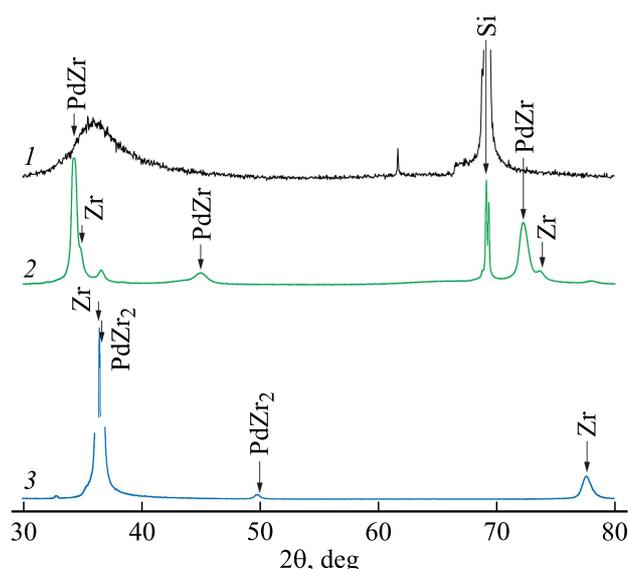
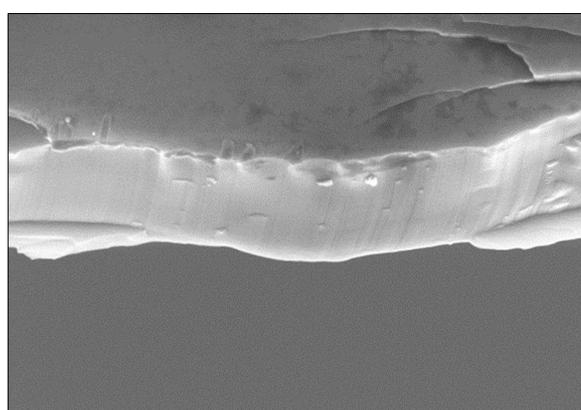


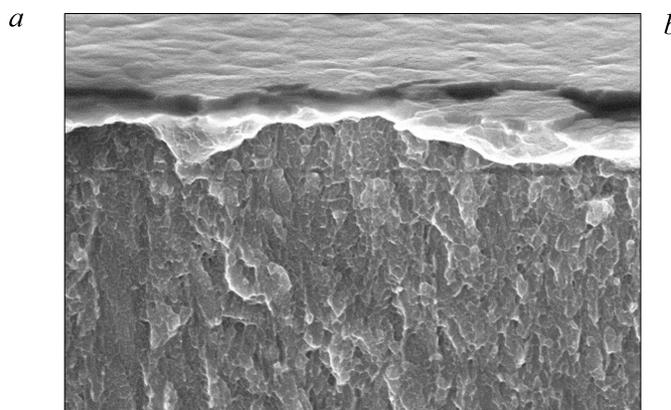
Рис. 1. Дифрактограммы покрытий состава Pd : Zr = 1 : 3. Скорость нанесения 1.3–1.5 nm/s. Температура Si-подложки, °C: 1 — 40, 2 — 90, 3 — 350. Масштаб по вертикальной оси для кривой 1 увеличен на порядок относительно кривой 2, для кривой 3 уменьшен на порядок.

Условия нанесения и состав полученных покрытий

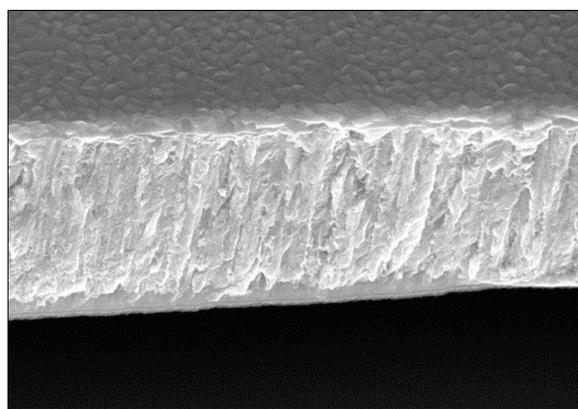
Состав	Номер образца	Подложка	Скорость напыления, nm/s	Температура подложки, °C	Фазовый состав
Pd:Zr = 1:3	1	Стекло	1.3–1.5	40	Аморфная пленка
	2	Si		40	
	3	Si		90	PdZr, PdZr ₂ , α-Zr
	4	Si		350	
	5	Si	3.6	230	PdZr ₂ , α-Zr
	6	TiO ₂	3.1	220	



H 200 nm



H 200 nm



H 200 nm

Рис. 2. Поверхность излома и внешняя поверхность пленок состава Pd : Zr = 1 : 3. Температура подложки в процессе напыления, °C: *a* — 40, *b* — 230, *c* — 350.

возможно, обусловлена низкой теплопроводностью порошковой мишени, препятствующей увеличению скорости распыления. Условием практического применения магнетронного распыления для получения аморфных покрытий является высокая скорость нанесения при низкой температуре подложки. До настоящего времени указанный процесс получения аморфного покрытия состава Zr–Pd не был реализован. Целью настоящей работы является нанесение покрытий с атомным составом

Pd : Zr = 1 : 3 методом магнетронного распыления с высокой скоростью, а также выяснение условий получения пленок с аморфной структурой.

Покрытия получены при помощи планарного магнетронного распылителя, оснащенного мозаичной мишенью в виде матрицы из циркония со вставками из палладия в распыляемой области. При высокой мощности разряда возможно распыление Pd и Zr с одинаковой скоростью [14], что обеспечивает неизменный состав

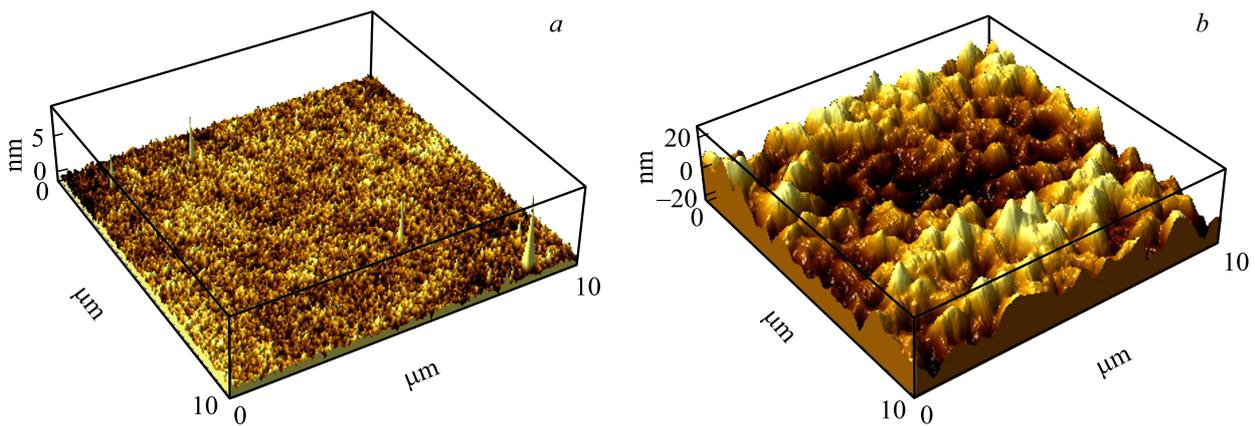


Рис. 3. Рельеф поверхности пленок состава Pd : Zr = 1 : 3, полученных при температуре подложки 40 (a) и 90°C (b).

покрытия при длительном распылении. Распыление проводилось при токах 1.3–2 А и давлении 3 mTorr в аргоне. Большая часть покрытий наносилась на кремниевые и стеклянные подложки размером 20×20 мм. Для оценки влияния структуры и состава подложки на структуру пленки получены покрытия на подложках из оксида титана. Подложки устанавливались на водоохлаждаемом аноде. Температуру подложки варьировали, меняя толщину керамической проставки между ней и анодом. Температура измерялась с обратной стороны подложки термопарой. Структура и состав покрытий были исследованы на сканирующих электронных микроскопах SUPRA 40 и LEO 1430 с приставкой INCA рентгено-спектрального анализа и при помощи дифрактометра с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Поиск фаз велся по базе дифракционных данных ICDD PDF-2. Шероховатость покрытий измерялась с помощью атомного силового микроскопа AIST-NT SPM.

Получены пленки толщиной от 2.4 до 15 μm с составом Pd : Zr = 1 : 3. Для расшифровки дифрактограмм получен образец Pd : Zr = 1 : 2. Условия получения и данные о структуре покрытий приведены в таблице. По образцам № 2–4 оценивалось влияние температуры подложки на фазовый состав. На рис. 1 представлена дифрактограмма пленки, полученной на кремниевой пластине при температуре подложки 40°C (кривая 1). В покрытии отсутствуют кристаллические фазы. Увеличение температуры до 90°C (кривая 2 на рис. 1) приводит к преимущественному формированию фазы PdZr [15] (по сравнению с равновесной фазой PdZr₂). При более высокой температуре 350°C в покрытии наблюдаются фазы равновесного состава: PdZr₂ и α -Zr (рис. 1, кривая 3). На рис. 2, a представлены внешняя поверхность и поверхность излома полученной аморфной пленки. Большая часть поверхности излома гладкая: зерен, характерных для наноструктурированного стекла, таких как в [3], не обнаружено. На краю излома видны признаки вязкого течения материала, а в изломе заметно сдвиговое разрушение, что характерно для металлических стекол [16]. Описанное неструктурированное

аморфное покрытие в системе Zr–Pd получено впервые. Излом пленки, полученной при 90°C и содержащей в основном фазу PdZr и α -Zr, тоже весьма однороден, в нем отсутствуют резкие межзеренные границы. На рис. 2, b и c представлены внешняя поверхность и поверхность в поперечном изломе пленок, полученных при температуре подложки 230 и 350°C соответственно. В первом случае пленка состоит из зерен неопределенной формы размером 10–50 nm, объединенных в вытянутые агломераты субмикронных размеров. Во втором наблюдается столбчатая структура роста пленки. Поперечный размер столбиков 100–150 nm, на поверхности видны признаки рекристаллизации. В кристаллических покрытиях, нанесенных в диапазоне скоростей 1.3–3.6 nm/s при температуре выше 200°C, прослеживается тенденция изменения кристаллической структуры с температурой, соответствующая диаграмме Торнтон–Мовчана–Демчишина [17]. Эти покрытия (в особенности однофазное PdZr₂) демонстрируют излом поверхности, напоминающий чашечный, характерный для пластичных материалов. Это качественно подтверждает вывод на основе расчетных результатов в [18] о том, что у большинства интерметаллидов Zr–Pd должна быть высокая пластичность. На рис. 3 приведены рельеф поверхности аморфной пленки, показанной на рис. 2, a, и рельеф наиболее гладкой кристаллической пленки, нанесенной при температуре подложки 90°C. Шероховатость пленок на этих участках составляет 0.2 и 5 nm соответственно. При более высокой температуре подложки получается более грубая пленка с шероховатостью 16 nm, изображение которой показано на рис. 2, b.

Таким образом, в работе впервые при помощи магнетронного распыления получены неструктурированные аморфные покрытия состава Zr₇₅Pd₂₅ как на аморфной, так и на кристаллической подложке. Достигнутая скорость нанесения покрытия на порядок превышает результат, полученный ранее для бинарного покрытия Zr–Pd [3], и позволяет надеяться на перспективу применения метода, например, при изготовлении каталитиче-

ского материала или мембран для селективного пропускания водорода. Шероховатость полученных аморфных покрытий находится на уровне 0.2 nm, что существенно меньше, чем у полученных кристаллических покрытий такого же состава, и соответствует шероховатости неструктурированных аморфных покрытий для других систем элементов [9,11–13]. По этому показателю материал превосходит требования, которые предъявляются к покрытиям на мишенях для термоядерного синтеза. Увеличение температуры подложки до 90°C при той же скорости напыления приводит к формированию в покрытии низкотемпературной формы фазы PdZr. При 350°C формируются фазы равновесного состава.

Благодарности

При проведении исследований использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01250.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ning J., Zhang X., Qin J., Wang L., Passerone D., Ma M., Liu R. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 3. P. 1736–1743.
- [2] Matsuda M., Nishiura T., Yamamuro T., Nishida M. // *Metals*. 2018. V. 8. N 5. P. 366 (1-9).
- [3] Ketov S.V., Shi X., Xie G., Kumashiro R., Churyumov A.Y., Bazlov A.I., Chen N., Ishikawa Y., Asao N., Wu H., Louzguine-Luzgin D.V. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 7799.
- [4] Molnár A. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. N 19. P. 8151–8164.
- [5] Ivanov A.S., Pal A.F., Ryabinkin A.N., Serov A.O., Ekimov E.A., Smirnov A.V., Starostin A.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 5. P. 1270–1283.
- [6] Greer A.L., Myung W.-N. // *MRS Proc.* 2000. V. 644. N 11. P. L104.
- [7] Xu H., Huang H., Walker J., Kong C., Rice N.G., Mauldin M.P., Vocke J.D., Bae J.H., Sweet W., Elsner F.H., Farrell M.P., Wang Y.M., Alford C., Cardenas T., Loomis E. // *Fusion Sci. Technol.* 2018. V. 73. N 3. P. 354–362.
- [8] Yan H., Tay Y.Y., Liang M.H., Chen Z., Ng C.M., Pan J.S., Xu H., Liu C., Silberschmidt V.V. // *11th Electronics Packaging Technology Conf. IEEE*, 2009. P. 567–572.
- [9] Yiu P., Diyatmika W., Bönninghoff N., Lu Y.-C., Lai B.-Zh., Chu J.P. // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. N 3. P. 030901.
- [10] Inoue A. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. N 1. P. 279–306.
- [11] Liu Y.H., Fujita T., Hirata A., Li S., Liu H.W., Zhang W., Inoue A., Chen M.W. // *Intermetallics*. 2012. V. 21. P. 105–114.
- [12] Sharma P., Kaushik N., Kimura H., Saotome Y., Inoue A. // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. N 3. P. 035302.
- [13] Chu C.W., Jang J.S.C., Chiu S.M., Chu J.P. // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. N 17. P. 4930–4933.
- [14] Манкелевич Ю.А., Митин А.В., Митин В.С., Паль А.Ф., Рахимова Т.В., Рябинкин А.Н., Серов А.О., Лучкин С.Ю. // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. В. 24. С. 60–66. [Mankelevich Y.A., Mitin A.V., Mitin V.S., Pal' A.F., Rakhimova T.V., Ryabinkin A.N., Serov A.O., Luchkin S.Y. // *Tech. Phys. Lett.* 2013. V. 39. N 1. P. 39–41].
- [15] Bendersky L.A., Stalick J.K., Portier R., Waterstrat R.M. // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 236. N 1-2. P. 19–25.
- [16] Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. N 4. P. 71–132.
- [17] Thornton J.A. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1974. V. 11. N 4. P. 666–670.
- [18] Hu J.-Q., Xie M., Pan Y., Yang Y.-C., Liu M.-M., Zhang J.-M. // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 51. N 1. P. 1–6.