

УДК 538.911

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗЫ MoCd_2 В ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ МОЛИБДЕН–КАДМИЙ

© 2020 г. В. Н. Володин^а, Ю. Ж. Тулеушев^{а, *}, Е. А. Жаканбаев^а, К. В. Цай^а

^аИнститут ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алматы, 050032 Республика Казахстан

*e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.

После доработки 16.11.2019 г.

Принята к публикации 19.11.2019 г.

Ионно-плазменным распылением и соосаждением ультрадисперсных частиц Mo и Cd впервые получены твердые растворы: сплавы до концентрации 57.3 ат. % Cd в пленке, что является подтверждением термофлуктуационного плавления и коалесценции малых частиц. При формировании покрытий нанослоями молибдена и кадмия толщиной менее 2 нм в интервале концентраций 60–66 ат. % Cd обнаружена новая фаза, идентифицированная как MoCd_2 , полученная непосредственно во время формирования пленочного покрытия, имеющая тетрагональную гранецентрированную решетку с параметрами $a = 0.78231$ нм, $c = 0.77039$ нм. Определены рентгенографические данные для идентификации интерметаллида. Построена элементарная ячейка MoCd_2 . По мере накопления в решетке кадмий сначала замещает атом молибдена в центре элементарной ячейки, затем еще один атом кадмия встраивается в решетку молибдена, замещая атом в одной из вершин куба, что сопровождается трансформацией ячейки из кубической в тетрагональную, где атомы кадмия попарно встраиваются на боковых гранях ячейки в соединении MoCd_2 . Термическая стойкость интерметаллида ограничена 200°C. Синтезированная фаза MoCd_2 обладает металлическим типом проводимости.

Ключевые слова: гафний, кадмий, магнетронное распыление, новая фаза.

DOI: 10.31857/S1028096020060229

ВВЕДЕНИЕ

Современный технический прогресс предъявляет все более высокие требования к конструкционным и функциональным металлическим материалам [1]. Ключевым среди них является требование многофункциональности, т.е. сочетание в одном и том же материале высоких и часто трудно сочетаемых механических, физических и химических свойств. Стандартные материаловедческие принципы формирования структуры и свойств, основанные на традиционных термических и деформационных воздействиях на твердое тело, уже не способны удовлетворять этим требованиям. Одним из способов придания новых свойств материалам является создание в них ранее неизвестных структурных состояний, чему способствуют экстремальные воздействия на твердые тела. Одним из таких видов воздействия является механосплавление, позволяющее существенно расширить зону взаимной растворимости металлов [2]. Другим способом, позволяющим получать новые фазы, является технология ионно-плазменного осаждения чередующихся слоев ме-

таллов ультрадисперсными частицами [3–6]. Одним из вариантов выбора несочетаемых металлов являются молибден и кадмий.

К настоящему времени диаграмма состояния системы молибден–кадмий не построена [7]. Сведения о структуре каких-либо фаз и соединений, кроме молибдена и кадмия, в таблицах ICSD и других справочных изданиях отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось определение возможности формирования сплавов системы молибден–кадмий с использованием размерного эффекта, концентрационных пределов существования твердых растворов (ТР), получения, идентификации интерметаллического соединения и установление структуры полученных сплавов в пленочных покрытиях.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материал для исследования – пленки системы молибден–кадмий изготовлены соосаждением ультрадисперсных частиц металлов, полу-

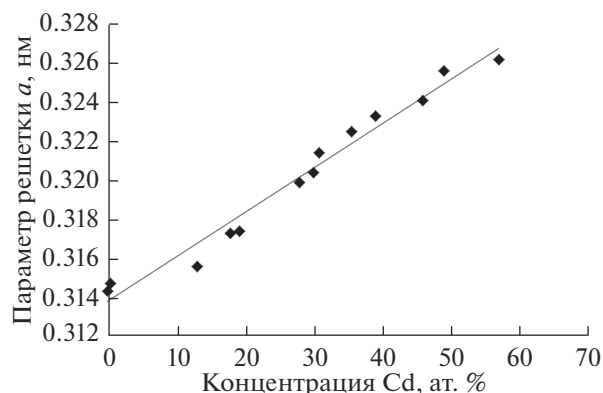


Рис. 1. Зависимость параметра решетки твердого раствора кадмия в молибдене от концентрации кадмия.

ченных ионно-плазменным распылением на холодные подложки из поликристаллического корунда (поликора), монокристаллического кремния Si и стекла.

В экспериментах использованы молибден с содержанием 99.9 мас. % основного элемента и кадмий (99.99 мас. %) в виде мишеней для распыления диаметром 40 и толщиной 4 мм. 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 молибдена и кадмия и их совместном осаждении на перемещающиеся относительно потоков плазмы подложки в виде субслоев толщиной порядка 1 нм, до суммарной толщины пленки 1.5–2 мкм. Скорость перемещения подложек – от 2 до $30 \times 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Напыление осуществляли одновременно с двух оппозитно расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения электрических мощностей, подаваемых на распыляющие молибден и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировали весовым методом по количеству распыленных 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 и их плотности.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением $\lambda (K_{\alpha 1}) = 0.154051 \text{ нм}$ с графит-

товым монохроматором без фильтра β -излучения. Значение параметров решетки вычислено как среднее (при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы).

Для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) пленки Mo–Cd толщиной 50–60 нм формировали на пластинках из монокристалла NaCl, снимали с носителя в дистиллированной воде и размещали на стандартных углеродных сетках с никелевым покрытием. Исследование тонкой структуры покрытия выполнено на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения концентрационных границ существования твердых растворов в системе Mo–Cd ионно-плазменным напылением с учетом размерного фактора сформированы образцы покрытий с концентрацией кадмия от 0.45 до 97.6 ат. %. Толщина единичных слоев молибдена d_{Mo} и кадмия d_{Cd} при напылении покрытий, состав покрытия и образующиеся при напылении фазы представлены в табл. 1.

При дифрактометрическом исследовании установлено, что при концентрации кадмия в покрытии от 0.45 до 57.3 ат. % пленки представлены твердыми растворами кадмия в молибдене с ОЦК-структурой и линейно изменяющимся в зависимости от концентрации кадмия параметром решетки (рис. 1).

Представленная зависимость описывается линейным уравнением $a \text{ (нм)} = 0.0002C_{\text{Cd}} + 0.3137$, где C_{Cd} – концентрация кадмия (ат. %). При концентрации кадмия 60.6 ат. % в покрытии возникает ранее никогда не наблюдавшаяся фаза, которую мы обозначили как χ -фаза.

Наиболее отчетливо рефлексы от этой фазы наблюдаются при концентрации кадмия 65.4 ат. %. При увеличении содержания кадмия до 68.7 ат. % к рефлексам от χ -фазы добавляются рефлексы от кадмия, которые с ростом концентрации кадмия становятся доминирующими. При концентрации кадмия в покрытии 97.6 ат. % покрытие представлено кадмием.

На рис. 2 показаны дифрактограммы покрытий в интервалах 60.6, 65.4 и 69.9 ат. % Cd, подтверждающие появление неизвестной фазы.

Для выяснения условий появления неизвестной фазы в покрытии уточнено влияние размерного фактора: размера частиц (в нашем случае

Таблица 1. Состав покрытий, толщина субслоев молибдена и кадмия и обнаруженные фазы

Состав покрытия, ат. %		d_{Mo} , нм	d_{Cd} , нм	Фазовый состав
Mo	Cd			
99.55	0.45	1.28	0.01	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3147 \pm 0.0001$
86.9	13.1	1.72	0.3	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3156 \pm 0.0002$
82.0	18.0	1.31	0.4	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3173 \pm 0.0001$
69.0	31.0	1.32	0.82	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3214 \pm 0.0002$
60.7	39.3	1.39	1.24	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3233 \pm 0.0002$
53.8	46.2	1.33	1.58	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3241 \pm 0.0002$
50.7	49.3	1.40	1.88	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3256 \pm 0.0002$
47.6	52.4	1.45	2.21	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3247 \pm 0.0002$
42.7	57.3	3.5	6.5	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3275 \pm 0.0003 + \text{Cd}$
39.3	60.7	3.5	7.6	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3231 \pm 0.0002 + \text{Cd} + x\text{-фаза}$
39.4	60.6	0.48	1.02	x -фаза
34.6	65.4	0.44	1.15	x -фаза
31.3	68.7	0.39	1.17	x -фаза + Cd
30.1	69.9	0.34	1.11	x -фаза + Cd
26.6	73.4	0.37	1.32	x -фаза + Cd
20.9	79.1	0.34	1.78	x -фаза + Cd
11.4	88.6	0.34	3.63	x -фаза + Cd
2.4	97.6	0.09	5.24	Cd

толщины субслоев металлов) при формировании пленки.

Дифрактограммы практически идентичных по составу покрытий (60.7 и 60.6 ат. %), сформированных субслоями толщиной в одном случае 3.5 нм Mo, 7.6 нм Cd, в другом – 0.48 нм Mo и 1.02 нм Cd, приведены на рис. 3.

На рис. 3 (дифрактограмма 1) мы видим рефлексы от твердого раствора (ТР) кадмия в молибдене с параметром решетки, $a = 0.3274 \pm 0.0004$ нм, кадмия и начинающей формироваться x -фазы, на рис. 3 (дифрактограмма 2) видны рефлексы от сформировавшейся x -фазы, эпитаксиально родственной ТР кадмия в молибдене с $a = 0.3281 \pm 0.0002$ нм. Из сопоставления дифрактограмм на рис. 3 видно, что основную роль в формировании новой фазы играет размерный фактор [8]. При увеличении содержания кадмия в покрытии до 65.4 ат. % и толщине субслоев молибдена 0.48 нм и кадмия 1.15 нм получена хорошо сформированная x -фаза, как показано на рис. 2 (дифрактограмма 2). Таким образом, установлено, что пленочное покрытие представлено x -фазой в интервале концентраций 60.6–65.4 ат. % Cd и при формировании субслоями толщиной менее 2 нм. При повышении концентрации кадмия в покры-

тии до 68.7 ат. % последний проявляется отдельной фазой.

Межплоскостные расстояния d_{hkl} вновь обнаруженной фазы и индексы Миллера этих рефлексов, рассчитанные по программе RTP [9] приведены в табл. 2. Обнаруженная фаза может быть описана тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 0.78231$ нм, $c = 0.77039$ нм, $c/a = 0.985$.

Поскольку при образовании покрытия возможно влияние текстурированности, относительные интенсивности линий в табл. 2 не приведены.

Исследования поверхности покрытия Mo–Cd (69.9 ат. % Cd) методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что покрытие состоит из разновеликих кристаллитов округлой формы, в некоторых местах между которыми видны поры (рис. 4).

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и соответствующие им индексы Миллера hkl обнаруженной фазы

d_{hkl} , нм	0.2742	0.2437	0.2328	0.1791	0.1514
hkl	(202)	(103)	(113)	(331)	(105)
d_{hkl} , нм	0.1383	0.1344	0.1215	0.1160	–
hkl	(440)	(225)	(504)	(524)	–

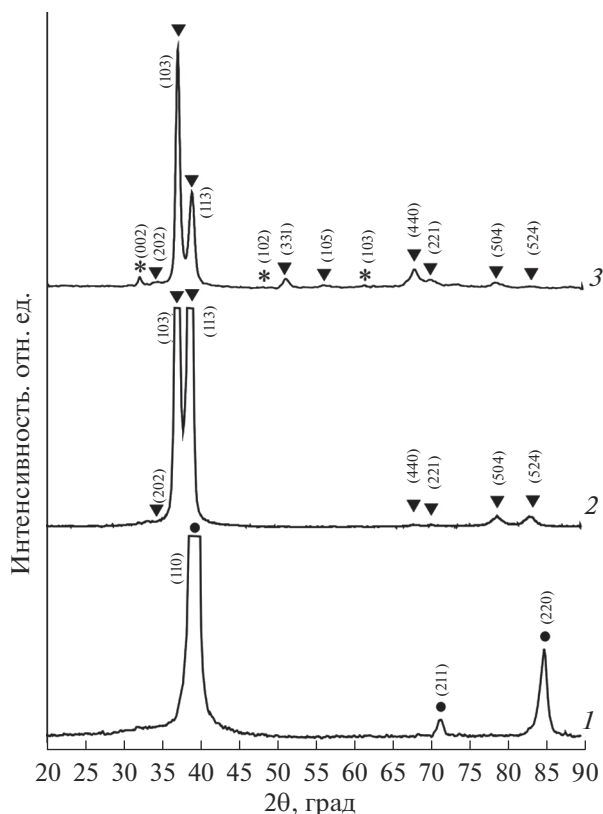


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий системы молибден–кадмий с различным содержанием кадмия: 1 – 60.6, 2 – 65.4, 3 – 69.9 ат. %. ● – твердый раствор Cd в Mo; ▼ – х-фаза; * – Cd.

Для определения состава обнаруженной фазы были выполнены ПЭМ-исследования образца с концентрацией кадмия 68.0 ат. % (рис. 5). Образец представляет собой пленку, состоящую из выращенных частиц различных размеров и формы. Крупные частицы пленки имеют размеры $d = 0.2–0.5$ мкм и характеризуются островковой формой с неоднородной толщиной и рваными неровными краями. Частицы средних размеров имеют преимущественно глобулярную форму, а их размеры изменяются в диапазоне 40–180 нм. Частицы с размерами менее 40 нм, которые можно условно отнести к мелкодисперсным, составляют основу пленки. На изображении крупные частицы имеют темный контраст из-за большей толщины, более мелкие по размеру частицы более прозрачны, что указывает на их меньшую толщину.

Как следует из электронограммы покрытия с концентрацией кадмия 68.0 ат. % (рис. 6), все линии, приведенные в табл. 2, имеют изображения в виде колец с соответствующими размерами.

Общее картирование, проведенное по результатам ЭДС-анализа покрытия с концентрацией

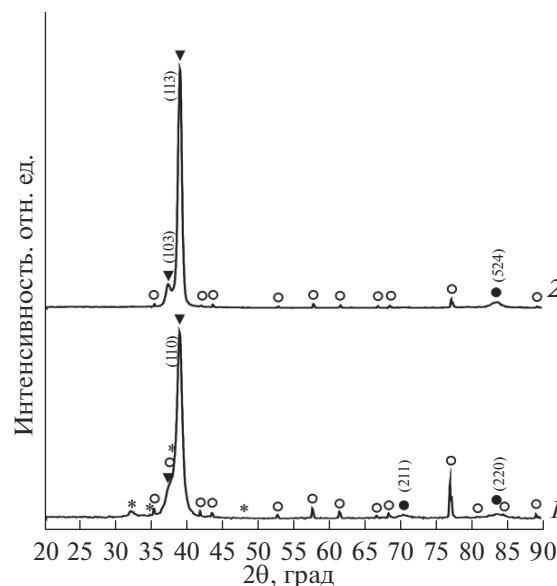


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий с содержанием кадмия 60.6 (1) и 60.7 ат. % (2), ● – твердый раствор Cd в Mo; ▼ – х-фаза; * – Cd; ○ – поликор (α - Al_2O_3).

кадмия 68.0 ат. % показывает, что молибден однородно распределен по всей поверхности образца и входит в состав частиц, кадмий локализуется в крупных частицах. Количественный анализ элементного состава покрытия был проведен с помощью метода CliffLorimerthinratiosection [10]. Результат численной обработки ЭДС-спектра дает следующие результаты: Mo – 33.92 ат. %, Cd – 66.08 ат. %.

На основании результатов ЭДС-анализа мелкодисперсных образований в пленке, а также общего содержания кадмия в покрытии при появлении х-фазы, можно утверждать, что атомное соотношение кадмия к молибдену в новой фазе равно 2 : 1, а формула соответствует MoCd_2 .

Используя совокупность полученных данных, мы построили элементарные ячейки твердого раствора кадмия в молибдене с концентрацией 50 ат. % Cd (рис. 7а) и 57.3 ат. % Cd (рис. 7б) и предполагаемый вид элементарной ячейки интерметаллида MoCd_2 (рис. 7в). По мере накопления в решетке кадмий сначала замещает атом молибдена в центре элементарной ячейки (50 ат. % Cd), затем при повышении его концентрации еще один атом кадмия встраивается в решетку молибдена, замещая атом молибдена в одной из вершин куба (рис. 7б), 57.3 ат. % Cd). Дальнейший рост концентрации кадмия в покрытии сопровождается трансформацией элементарной ячейки из кубической в тетрагональную, где атомы кадмия рас-

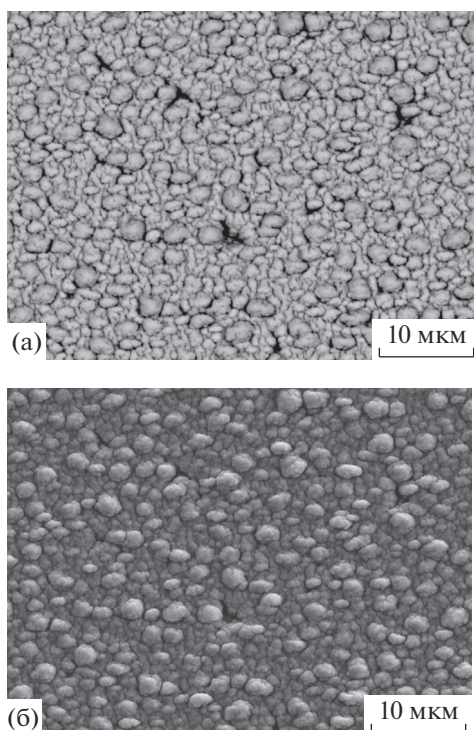


Рис. 4. РЭМ-изображения пленочного покрытия системы молибден–кадмий с содержанием Cd 69.9 ат. %, полученные в различных режимах: а – в обратно рассеянных электронах в режиме сравнения, б – во вторичных электронах.

полагаются в центре на боковых гранях ячейки: 66.6 ат. % Cd (рис. 7в).

Для исследования термической стабильности полученной фазы интерметаллида MoCd_2 были проведены вакуумные отжиги при температуре 200 и 300°C. Отжиг при температуре 200°C не выявил каких-либо изменений в исследуемых образцах, а при 300°C соединение теряет кадмий (вследствие испарения) и появляется фаза молибдена, при этом покрытие рассыпается в ультрадисперсный порошок, частицы которого не связаны друг с другом (рис. 8). Размеры отдельных частиц порошка варьируются в пределах от 2 до 0.1 мкм.

Положение концентрационных диапазонов существования фаз, обнаруженных в исходных пленочных покрытиях, полученных ионно-плазменным формированием, показано на диаграмме состояния системы Mo–Cd (рис. 9).

При измерении электрического сопротивления соединения MoCd_2 в пленке при понижении температуры от комнатной до 11 К (рис. 10) установлен металлический тип электропроводности, при этом сопротивление уменьшается от 0.2 до 0.118 Ом.

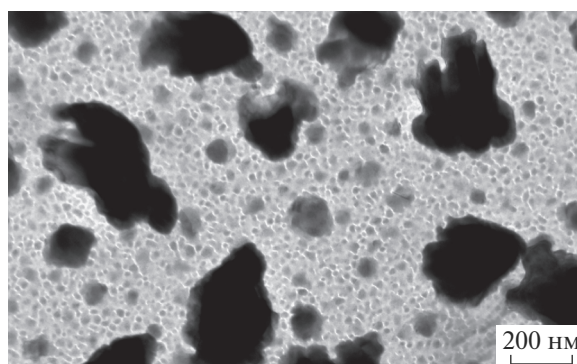
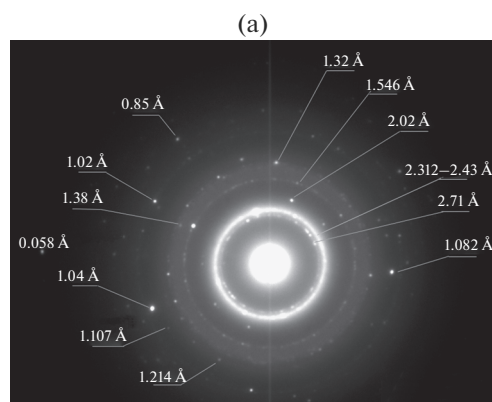
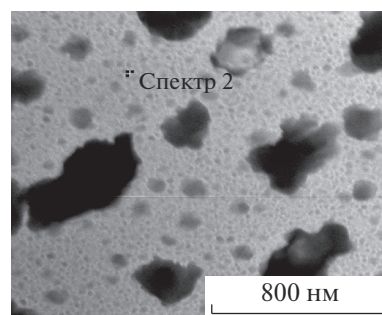


Рис. 5. Микроструктура образца покрытия (68.0 ат. % Cd).



(б)



(в)

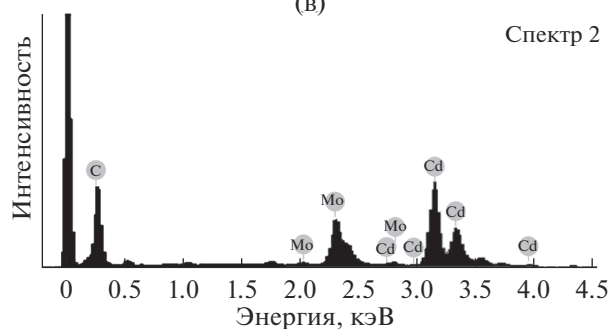


Рис. 6. Расшифровка электрограммы (с длиной камеры 500 мм) (а), область получения ЭДС-спектра (б) и соответствующий ей ЭДС-спектр (в).

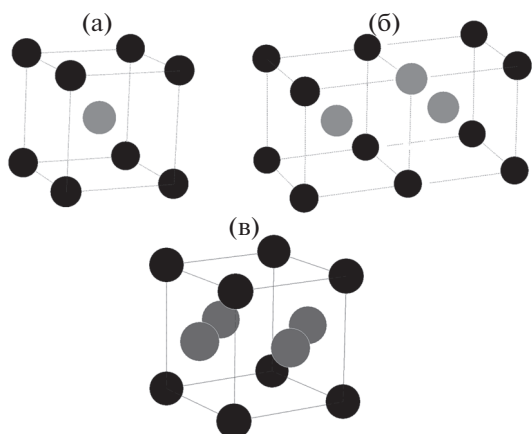


Рис. 7. Элементарные ячейки твердого раствора кадмия в молибдене с концентрацией 50 ат. % Cd (а), 57.3 ат. % Cd (б) и интерметаллида MoCd₂ (в); черные кружки – Mo, серые кружки – Cd.

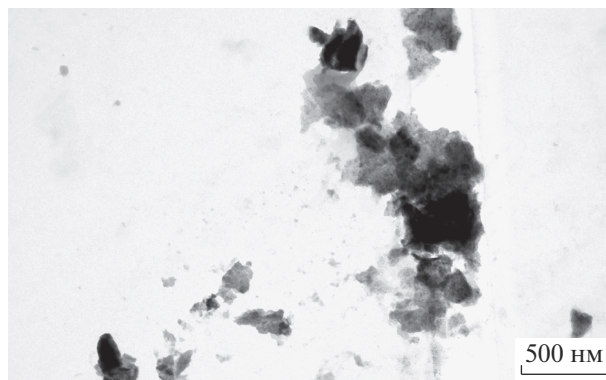


Рис. 8. ПЭМ-изображение частиц молибдена после испарения кадмия.

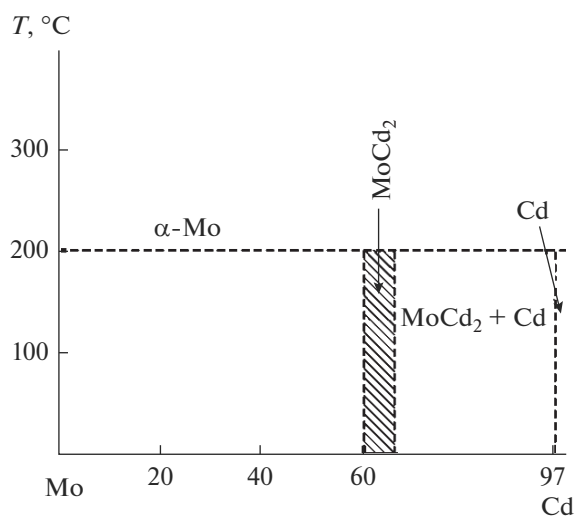


Рис. 9. Концентрационные диапазоны существования фаз в исходных пленочных покрытиях.

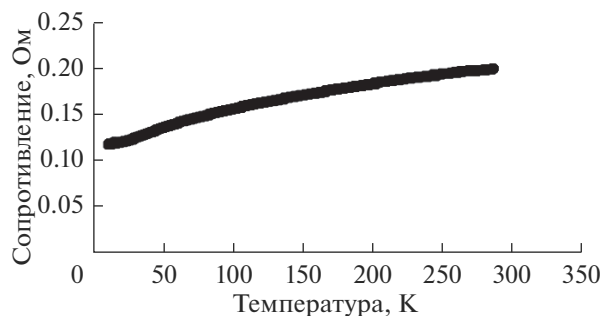


Рис. 10. Зависимость сопротивления образца фазы MoCd₂ от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сосаждении ультрадисперсных частиц молибдена и кадмия на перемещающиеся подложки впервые получены твердые растворы – сплавы металлов, несмешивающихся при традиционных методах получения до концентрации 57.3 ат. % Cd. Тем самым подтверждена теория термофлуктуационного плавления и коалесценции малых частиц, результатом которой стали полученные сплавы на основе молибдена и кадмия.

При концентрации 60–66 ат. % Cd обнаружена новая фаза, идентифицированная как MoCd₂, полученная непосредственно во время формирования пленочного покрытия, имеющая тетрагональную гранецентрированную решетку с пара-

метрами $a = 0.78231$ нм, $c = 0.77039$ нм. Определены рентгенографические данные для идентификации интерметаллида. Термическая стойкость нового интерметаллида ограничена 200°C.

Синтезированная фаза MoCd₂ обладает металлическим типом проводимости.

Подобный способ изготовления сплавов и синтеза соединений может быть распространен на другие металлические системы, составляющие которых не смешиваются традиционным способом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты № AP05130933/ГФ5 и AP05130967/ГФ5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 559.
2. Исхаков Р.С., Кузовникова Л.А., Комогорцев С.В., Денисова Е.А., Балаев А.Д., Мальцев В.К., Бондаренко Г.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 2. С. 43.
3. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Цай К.В., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2014. Т. 115. № 5. С. 532.
4. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 59.
5. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 75.
6. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Шабанова Т.А., Сукуров Б.М., Жаканбаев Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 11. С. 81.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. Москва: Машиностроение, 2001. С. 429.
8. Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. // ФММ. 2004. Т. 97. № 4. С. 49.
9. Tabular Processor for X-ray Diffractometry RTP / rtp32.cab, RTP 4.2 для Win32, английская версия от 1.02.2014.
10. Metcalfe E., Broomfield J.P. // Journal de physique. Colloque C2. 1984. supplment au n02. Т. 45. P. C2.

X-ray and Electron Microscopic Confirmation of the Existence of the MoCd₂ Phase in Film Coatings of the Molybdenum and Cadmium System

V. N. Volodin¹, Y. Zh. Tuleushev¹, *, E. A. Zhakanbaev¹, K. V. Tcai¹

¹Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Republic of Kazakhstan

*e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Ion-plasma spraying and co-precipitation of ultrafine particles of Mo and Cd for the first time produced solid solutions - alloys to a concentration of 57.3 at. % Cd in the film, which confirms thermal fluctuation melting and coalescence of small particles. During the formation of coatings by molybdenum and cadmium nanolayers with a thickness of less than 2 nm in the concentration range 60–66 at. % Cd, a new phase was detected, identified as MoCd₂, obtained directly during film coating formation, having a tetragonal face-centered lattice with parameters $a = 0.78231$ nm, $c = 0.77039$ nm. Radiographic data for identification of the intermetallic compound were determined. The unit cell MoCd₂ is built. As cadmium accumulates in the lattice, it first replaces the molybdenum atom in the center of the unit cell, then another cadmium atom is embedded in the molybdenum lattice, replacing the atom in one of the cube vertices and this is accompanied by the transformation of the cell from cubic to tetragonal, where cadmium atoms are embedded in pairs on the side faces cells in the MoCd₂ connection. The thermal resistance of the intermetallic is limited to 200°C. The synthesized MoCd₂ phase has a metallic conductivity type.

Keywords: hafnium, cadmium, magnetron sputtering, new phase.