

УДК 544.227.022.344.2

НИТЕВИДНЫЕ МИКРОКРИСТАЛЛЫ КАДМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ НИОБИЙ–КАДМИЙ

© 2020 г. В. Н. Володин^{a, b}, Ю. Ж. Тулеушев^{a, *}, Б. М. Сукуров^b,
Е. А. Жаканбаев^a, А. S. Kerimshe^a

^aРГП Институт ядерной физики, Алматы, 050032 Республика Казахстан

^bАО Институт металлургии и обогащения, Алматы, 050010 Республика Казахстан

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

Поступила в редакцию 17.11.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 15.01.2020 г.

При формировании пленочных покрытий системы ниобий–кадмий поочередным осаждением распыленных в плазме низкого давления ультрадисперсных частиц ниобия и кадмия на перемещающуюся подложку на образцах с концентрацией 55.3–84.2 ат. % Cd (остальное Nb) методом растровой электронной микроскопии обнаружены нитевидные микрокристаллы. Кристаллы отличаются по форме, длине и диаметру, при этом такие кристаллы отсутствуют на пленочных покрытиях из элементного кадмия. Методом рентгеноспектрального анализа показано, что элементный состав нитевидных кристаллов отвечает Cd. Подтверждено предположение о вероятности участия паровой фазы, представленной кадмием, вследствие высокой относительной величины давления пара над наночастицами в формировании нитевидных кристаллов.

Ключевые слова: кадмий, ниобий, нитевидные микрокристаллы, электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096020070183

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекает использование размерного эффекта, как в теоретической, так и прикладной области, открывающего новые технологические возможности получения новых материалов. К настоящему времени выполнено значительное количество работ, посвященных влиянию размера частиц на температуру плавления [1–7], термодинамику малых образований [8–11], структуру материала и др. Тем не менее влияние паровой фазы над малыми частицами на процесс формирования покрытий и сопутствующие этому эффекты не рассматривались.

Вместе с тем, ранее при формировании пленочных покрытий соосаждением распыленных в плазме низкого давления наноразмерных кластеров отмечены единичные проявления нитевидных микрокристаллов (НМК) в системах тантал–кадмий [12] и вольфрам–кадмий [13] на поверхности покрытий с большим содержанием кадмия в двойной системе – 56.6 и 74.0 ат. % соответственно.

При нанесении подобным образом покрытий в системе ниобий–кадмий [14] получены пленки с концентрацией до 86.2 ат. % Cd. В системах с концентрацией Cd менее 64.5 ат. % покрытие представлено твердыми растворами: сплавами с ОЦК-решеткой, параметр которой линейно увеличивается вследствие того, что атомы кадмия имеют больший атомный радиус, чем атомы ниобия: $(r_a)_{Cd} = 0.1727$ нм, $(r_a)_{Nb} = 0.1625$ нм. При содержании 68 ат. % Cd в покрытии обнаружено новое соединение, идентифицированное как дикадмид ниобия ($NbCd_2$) [14]. В этой системе также случайным образом обнаружены нитевидные кристаллы на поверхности покрытия с концентрацией кадмия 64.2 ат. %.

Другими исследователями подобные факты не наблюдались, равно как и не было попыток объяснения причин их появления применительно к рассматриваемому способу получения образцов.

Ранее автором [15] изучен процесс роста НМК в вакууме при напылении кадмия источником Кнудсена на стеклянную подложку, покрытую слоями серебра и углерода толщиной 10–12 нм, с

наблюдением в оптическом стереомикроскопе и электронном микроскопе. Однако, в нашем случае присутствует двухкомпонентная система, одним из составляющих которой является кадмий.

Возможный механизм без каталитического формирования НМК, по-видимому, аналогичен образованию нитевидных нанокристаллов нитрида галлия [16–18], выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, при этом механизм состоит из двух стадий: сначала происходит нуклеация островков и формирование их по размерам, затем – трансформация наноструктур в нитевидные нанокристаллы. Начальная стадия роста нитевидных кристаллов в пленках нитрида галлия, рассмотренная в работе [17], 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, достигших некоторого критического размера, количеству образовавшихся нитевидных кристаллов. Данное предположение явно не соотносится с результатами наших исследований.

В нашем случае вероятность образования НМК на несколько порядков ниже, тем не менее механизм их образования в приведенной последовательности стадий отрицать нельзя. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты работы [19], согласно которым, с уменьшением размера частиц (Ag) радиусом 8–13 нм при отжиге при 500°C давление пара над ними возрастает в соответствии с термодинамической формулой Томсона. Иначе говоря, вполне вероятно, принимая во внимание высокое давления пара кадмия по отношению к другим металлам, участие паровой фазы, представленной кадмием, в формировании НМК.

Кроме того, при рассмотрении термодинамики малых систем Родунер Э. (Roduner E.) отметил несколько ключевых моментов [20], в частности, для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии и фазовых переходах теряют физический смысл, при этом температура плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказывается ниже соответствующих значений объемной фазы.

Следует отметить, что термин “кипение” в отношении металлов является условным, вслед-

ствие физической невозможности зарождения парового пузыря в толще расплава большой плотности. За температуру “кипения” принимают температуру, при которой давление насыщенного пара металла равно атмосферному.

Из отмеченного автором [20] вытекает следующее: давление пара над ультрадисперсными квазижидкими частицами металла (образование сплавов при низкой температуре (100–200°C) подтверждает их жидкоподобное состояние) значительно выше, чем над компактным металлом и подразумевает постоянное присутствие паровой фазы над наночастицами. Следовательно, и пересыщение паровой фазы (возможно локальное) при этих условиях легко достижимо и способствует росту нитевидных кристаллов из паровой фазы, происходящему одновременно с процессом осаждения распыленных наночастиц.

В данной работе нами выполнено исследование по целенаправленному поиску НК на поверхности пленочных покрытий системы ниобий–кадмий, определению элементного состава нитевидных кристаллов и, по возможности, условий их образования.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для формирования образцов покрытий использована ионно-плазменная установка с двумя ДС-магнетронами планарного типа, расположенными на боковых стенках вакуумной камеры напротив друг друга. В качестве мишеней диаметром 40 и толщиной 4 мм были использованы ниобий с содержанием 99.96 мас. % основного элемента и кадмий (99.99 мас. %). Для обеспечения равномерности состава покрытия подложки, закрепленные на карусельном устройстве, перемещали через потоки распыляемых материалов. Толщина единичных слоев, напыляемых за один проход, составляла: для ниобия 0.3–2.1 нм, для кадмия 0.4–1.9 нм. Суммарная толщина покрытия (0.9–2.1 мкм) достигалась при многократном проходе подложек через потоки распыляемых металлов, скорость перемещения при этом составляла $5 \times 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Массовое соотношение Nb : Cd в пленке регулировали путем изменения подводимой на магнетроны мощности, контроль проводили весовым методом: по массе распыленного и осажденного каждого из элементов во время формирования покрытия. Для сравнения были

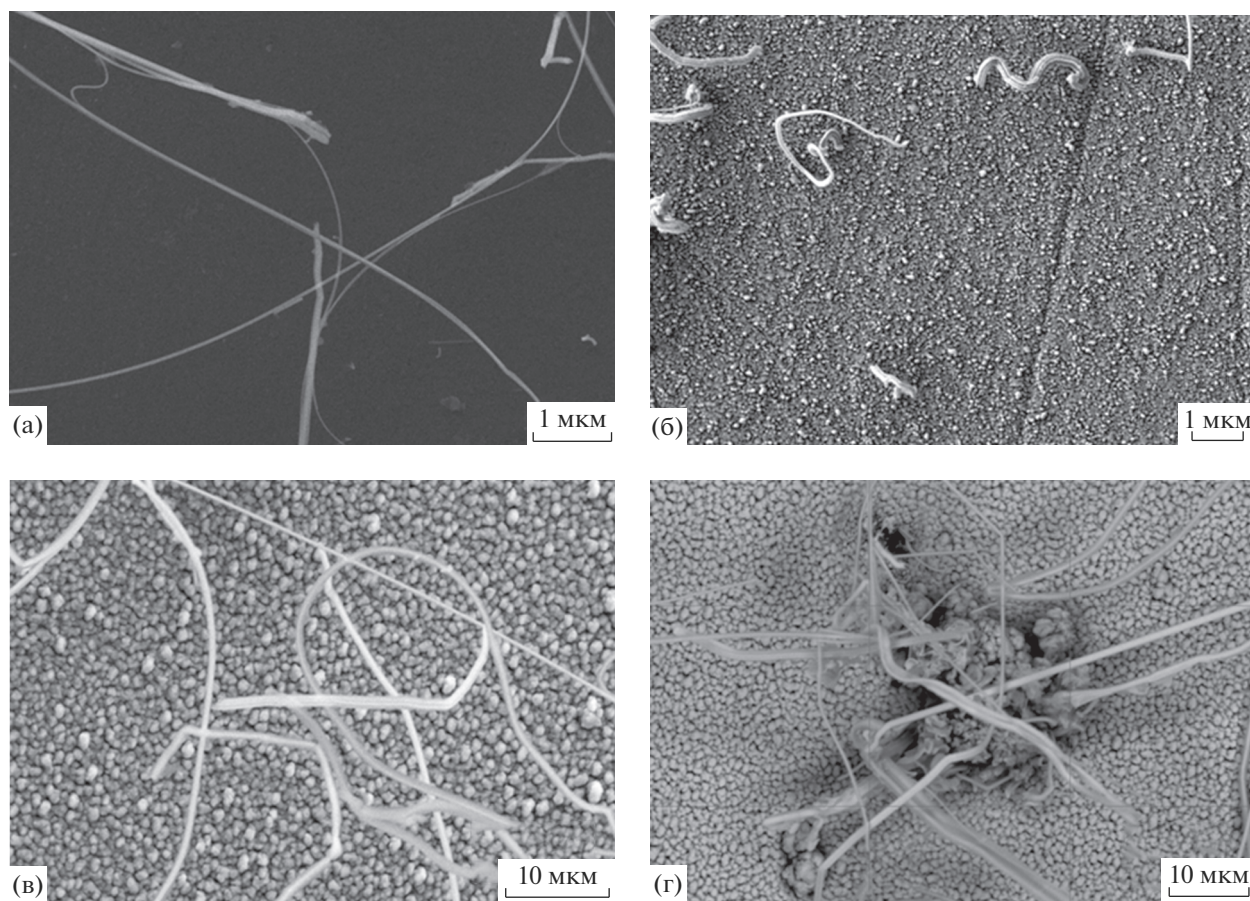


Рис. 1. РЭМ-изображения нитевидных кристаллов на поверхности пленочного покрытия системы ниобий–кадмий с содержанием Cd, ат. %: а – 55.3; б – 60.4; в, г – 84.2.

сформированы образцы покрытий из кадмия с разной величиной единичных слоев.

Исследования морфологии пленочных покрытий проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) JXA-8230 (JEOL).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения на предмет поиска НК использованы образцы пленочных покрытий с концентрацией кадмия 28.9, 47.4, 55.3, 60.4, 64.6, 84.2 и 100 ат. % Cd.

На поверхности образцов пленочного покрытия, сформированной микрокристаллами глобулярной формы, в интервале концентраций 55.3–84.2 ат. % Cd (остальное ниобий) обнаружены нитевидные микрокристаллы (рис. 1), отличаю-

щиеся по форме, длине и диаметру. Наряду с относительно прямыми НК, отмечены нитевидные кристаллы разнообразной по форме. Диаметр НК не превышает 400 нм. Присутствуют НК различного диаметра, сформированные в одинаковых условиях. Определение соотношения длины к меньшему измерению затруднено вследствие того, что длина НК превышает размеры снимка.

Поиск НК на поверхности пленок из чистого кадмия в интервале толщины субслоев (0.24–6.4 нм) – размеров наночастиц кадмия, перекрывающих интервал размеров субслоев кадмия при формировании двойной системы, обеспечивающих рост нитевидных кристаллов, не привел к положительному результату (рис. 2).

Обнаружение НК в определенном интервале концентраций кадмия (55.3–84.2 ат. %) свидетельствует с одной стороны о необходимости на-

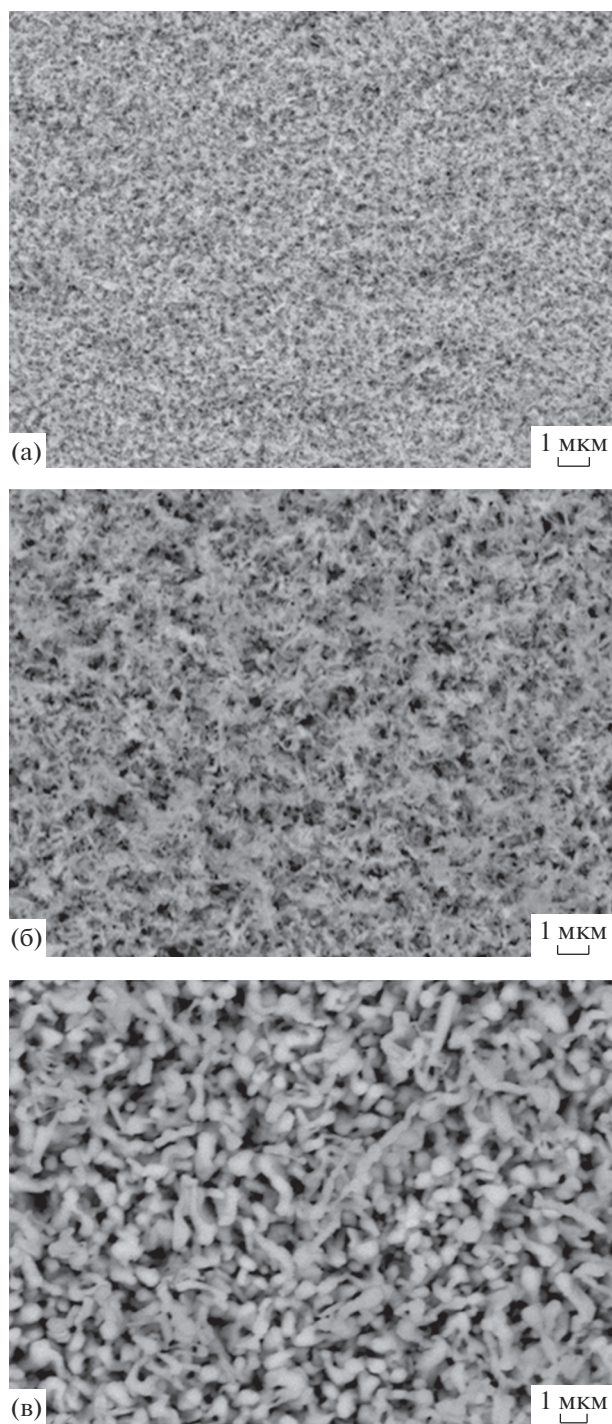


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности пленок кадмия, сформированных субслоями толщиной, нм: а – 0.24; б – 0.91; в – 6.4.

сыщения до определенной степени паровой фазы кадмия, с другой – о наличии существования зародышей фазы НМК. Появление этих зародышей обеспечено процессом формирования двойной системы с различным фазовым составом, вклю-

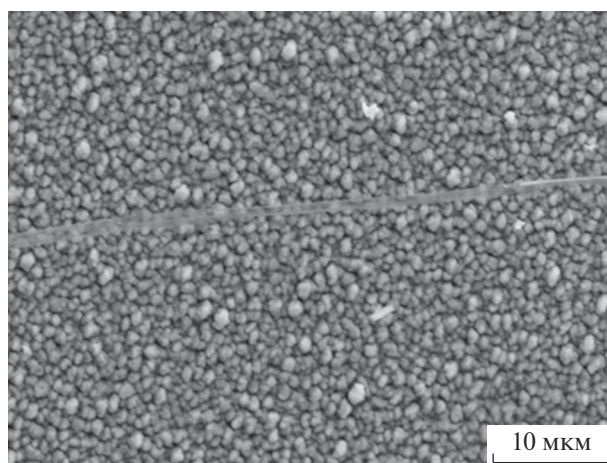


Рис. 3. Нитевидный кристалл и оксидная оболочка от него на поверхности покрытия ниобий–кадмий (84.2 ат. % Cd).

чающим твердый раствор, интерметаллическое соединение (NbCd_2), кадмий элементный с весьма малым количеством растворенного ниобия [14]. Присутствие при нанесении покрытия только наночастиц кадмия не обеспечивает зародышеобразования НМК, несмотря на аналогичный состав паровой фазы.

Исследование элементного состава НМК методом РСМА было затруднено из-за размеров объекта (поперечник вискерса 100 нм и менее) и испарения нитевидного кристалла под действием электронного пучка. В результате под воздействием электронного пучка в НМК происходит испарение металла, а на поверхности пленки остается лишь оксидный слой, покрывавший НК при извлечении образца в атмосферу после напыления. На рис. 3 видны часть НМК и продолжением прозрачная оксидная оболочка от него.

Вследствие невозможности прямого определения состава микрозондированием из-за разрушения кристаллов, состав нитевидных образований осуществлен картированием (рис. 4). В результате установлено, что НМК представлены элементарным кадмием.

Нитевидные кристаллы, представляющие собой элементарный кадмий, подтверждают наличие насыщенной паровой фазы и ее непосредственное участие в формировании НК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РЭМ и РСМА при исследовании пленочных покрытий системы ниобий–кадмий

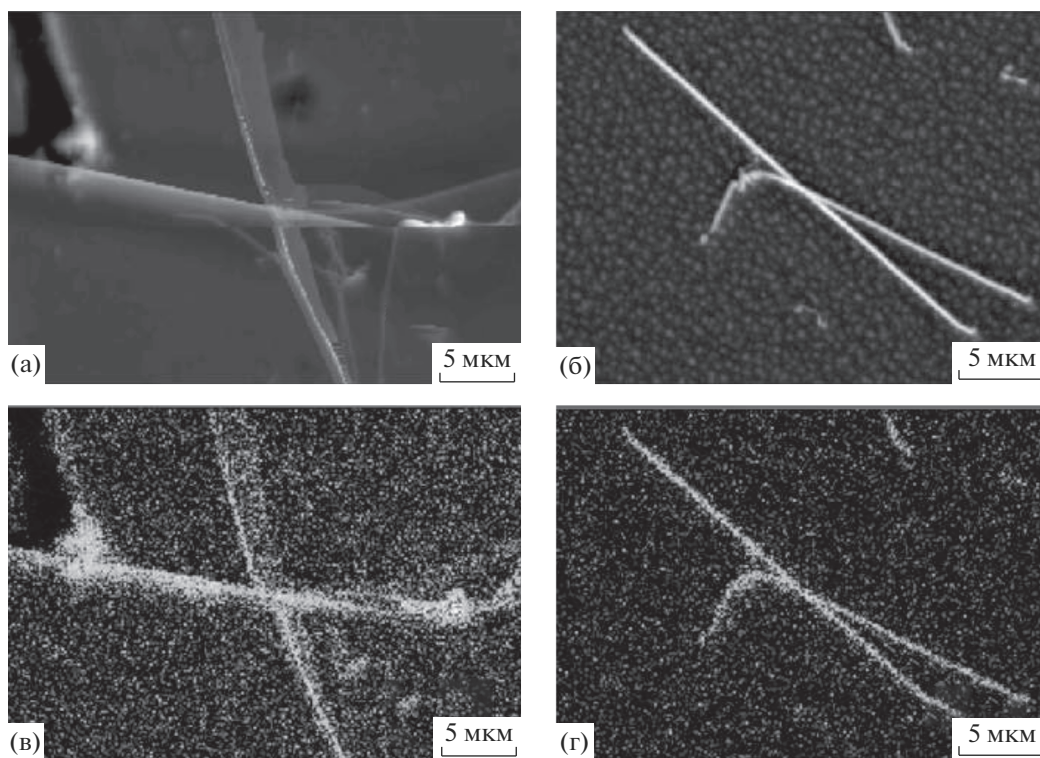


Рис. 4. Картирование методом РСМА нитевидных кристаллов на поверхности пленочного покрытия системы ниобий – кадмий с содержанием Cd, ат. %: а – 55.3; б – 64.2.

в интервале концентраций 55.3–84.2 ат. % Cd (остальное ниобий) обнаружены нитевидные микрокристаллы, различающиеся по форме, длине и диаметру. Механизм образования НМК предположительно состоит из двух стадий: вначале происходит нуклеация островков и формирование их по размерам, затем трансформация наностровков в нитевидные нанокристаллы. Отсутствие НМК на поверхности пленок из элементного кадмия пока не нашло объяснения. В результате картирования методом РСМА установлено, что НМК представлены кристаллами кадмия. Подтверждено предположение о вероятности участия паровой фазы, представленной кадмием, вследствие высокой относительной величины давления пара над наночастицами в формировании НМК, на что указывает элементный состав кристаллов.

Приведенное исследование может служить отправной позицией для разработки технологии получения нитевидных кристаллов осаждением ультрадисперсных частиц металлов на несущую поверхность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP05132506/ГФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stowell M.J.* // The Philosophical Magazine: A J. Theoretical Experimental and Applied Physics. 1970. V. 22. № 176. P. 1.
2. *Perepezko J.H., Rasmussen D.H.* // J. Non-Crystalline Solids. 1993. V. 156–158. P. 463.
3. *Roduner E.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 583.
4. *Jiang H., Moon K., Dong H.* // Chemical Physics Letters. 2006. V. 429. № 4. P. 492–496.
5. *Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. V. 20. № 2. P. 248.
6. *Долгов А.С., Стеценко Н.В.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 108.
7. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 75.
8. *Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C.* // J. Phys. Chem. Solid. 2018. V. 116. P. 79–85.
9. *Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 4. P. 043515(1–4).

10. Luo W., Su K., Li K., Li Q. // Solid. State Communications. 2011. V. 151. № 3. P. 229.
11. Takagi M. // J. Appl. Phys. 1954. V. 9. № 3. P. 359.
12. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Сукуров Б.М. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 11. С. 30.
13. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 11. С. 63.
14. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. и др. // ФММ. 2018. Т. 119. № 2. С. 180.
15. Neumann H.-G. // Thin Solid Films. 1971. V. 8. № 5. P. 55.
16. Songmuang R., Landre O., Daudin B. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 251902.
17. Landre O., Bougerol C., Renevier H. et al. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 415602.
18. Consonni V., Knelangen V., Gttlhaar L. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 085310.
19. Piuз. F., Borel J.-P. // Phys. Status Solidi (a). 1972. V. 14. № 1. P. 129.
20. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. С. 192.

Filamentous Microcrystals of Cadmium on the Surface of Niobium–Cadmium Films

V. N. Volodin^{1,2}, Yu. Zh. Tuleushev^{1,*}, B. M. Sukurov², E. A. Zhakanbaev¹, A. S. Kerimshe¹

¹*Institute of Nuclear Physics, Ibragimova street, 1, Almaty, 050032 Kazakhstan*

²*Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, 050010 Kazakhstan*

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

At formation a film coatings of the niobium–cadmium system by alternate deposition sputtered of ultrafine niobium and cadmium particles in low-pressure plasma to a moving substrate on samples with a cadmium concentration of 55.3–84.2 at. % (the rest is niobium), researches on SEM (scanning electron microscope) revealed filamentous microcrystals, different in shape, length and diameter and the absence of those on the film coatings of elemental cadmium. By mapping due to evaporation of a metal when an electron beam is touched, it has been established that nanowire are represented by elemental cadmium. The assumption about the probability of the participation of the vapor phase represented by cadmium due to the high relative value of vapor pressure over nanoparticles in the formation of nanocrystals, as indicated by the elemental composition of the crystals, was confirmed.

Keywords: cadmium, niobium, whisker microcrystals, electron microscopy.