

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.93:541.49:539.23'25

СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ Ir—Al₂O₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА© 2009 Н.В. Гельфонд¹*, Н.Б. Морозова¹, И.К. Игуменов¹,
Е.С. Филатов¹, С.А. Громилов¹, Р.И. Квон²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 декабря 2008 г.

Методом химического осаждения из паровой фазы получены покрытия Ir и Ir—Al₂O₃ с толщиной до 5 мкм и скоростью роста до 2,5 мкм/ч на стальных подложках, предварительно покрытых слоем Al₂O₃. В качестве исходных соединений были использованы *трис*-ацетилацетонаты Ir(III) и Al(III). Процесс осаждения проводили при атмосферном давлении в присутствии водорода. Полученные покрытия изучены методами рентгеновской дифракции, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлена зависимость структуры и состава покрытий от условий их получения.

Ключевые слова: композиционные покрытия Ir и Ir—Al₂O₃, химическое осаждение из паровой фазы, иридий(III), алюминий(III), *трис*-ацетилацетонаты.

Иридий привлекает большое внимание исследователей и практиков благодаря редкому сочетанию химических и физических свойств. Являясь представителем металлов платиновой группы, иридий устойчив по отношению к различным химическим воздействиям [1—3] и обладает уникальными физическими свойствами [2, 3].

Ограниченное применение компактного иридия в технике вызвано его высокой твердостью и хрупкостью, вследствие чего его механическая обработка возможна только при температуре выше 800 °С [3], и этот процесс, как правило, очень трудоемок и многостадийен.

В связи с этим наряду с металлургическими технологиями обработки компактного иридия разрабатываются процессы нанесения покрытий из иридия. В последние годы наибольшее распространение для нанесения иридиевых слоев различного назначения получил метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition — CVD) [4—6]. Покрытия наносятся при разложении паров исходного соединения металла на поверхности изделия. Ранее нами был проведен широкий комплекс исследований по изучению влияния условий процессов CVD на характеристики получаемых иридиевых покрытий [7—11].

Целью данной работы было получение иридиевых и Ir-содержащих композиционных покрытий с контролируемой структурой. Одним из путей изменения структуры покрытий является введение допирующих добавок. В работе [10] мы показали возможность осаждения композиционных Ir-содержащих покрытий. В данной работе описана процедура получения покрытий Ir и Ir—Al₂O₃ в восстановительной атмосфере и показано влияние условий осаждения на структурные характеристики покрытий.

В качестве исходных соединений Ir и Al были использованы дважды сублимированные *трис*-ацетилацетонаты металлов — Ir(асас)₃ и Al(асас)₃. Процесс осаждения покрытий проводили на установке, описанной в [12]. Для осаждения двухкомпонентных (по металлам) покры-

* E-mail: gel@che.nsk.su

Условия осаждения покрытий Ir и Ir—Al₂O₃

Образец	Исходное соединение	$T_{\text{исп}}$, °C	$T_{\text{ос}}$, °C	$V_{\text{г-н}}$, л/ч	D , мкм	v , мкм/ч
I	Ir(acac) ₃	215—235	450	2,4	1,8—4,8	0,9—2,4
II	Ir(acac) ₃	215	450	2,4	1,9	0,9
	Al(acac) ₃	185				
III	Ir(acac) ₃	215	450	2,4	2,7	0,9
	Al(acac) ₃	145				

Примечание. $T_{\text{исп}}$ — температура испарителя, $T_{\text{ос}}$ — температура осаждения, $V_{\text{г-н}}$ — расход газаносителя (H₂), D — средняя толщина покрытия, v — средняя скорость роста покрытия.

тий на установке был смонтирован двухзонный испаритель с независимыми нагревателями для Ir(acac)₃ и Al(acac)₃. В испарителе порошкообразные исходные соединения переводили в газовую фазу и потоком водорода с расходом 2,4 л/ч через прогреваемый трубопровод подавали в зону осаждения к поверхности подложки, нагретой до 450 °C. В качестве подложек использовали стальные диски диаметром 25 мм, толщиной 1 мм, предварительно покрытые слоем оксида алюминия с толщиной порядка 2 мкм. Процессы CVD проводили при атмосферном давлении. Варьируемыми параметрами были: температура двух зон испарителя (215—235 °C для Ir(acac)₃ и 145—185 °C для Al(acac)₃) и время осаждения (2—3 ч). Среднюю скорость роста оценивали из средней толщины покрытий, определяемой путем весовых измерений.

Рентгенографическое исследование покрытий проводили на рентгеновских аппаратах ДРОН-3М и ДРОН-РМ4 ($R = 192$ мм, CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках 2,5°) при комнатной температуре.

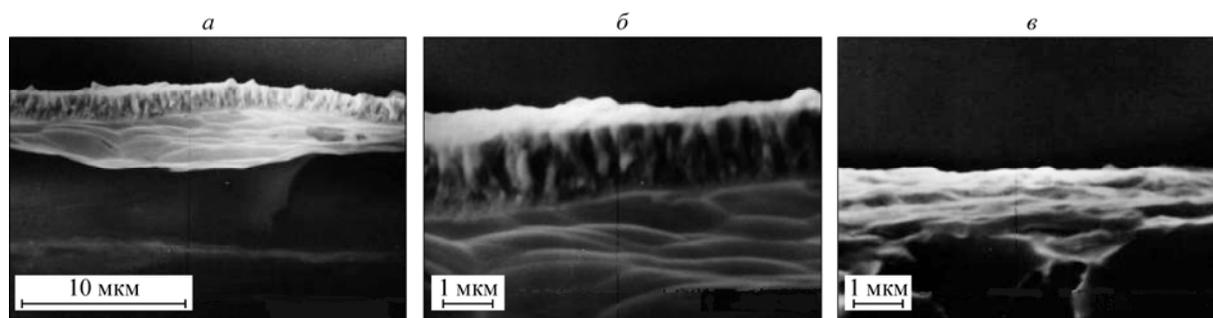
Структуру покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM T200. На всех изображениях образцов в нижней части показана подложка или оправка, белым цветом выделяется поверхностное загрязнение покрытия и скола.

Изучение состава покрытий методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на фотоэлектронном спектрометре VG ESCA SCAN. Условия записи спектров описаны в [10].

Выбор условий массопереноса Ir(acac)₃ и Al(acac)₃ из испарителя к поверхности покрываемой подложки проводили на основании данных о температурной зависимости давления насыщенных паров и термического поведения соединений в конденсированном состоянии [13—15], а также с учетом зависимости скорости массопереноса от температуры испарителя, скорости газаносителя, и поверхности парообразования [16]. Температуру осаждения определяли на основании результатов масс-спектрометрических исследований процессов термораспада паров Ir(acac)₃ [15] и Al(acac)₃ [17], а также смеси паров соединений в вакууме и в водороде при различных концентрациях компонентов в смеси [10]. Условия получения некоторых образцов приведены в табл. 1.

Первым шагом в изучении процессов получения покрытий с контролируемой структурой было осаждение однокомпонентных Ir-покрытий в атмосфере водорода (серия I, см. табл. 1). Получены светло-серые покрытия со средней толщиной до ~ 5 мкм, среднюю скорость осаждения изменяли от 0,9 до 2,4 мкм/ч. Вне зависимости от параметров осаждения при быстром охлаждении Ir-покрытия растрескивались и частично отслаивались от подложки. Плохая адгезия, по-видимому, обусловлена низкой эффективностью формирования переходного слоя Ir—Al₂O₃ при условиях проведения экспериментов.

Для изменения адгезионных свойств были проведены эксперименты по введению в Ir-покрытие допирующей добавки Al₂O₃. Реализованы два основных подхода: получение покры-



СЭМ изображения сколов образца II при различном увеличении (*a*, *б*) и образца III (*в*) (см. табл. 1)

тий переменного состава с максимальным содержанием Al_2O_3 на границе с подложкой и получение смешанных покрытий $\text{Ir}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с примерно равномерным распределением допирующей добавки по толщине покрытия.

При осаждении двухкомпонентных покрытий $\text{Ir}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в восстановительной атмосфере изменяли только температуру испарителя $\text{Al}(\text{acac})_3$ от 145 до 185 °С. При максимальной температуре получено покрытие (образец II, см. табл. 1) со средней толщиной (рассчитанной только по Ir) 1,9 мкм. Цвет покрытия светло-серый, такой же, как и у чисто иридиевых покрытий. Исследование этого образца методом СЭМ показало, что покрытие состоит из двух слоев различной структуры (см. рисунок, *a*, *б*). Первый слой (ближний к подложке), по-видимому, в основном состоит из продуктов разложения $\text{Al}(\text{acac})_3$. По мере расходования $\text{Al}(\text{acac})_3$ (за время проведения эксперимента вся навеска исходного соединения вылетела из лодочки) стал расти слой чистого иридия, что подтверждают данные РФЭС по изучению состава поверхности образца (алюминия на поверхности не обнаружено). Верхний иридиевый слой имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Покрытия, полученные по данной схеме, не отслаивались от подложки. Повышенные адгезионные свойства можно объяснить формированием первого обогащенного по алюминиевой компоненте слоя.

С целью получения смешанных покрытий была понижена температура парообразования $\text{Al}(\text{acac})_3$ (образец III, см. табл. 1). Средняя толщина покрытия, рассчитанная только по иридию, равна 2,7 мкм. Образец III также имеет слоистую структуру (см. рисунок, *в*), при этом каждый слой характеризуется компактной, сплошной структурой.

Состав верхних слоев образца III был изучен методом РФЭС с послойным травлением ионами аргона. Всего проведено 30 циклов травления общей продолжительностью 14,5 ч. После каждого цикла проводили запись обзорного спектра, а в некоторых случаях — и регистрацию спектров фотоэлектронных линий Ir, Al, O и C. Начиная с 26-го цикла (время травления ~ 11 ч), в обзорных спектрах образца III наблюдаются линии алюминия и кислорода, причем положение линий $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ соответствует оксидному состоянию алюминия. Из оценок скорости травления можно предположить, что слой, содержащий оксид алюминия, имеет существенно меньшую толщину, чем верхний слой металлического иридия. Последующее травление открывает новый слой, опять состоящий из металлического иридия.

Таким образом, строение изученных верхних слоев можно описать как два слоя металлического иридия, разделенных более тонким интерфейсным слоем, содержащим оксид алюминия и иридий в металлическом состоянии. Из полученных данных пока невозможно определить, входят ли в состав разделительного слоя смешанные соединения иридия и алюминия типа IrAl_xO_y , наблюдаемые ранее при изучении состава иридиевых покрытий, осажденных на подложках из SiO_2 и Al_2O_3 [9]. Позднее образование смешанных соединений типа IrSi_xO_y в области переходного слоя было подтверждено также в [18]. Покрытия, полученные по этой схеме, не растрескивались и не отслаивались от подложки.

Сравнение относительной интенсивности линий иридия в дифрактограммах, полученных от двухкомпонентных покрытий, осажденных в атмосфере водорода (табл. 2), указывает на на-

Рентгендифрактометрические данные для покрытий Ir—Al₂O₃

Образец	$I_{\text{Ir}(111)}$, %	$I_{\text{Ir}(200)}$, %	$I_{\text{Ir}(220)}$, %	Δ_{FWHM}^* , $\sim 2\theta$	ОКР, нм
II	100	21	33	0,25	43
III	100	20	18	0,45	24
PDF 46-1044	100	55	42	—	—

* Уширение дифракционных линий Ir относительно эталона.

личие в образцах преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры) в направлении (111). Наибольшая текстура отмечена в смешанном покрытии Ir—Al₂O₃ (образец III). Анализ дифрактометрических данных показал также, что полуширина линий сильно отличается у обоих образцов. Это свидетельствует о том, что размеры и совершенство кристаллитов в покрытиях сильно различаются. Согласно полученным данным полуширина линий (FWHM) иридия (111) образца II (0,25° 2θ) в 1,8 раза меньше, чем у образца III (0,45° 2θ). Так же различаются и размеры областей когерентного рассеяния (оцененные по формуле Дебая—Шерера), характеризующие размеры кристаллитов (см. табл. 2).

Таким образом, разработаны способы нанесения покрытий Ir и Ir—Al₂O₃ на стальные подложки предварительно покрытые слоем Al₂O₃ методом CVD в атмосфере водорода. Вне зависимости от параметров осаждения при быстром охлаждении однокомпонентные иридиевые покрытия растрескивались и частично отслаивались от подложки, что обусловлено низкой эффективностью формирования переходного слоя Ir—Al₂O₃ при температуре 450 °С в атмосфере водорода. Для изменения механических свойств в состав иридия вводили допирующую добавку оксида алюминия. Были реализованы два основных подхода: получение покрытий переменного состава с максимальным содержанием Al₂O₃ на границе с подложкой и получение смешанных покрытий Ir—Al₂O₃ с примерно равномерным распределением допирующей добавки по толщине. В обоих случаях покрытия не отслаивались от подложки. В первом случае размер кристаллитов равен 43 нм, верхний иридиевый слой имеет столбчатую структуру. При другом способе структура покрытия существенно изменилась: покрытие состоит из нескольких слоев компактной, сплошной структуры, размер кристаллитов 24 нм. Детальный анализ состава верхних слоев показал, что смешанное покрытие состоит из слоев металлического иридия, разделенных более тонкими интерфейсными слоями, состоящими из оксида алюминия и металлического иридия (и/или их смешанных соединений типа IrAl_xO_y).

Проведенное исследование позволяет целенаправленно изменять параметры процесса CVD для получения иридиевых и Ir-содержащих композиционных покрытий требуемой структуры.

Исследования покрытий методом СЭМ проведены В.С. Даниловичем, за что авторы выражают ему свою искреннюю благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М., Сагалович В.В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. — М.: Атомиздат, 1974.
2. Handley J.R. // *Platinum Metals Rev.* — 1986. — **30**, N 1. — P. 12 — 13.
3. Hunt L.B. // *Ibid.* — 1987. — **31**, N 1. — P. 32 — 41.
4. Garcia J.R.V., Goto T. // *Mater. Transact.* — 2003. — **44**, N 9. — P. 1717 — 1728.
5. Hu C., Wan J., Dai J. // *Platinum Metals Rev.* — 2005. — **49**, N 2. — P. 70 — 76.
6. Kajiwara M., Uemiya S., Kojima T., Kikuchi E. // *Catal. Today.* — 2000. — **56**. — P. 83.
7. Gelfond N.V., Galkin P.S., Igumenov I.K. et al. // *J. Phys. IV.* — 2001. — **11**. — P. 593 — 599.
8. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Galkin P.S. et al. // *Desalination.* — 2001. — **136**. — P. 273 — 280.

9. Бадалян А.М., Белый В.И., Гельфонд Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 605 – 628.
10. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B. et al. // Proc. Internat. Symp. "Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVI-14". Electrochem. Soc. Proc. / Eds. M.D. Allendorf, F. Maury, F. Teyssandier. – Paris, 2003. – **8**. – P. 1327 – 1334.
11. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B., Nizard H. // Chem. Vapor. Depos. – 2007. – **13**, N 11. – P. 633 – 637.
12. Гельфонд Н.В., Бобренко О.Ф., Предтеченский М.Р. и др. // Неорган. матер. – 2009. – **45**, № 6. – С. 718 – 725.
13. Morozova N.B., Zharkova G.I., Semyannikov P.P. и др. // J. Phys. IV France. – 2001. – **11**. – P. 609 – 616.
14. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицина. – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
15. Исакова В.Г., Семянников П.П., Гранкин В.М., Игуменов И.К. // Координац. химия. – 1988. – **14**, № 1. – С. 57 – 62.
16. Gelfond N.V., Mikheev A.N., Morozova N.B. et al. // Int. J. Therm. Sci. – 2003. – **42**. – P. 725 – 730.
17. Вуков А.Ф., Турганбаева А.Е., Игуменов И.К., Семянников П.П. // J. Phys. IV. – 1995. – **5**. – P. 191 – 197.
18. Sun Y.-M., Lozano J., Endle J. et al. // Proc. Internat. Symp. "Fundamental Gas-Phase and Surface Chemistry of Vapor-Phase Materials Synthesis 98-23". Electrochem. Soc. Proc. – 1999. – P. 400 – 406.