

УДК 546.93:541.49:539.23'25

СТРУКТУРА Ir И Ir-Al₂O₃ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА© 2010 Н.В. Гельфонд¹, Н.Б. Морозова¹, И.К. Игуменов¹, Е.С. Филатов^{1*}, С.А. Громилов¹, Ю.В. Шубин¹, Р.И. Квон², В.С. Данилович¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 ноября 2009 г.

Методом химического осаждения из паровой фазы получены Ir и Ir-Al₂O₃ покрытия толщиной до 40 мкм на стальных подложках, предварительно покрытых слоем Al₂O₃. В качестве исходных соединений были использованы *трис*-ацетилацетонаты иридия(III) и алюминия(III). Процессы осаждения проводили при атмосферном давлении в присутствии кислорода. Полученные покрытия изучены методами рентгеновской дифракции, рентгенофотозлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлены зависимости структуры и состава покрытий от условий их получения. Повышение температуры осаждения приводит к формированию Ir покрытий с рыхлой, несплошной структурой, увеличению размеров металлических кристаллитов и росту содержания кислорода в их составе. Увеличение концентрации паров прекурсора в зоне осаждения при постоянной температуре осаждения приводит к образованию Ir покрытий, состоящих из слоев с различной структурой (компактной, столбчатой и зернистой). Наиболее совершенную, компактную, сплошную структуру имеют смешанные Ir-Al₂O₃ покрытия, состоящие из кристаллитов металлического Ir и аморфного Al₂O₃, в которых проявляется выраженная текстура иридия в направлении [1 1 1]. Введение оксидной фазы в состав покрытия приводит к уменьшению размеров кристаллитов Ir вдвое.

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

Неуклонно растущий интерес к процессам, позволяющим получать покрытия из металлов платиновой группы, вызван необходимостью применения этих покрытий в различных областях машиностроения, космической техники, в катализе, микроэлектронике, оптике и ювелирной промышленности.

Особое место в ряду платиновых металлов занимает иридий. Уникальное сочетание высокой температуры плавления, значительной механической прочности и коррозионной стойкости, отсутствие карбидов иридия и высокое сопротивление окислению [1–3] позволяют использовать иридиевые слои для защиты графитовых, керамических и других изделий, работающих в экстремальных условиях.

Известно всего несколько методов осаждения иридиевых покрытий: электролиз расплавленных солей [4, 5], методы физического осаждения из газовой фазы — термическое или электронно-лучевое испарение иридия в высоком вакууме с последующей конденсацией [6–8], катодное распыление, магнетронное напыление [9] и метод химического осаждения из паровой фазы.

* E-mail: filatov@niic.nsc.ru

Физические методы осаждения из газовой фазы используются в основном для получения чистых слоев, поскольку содержание примесей в покрытиях определяется только чистотой исходного металла и количеством остаточных газов в вакуумной камере. К недостаткам данных методов можно отнести трудность нанесения иридиевых покрытий на изделия сложной формы, необходимость изготовления специальных образцов для испарения или распыления, большие "потери" иридия (значительное количество металла осаждается на экраны и специальные ловушки, а не на поверхность покрываемого изделия), сложное конструктивное оформление. При электроосаждении иридия из расплавленных хлоридов Na, K и Cs получают осадки столбчатой структуры [4], что препятствует использованию их в качестве защитных покрытий. Данные процессы в основном используются для электрорафинирования и получения сплавов платиновых металлов [4, 5].

В последние годы наибольшее распространение для нанесения иридиевых слоев различного назначения получил метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapour Deposition — CVD) [см., например, 10—12]. Ранее нами был проведен широкий комплекс исследований по изучению влияния условий CVD процессов на характеристики получаемых иридиевых покрытий [13—22].

Цель данной работы — получение Ir и Ir-содержащих композиционных покрытий с контролируемой структурой. В металлургии известен способ изменения свойств металлов путем введения в их состав нескольких процентов оксидных материалов, получая в итоге дисперсно-упрочненный композит [23—27]. Логично было использовать такой подход и в CVD процессе для управления структурой иридиевых слоев. В качестве допирующего агента был выбран оксид алюминия, поскольку покрытия осаждали на стальные подложки, предварительно покрытые оксидом алюминия. Известно использование CVD процессов соосаждения металлов с оксидами, например: получение Pt-TiO₂ наноструктурированных пленочных композитов с различным соотношением Pt:Ti (от 1:10 до 1:80) [28, 29], изучено их электрохимическое поведение [29]; для использования в качестве катализаторов предложен способ получения пористых покрытий Pt-Al₂O₃ [30]; в работе [31] описан процесс получения Pt-SiO₂ наноразмерных пленок. Цель всех этих исследований — получение слоев с высоким содержанием оксидов. В нашей работе ставилась задача управления структурой металлических иридиевых покрытий путем введения некоторого количества оксида в состав металла. Необходимо отметить, что такой способ контроля структуры иридиевых слоев в CVD процессах в литературе не описан.

В работах [20, 22] были разработаны способы нанесения в атмосфере водорода Ir и Ir-Al₂O₃ покрытий на стальные подложки, предварительно покрытые слоем Al₂O₃. Вне зависимости от параметров осаждения при быстром охлаждении однокомпонентные иридиевые покрытия растрескивались и частично отслаивались от подложки. Для изменения механических свойств в состав покрытия 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 Ir-Al₂O₃ покрытий с примерно равномерным распределением допирующей добавки по толщине. В обоих случаях покрытия не отслаивались от подложки. В первом случае нижний слой имеет компактную структуру, верхний иридиевый слой — столбчатую структуру. Во втором случае структура покрытия существенно изменилась: покрытие состоит из нескольких слоев компактной, сплошной структуры. 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).

В данной работе описана процедура получения Ir и Ir-Al₂O₃ покрытий в окислительной атмосфере и показано влияние условий осаждения на структурные характеристики покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений (прекурсоров) для получения Ir и Ir-Al₂O₃ покрытий использовали *трис*-ацетилацетонаты этих металлов — Ir(acac)₃ и Al(acac)₃. Комплексы очищали

двукратной зонной сублимацией при пониженном давлении. Соединения идентифицировали по температурам плавления, ИК спектрам, данным химического анализа и масс-спектрометрии.

Выбор условий массопереноса прекурсоров из испарителя к поверхности покрываемой подложки проводили на основании данных по изучению температурной зависимости давления насыщенных паров и их термического поведения в конденсированном состоянии [32—34], а также с учетом зависимостей скорости массопереноса от температуры испарителя, скорости газа-носителя, агрегатного состояния соединения и поверхности парообразования [35]. Диапазон изменения температуры осаждения определяли на основании результатов исследований процессов разложения паров исходных соединений на нагреваемой подложке. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии были изучены процессы термораспада паров $\text{Ir}(\text{асас})_3$ [34] и $\text{Al}(\text{асас})_3$ [36] в вакууме и в атмосфере кислорода. Для определения температуры подложки при осаждении двухкомпонентных $\text{Ir}-\text{Al}_2\text{O}_3$ покрытий мы изучили процессы термораспада смеси паров $\text{Al}(\text{асас})_3$ и $\text{Ir}(\text{асас})_3$ в вакууме и в атмосфере кислорода при различных концентрациях компонентов в смеси [20].

Процессы осаждения покрытий проводили на установке, описанной в [37]. Для получения двухкомпонентных (по металлам) покрытий на установке был смонтирован двухзонный испаритель с независимыми нагревателями для $\text{Ir}(\text{асас})_3$ и $\text{Al}(\text{асас})_3$. В испарителе порошкообразные исходные соединения переводили в газовую фазу и потоком газа-носителя (Ar) с расходом 3 л/ч через прогреваемый трубопровод подавали в зону осаждения к поверхности нагретой подложки. На выходе прогреваемого трубопровода был установлен конический формирователь газового потока для направления смеси паров исходных соединений и газа-носителя на центральную часть подложки. Формирователь расположен на расстоянии 3—4 мм от поверхности подложки. Таким образом обеспечивали: во-первых, повышение эффективности CVD процесса, во-вторых, неравномерность концентрации газообразных исходных соединений вдоль поверхности подложки от центра к краю. Такое конструктивное решение приводит к существенному градиенту толщины покрытия, что позволяет изучать структуру покрытия в зависимости от скорости осаждения на одном образце при одинаковой температуре.

В качестве подложек использовали стальные диски диаметром 25 мм, толщиной 1 мм, предварительно покрытые слоем оксида алюминия толщиной ~1 мкм. CVD процессы проводили при атмосферном давлении, температуры двух зон испарителя поддерживали постоянными (235 °C для $\text{Ir}(\text{асас})_3$ и 145 °C для $\text{Al}(\text{асас})_3$), в качестве варьируемых параметров были: температура подложки (320—340 °C), расход газа-реагента (кислорода) от 0,2 до 1,2 л/ч и время осаждения (2—5 ч). Среднюю скорость роста оценивали из средней толщины покрытий, определяемой путем весовых измерений. Условия получения некоторых образцов приведены в табл. 1.

Рентгенографическое исследование покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-RM4 ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке,

Т а б л и ц а 1

Условия осаждения Ir и $\text{Ir}-\text{Al}_2\text{O}_3$ покрытий

Образец	Исходное соединение	$T_{\text{исп}}$, °C	$T_{\text{ос}}$, °C	$V_{\text{г-р}}$, л/ч	D , мкм	v , мкм/ч
I	$\text{Ir}(\text{асас})_3$	235	340	0,2	2,2	1,1
II	$\text{Ir}(\text{асас})_3$	235	320	1,2	3,1	1,0
III	$\text{Ir}(\text{асас})_3$	235	320	1,2	5,5	1,1
IV	$\text{Ir}(\text{асас})_3$	235	320	1,2	17,3	3,5
V	$\text{Ir}(\text{асас})_3$	235	320	1,2	Макс. 20	—
	$\text{Al}(\text{асас})_3$	145				

Примечание: $T_{\text{исп}}$ — температура испарителя, $T_{\text{ос}}$ — температура осаждения, $V_{\text{г-р}}$ — расход газа-реагента (O_2), D — средняя толщина покрытия, v — средняя скорость роста покрытия, расход газа-носителя (Ar) — 3 л/ч.

регистрация в пошаговом режиме). Высота и ширина щелей, определяющих расходимость первичного пучка в экваториальной плоскости и в аксиальном направлении были подобраны так, чтобы облучаемая область (~7×13 мм) не выходила за пределы покрытой части подложки.

Для изучения покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были приготовлены сколы образцов. Структуру образцов исследовали на электронном микроскопе JSM T200. На всех изображениях СЭМ в нижней части показана подложка, в верхней части — оправка, белым выделяется поверхностное загрязнение покрытия и скола.

Изучение состава покрытий методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием излучения AlK_α. Остаточное давление газов в камере анализатора не превышало 10⁻⁶ Па. Калибровку спектров проводили относительно значений энергии связи $E_{св}(Au4f_{7/2}) = 84,0$ эВ и $E_{св}(Cu2p_{3/2}) = 932,7$ эВ. Начальную очистку образцов и профилирование концентраций по глубине проводили травлением ионами аргона с помощью ионной пушки AG21 производства Vacuum Generators. Для уменьшения кратерного эффекта ионный пучок был сфокусирован так, чтобы диаметр зоны травления вдвое превышал линейные размеры исследуемой зоны образца. Оценочная скорость травления составляла 0,15 мкм/ч при плотности ионного тока ~40 мкА/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным масс-спектрометрических исследований [34, 36] в присутствии кислорода, во-первых, понижаются температуры начала разложения паров индивидуальных соединений как иридия, так и алюминия по сравнению с вакуумом и водородной атмосферой и, во-вторых, основными летучими продуктами разложения паров соединений являются вода и углекислый газ, что уменьшает содержание соосажденного углерода. В связи с этим, добавление кислорода, как правило, приводит к получению более чистых покрытий в сравнении с процессами, проводимыми в вакууме и в водороде, где в качестве газообразных продуктов реакции термоллиза присутствуют лиганд и различные углеводороды.

В работе [19] мы показали, что при осаждении иридиевых покрытий в присутствии кислорода на лейкосапфир (Al₂O₃) в области раздела покрытие—подложка образуется интерфейсный слой состава IrAl_xO_y. Толщина этого слоя возрастает с ростом температуры осаждения, что должно приводить к увеличению адгезионной прочности покрытий. Однако, как правило, увеличение температуры подложек приводит к формированию покрытий с более рыхлой структурой. В свою очередь, понижение температуры осаждения приводит к уменьшению эффективности CVD процесса. Одной из целей данного исследования было определение условий получения покрытий с компактной структурой, поэтому разумнее было продвигаться по пути понижения температуры подложки.

По данным масс-спектрометрических исследований процесс разложения паров Ir(acac)₃ в значительной степени чувствителен к присутствию кислорода, причем повышение его содержания приводит к увеличению скорости реакции термораспада комплекса [34]. Таким образом, увеличение расхода кислорода при понижении температуры осаждения — это один из путей повышения эффективности процесса осаждения иридиевых покрытий. При этом необходимо принимать во внимание возможность получения покрытий с высоким содержанием оксидных фаз иридия.

Осажденные иридиевые покрытия со средней толщиной 2,2—20 мкм сильно отличались по внешнему виду. При низких температурах осаждения получаются светло-серые покрытия. Увеличение температуры подложки приводит к потемнению покрытий вплоть до темно-фиолетового цвета. На основании изучения состава систем (Ti подложка)—(Ir-содержащие покрытия) [18] можно предположить, что при увеличении температуры осаждения в составе покрытий происходит увеличение содержания оксидных фаз иридия.

Методом РФЭС изучен состав иридиевых покрытий, полученных при температурах осаждения 340 °С (см. табл. 1, образец I), 320 °С (образец II) и смешанного покрытия Ir-Al₂O₃ (образец V). Положение и форма линии Ir4f для всех образцов соответствует металлическому ири-

Рентгенометрические параметры Ir и Ir-Al₂O₃ покрытий

Образец	$I_{\text{Ir}(111)}$, %	$I_{\text{Ir}(200)}$, %	$I_{\text{Ir}(220)}$, %	$I_{\text{Ir}(311)}$, %	$I_{\text{Ir}(222)}$, %	ОКР, нм
I	100	47	72	53	—	25
II	100	42	36	46	10	6
IV	100	35	28	—	—	7
V	100	21	27	28	8	3
Эталон PDF 46-1044	100	55	42	53	16	

дию, значение энергии связи линии Al2s в образце V отвечает оксидной форме. По данным РФЭС, в состав покрытия также входит кислород — как в виде растворенного (внедренного, междоузельного и т.п.) состояния, так и в составе оксида алюминия — для образца VIII. Повышение температуры осаждения приводит к заметному увеличению содержания растворенного кислорода (от ~3 до ~10 ат.%), вероятно, в связи с большей скоростью наслаивания иридиевой пленки, превышающей скорость поверхностной сегрегации кислорода. Как и ожидалось, содержание углерода в полученных в атмосфере кислорода иридиевых покрытиях незначительно (не более 0,1 ат.%). Профилирование образца V на глубину до 1 мкм показало, что атомное соотношение Ir/Al сохраняется примерно постоянным и составляет ~2,2. Соотношение Ir/Al сохраняется постоянным также на глубину более 1 мкм вплоть до поверхности подложки, что было подтверждено данными энергодисперсионной спектроскопии.

Дифрактограммы образцов были записаны в области углов 2θ от 25 до 95° (табл. 2, рис. 1). На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов I, II, IV и V. Основные дифракционные пики относятся к металлическому иридию. На дифрактограмме образца смешанного покрытия Ir—Al₂O₃ (образец V) имеется заметное поднятие фона (гало) в области углов 2θ 30—40°, которое, по-видимому, вызвано присутствием в покрытии аморфной фазы оксида алюминия. Следует подчеркнуть, что на дифрактограмме подложки имеются пики от закристаллизованного оксида алюминия и нет гало. Кроме этого, такого гало нет и на дифрактограммах однокомпонентных иридиевых образцов, т.е. появление гало однозначно связано с введением в состав покрытия оксида алюминия. Средний размер кристаллитов (рентгенометрически определяли области когерентного рассеяния — ОКР) составляет 25, 6, 7 и 3 нм для образцов I, II, IV и V соответственно (см. табл. 2).

Анализ относительных интегральных интенсивностей пиков в образцах (см. табл. 2) позволяет сделать заключение, что в покрытиях проявляется текстура в направлении [1 1 1], причем наиболее сильно она выражена в образце V (соотношение интенсивностей пиков 111 и 200 ($I_{\text{Ir}(111)}/I_{\text{Ir}(200)}$) равно 5/1, тогда как в нетекстурированных образцах (например, в эталонном образце картотеки PDF 46-1044) оно составляет 2/1). Пики 111 и 200 соответствуют углу падения рентгеновского пучка 20—24°, при этом излучение поглощается в тонком слое (<1 мкм). Если же сравнить относительные интенсивности пиков 311 и 222, для которых угол падения рентгеновского пучка 42—45° и глубина проникания излучения >1,5 мкм, то это отношение ($I_{\text{Ir}(311)}/I_{\text{Ir}(222)}$) равно 7/2 и практически совпадает с таковым для эталонного нетекстурированного образца иридия ($I_{\text{Ir}(311)}/I_{\text{Ir}(222)} = 6,6/2$).

Анализ СЭМ изображений сколов образцов I и II (рис. 2) показал, что понижение температуры осаждения иридиевых

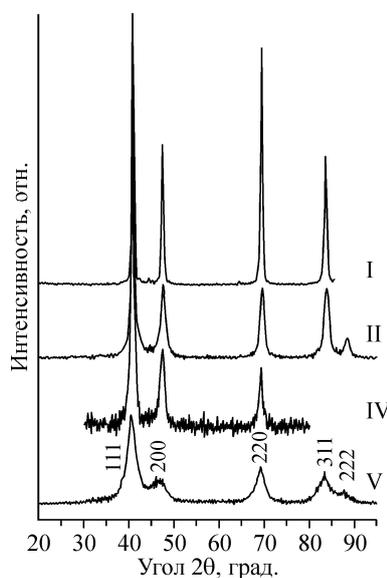


Рис. 1. Дифрактограммы Ir и Ir-Al₂O₃ покрытий (описание образцов I, II, IV, V приведено в табл. 1)

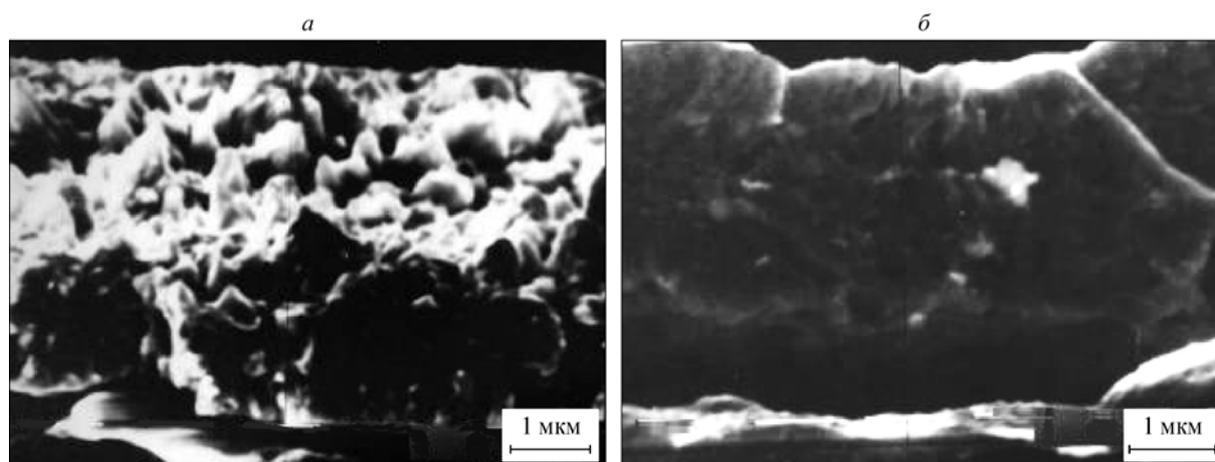


Рис. 2. СЭМ изображения сколов образцов I (а) и II (б)

покрытий в присутствии кислорода приводит к получению более совершенной, сплошной структуры. Практически во всех областях от центра к краю покрытие на образце II имеет компактную структуру. В средней части образца покрытие имеет структуру, похожую на столбчатую, однако, достаточно часто сломы покрытий имеют такой рельеф за счет образования так называемых "ручейков". По данным рентгеновского анализа понижение температуры подложки с 340 до 320 °С приводит к уменьшению размеров частиц в иридиевых покрытиях с 25 до 6 нм (см. табл. 2).

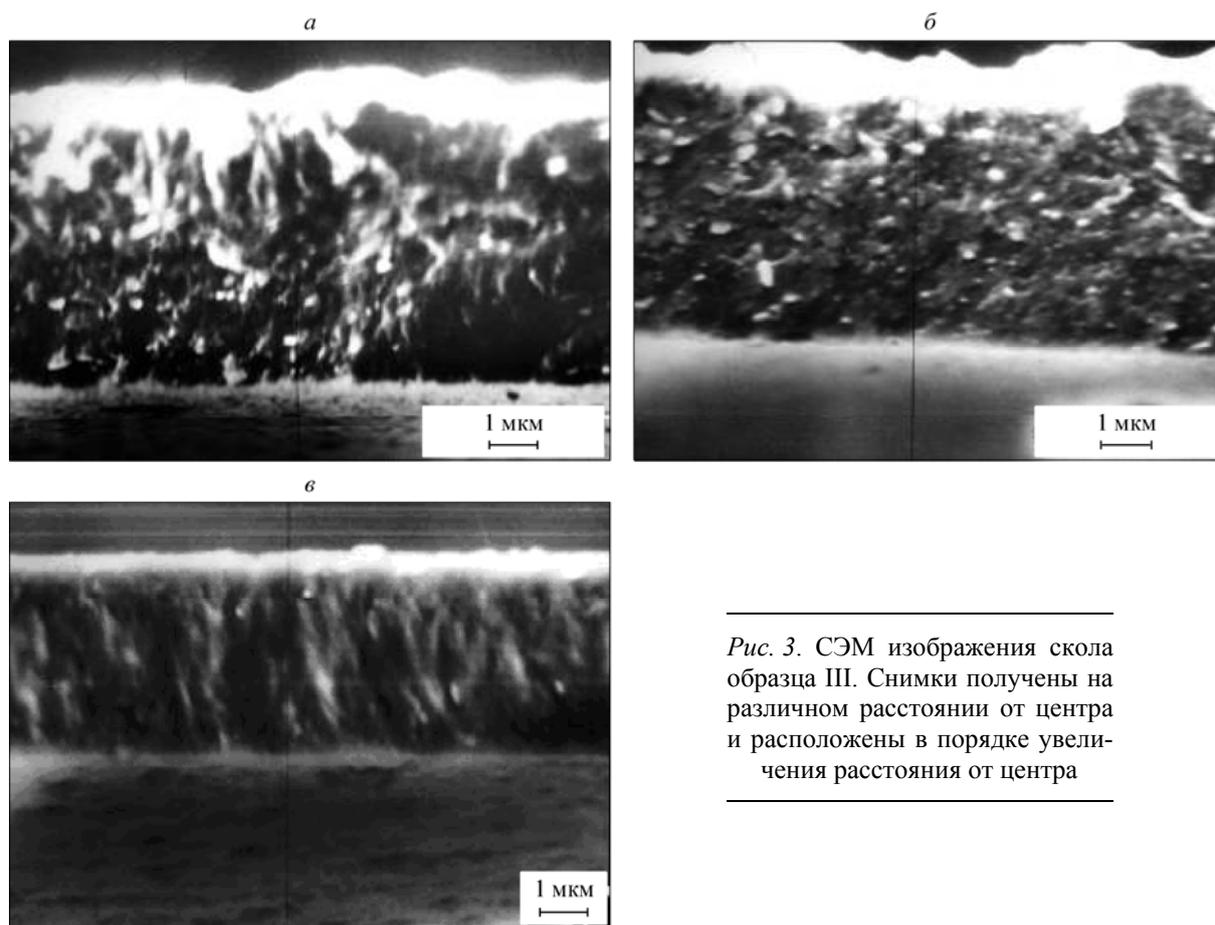


Рис. 3. СЭМ изображения скола образца III. Снимки получены на различном расстоянии от центра и расположены в порядке увеличения расстояния от центра

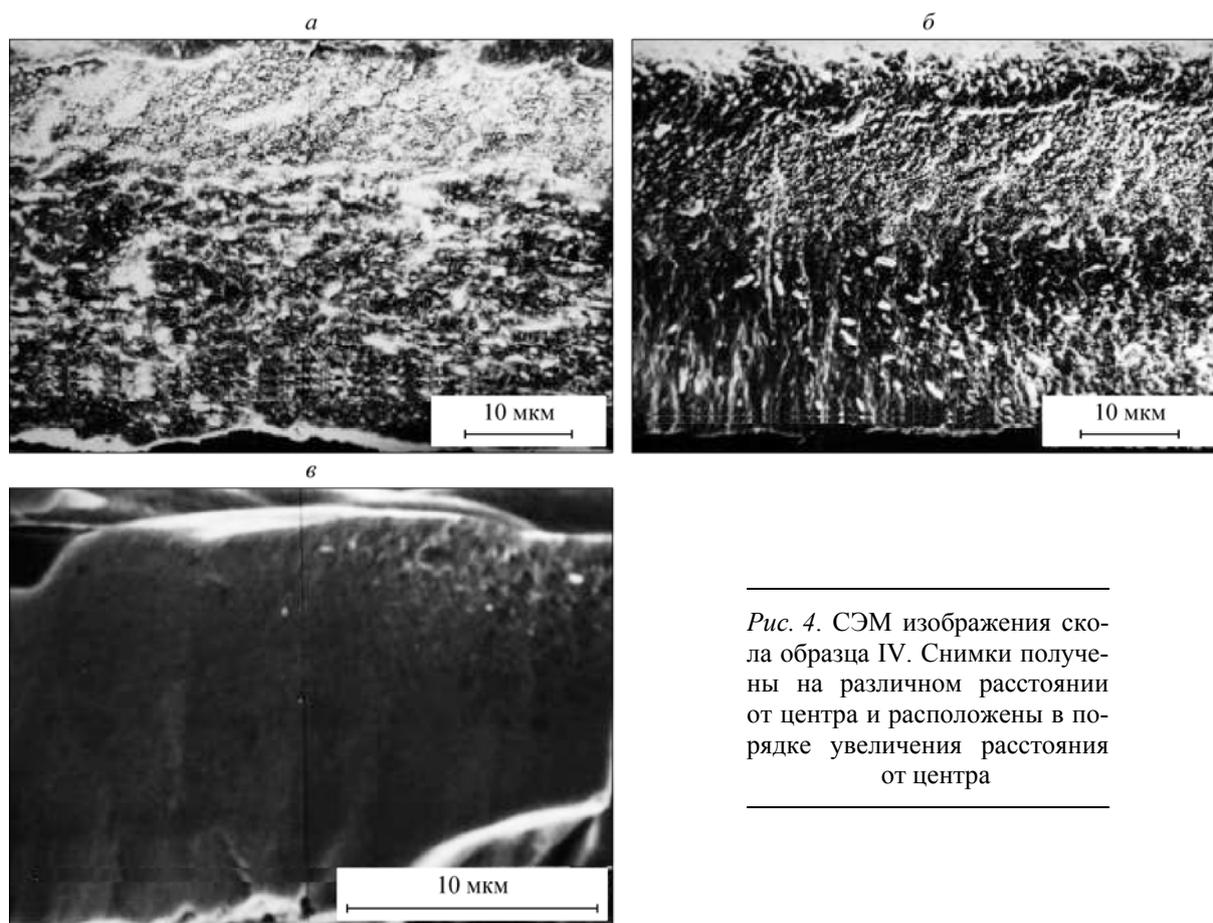


Рис. 4. СЭМ изображения скола образца IV. Снимки получены на различном расстоянии от центра и расположены в порядке увеличения расстояния от центра

При увеличении толщины покрытия путем увеличения времени проведения процесса осаждения (см. табл. 1, образец III) характер структуры существенно не изменился (рис. 3). Также существует участок поверхности со структурой, похожей на столбчатую (см. рис. 3, в). Наиболее плотная, компактная структура иридиевого покрытия получена на некотором удалении от центра образца (см. рис. 3, б).

С целью повышения скорости осаждения за счет увеличения концентрации паров прекурсора в зоне осаждения был уменьшен зазор между формирователем газового потока и поверхностью подложки. Остальные параметры процесса не изменялись (см. табл. 1, образец IV). Средняя толщина покрытия увеличилась до 17,3 мкм (в центральной части толщина покрытия превышает 40 мкм), средняя скорость осаждения выросла до 3,5 мкм/ч. Принципиальной отличительной особенностью этого образца является то, что в зоне максимальной концентрации паров прекурсора (центр образца (рис. 4, а) и прилегающая к центральной части область образца (см. рис. 4, б, скорость роста ~8 мкм/ч) покрытие состоит из нескольких слоев с различной структурой (компактной, столбчатой и зернистой). Наиболее плотная структура (см. рис. 4, в) получена при уменьшении концентрации паров $\text{Ir}(\text{асас})_3$ — в области более низких скоростей роста покрытия (~3—4 мкм/ч). Таким образом, не меняя температуру осаждения, путем изменения параметров массопереноса прекурсора можно управлять структурой покрытия.

По данным рентгендифрактометрического исследования увеличение скорости осаждения (в сравнении с образцом II) не влияет на размер частиц в иридиевых покрытиях, однако приводит к увеличению доли кристаллитов, ориентированных в направлении $[1\ 1\ 1]$ (см. табл. 2).

Наиболее совершенную компактную структуру имеет смешанное $\text{Ir-Al}_2\text{O}_3$ покрытие (см. табл. 1, образец V), полученное путем совместного разложения паров исходных соединений иридия и алюминия. В отличие от смешанных покрытий, полученных в водороде, в данном

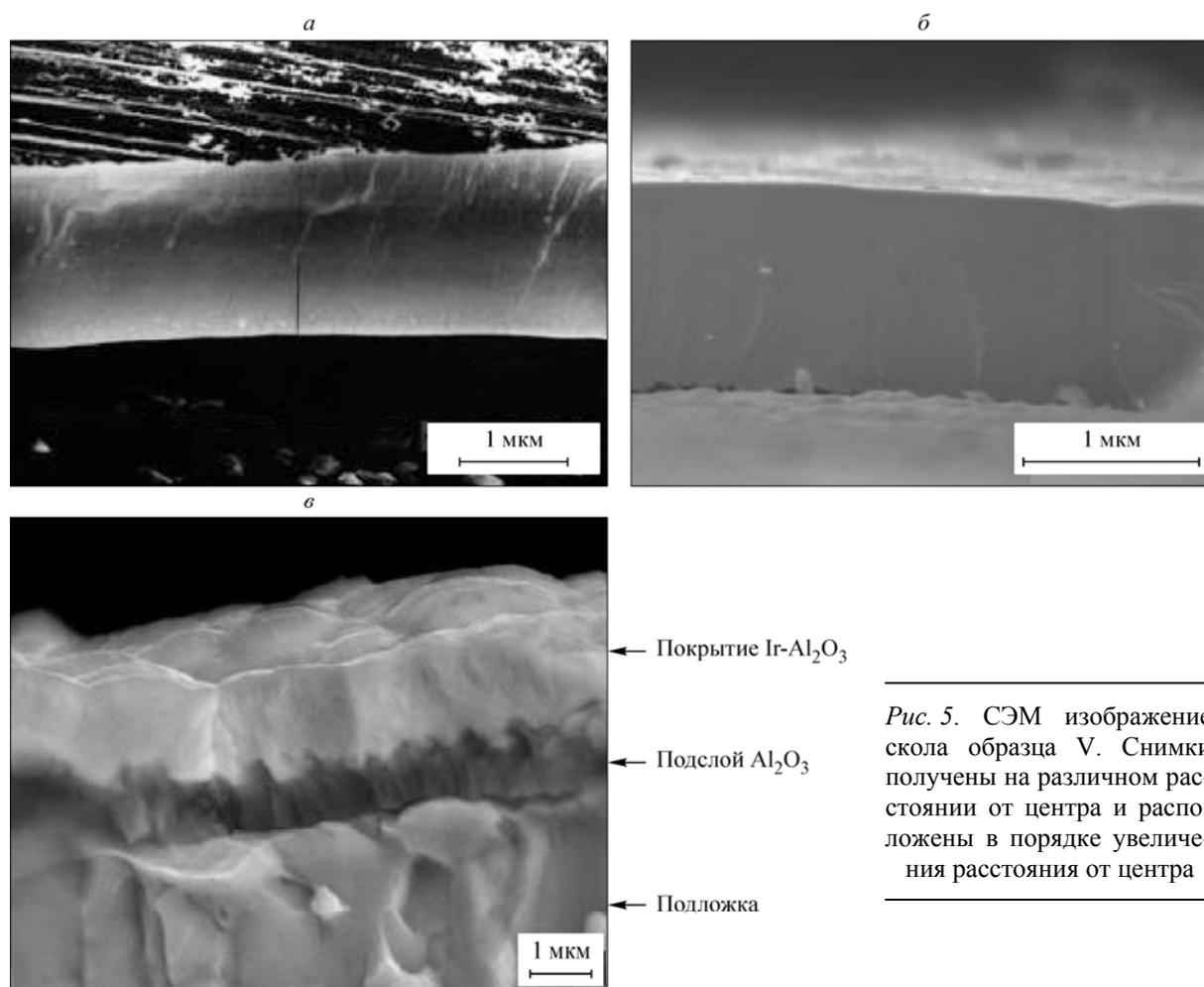


Рис. 5. СЭМ изображение скола образца V. Снимки получены на различном расстоянии от центра и расположены в порядке увеличения расстояния от центра

образце Al₂O₃ присутствует по всей глубине Ir слоя. Покрытие имеет сплошную структуру (рис. 5), отсутствует горизонтальная слоистость, структура покрытия практически не изменяется при сканировании от центра к краю образца. Введение Al₂O₃ в состав Ir покрытия привело к существенному увеличению дисперсности иридия — средние размеры кристаллитов уменьшились в 2 раза (с 6 до 3 нм).

Влияние оксидной фазы TiO₂ на размер частиц Pt изучали в работе [29]. Авторы наблюдали уменьшение размеров кристаллитов платины при увеличении содержания оксидной фазы в составе покрытий (с 6 нм при соотношении Pt:Ti — 1:10 до <3 нм для соотношения 1:80). При совместном термораспаде прекурсоров Pt и Al получены нанокерметные пленки [30]. Авторы предположили, что такие пленки состоят из наночастиц Pt, агломерированных с Al₂O₃. Наноразмерные пленки Pt-SiO₂ состоят из металлических кристаллитов размером 9 нм и аморфного SiO₂ [31]. Для улучшения термостабильности структуры пленок Ru в их состав вводили оксид титана [38, 39]. По мнению авторов, тонкий оксидный слой формируется на поверхности зерен Ru и препятствует их росту при отжиге пленок.

Таким образом, можно предположить две альтернативные модели для структуры смешанного Ir-Al₂O₃ покрытия: мелкокристаллическая матрица иридия с равномерно распределенными в ней нанокристаллитами оксида алюминия, либо частицы металлического иридия, разделенные поверхностными оболочками из аморфного оксида алюминия. Точная структура компактного смешанного покрытия и механизм ее образования требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе разработаны способы нанесения Ir и Ir-Al₂O₃ покрытий на стальные подложки, предварительно покрытые слоем Al₂O₃, методом CVD в присутствии кислорода. Однокомпонентные Ir покрытия получали при температурах осаждения 320 и 340 °С. Повышение температуры на 20 °С приводит к получению покрытий с рыхлой, несплошной структурой, увеличению размеров металлических кристаллитов с 6 до 25 нм и возрастанию содержания растворенного кислорода в составе Ir покрытий. При температуре осаждения 320 °С варьировали скорость роста покрытий путем изменения концентрации паров прекурсора в зоне осаждения. Слой Ir с наиболее плотной структурой получен при скорости роста ~3—4 мкм/ч, увеличение скорости роста до ~8 мкм/ч привело к формированию покрытия, состоящего из слоев с различной структурой (компактной, столбчатой и зернистой). Наиболее совершенную компактную, сплошную структуру имеет смешанное Ir-Al₂O₃ покрытие. В образце проявляется выраженная текстура в направлении [1 1 1]. Покрытие состоит из кристаллитов металлического Ir и рентгеноаморфного Al₂O₃. При введении оксидной фазы в состав покрытия размеры кристаллитов Ir уменьшились в 2 раза (с 6 до 3 нм). Можно предположить, что Al₂O₃ оказывает влияние на процесс кристаллизации Ir либо путем образования наночастиц оксидной фазы, либо формированием аморфных слоев на поверхности кристаллитов Ir, препятствуя увеличению их размера.

Таким образом, наряду с вариацией параметров процессов осаждения (температуры подложки, условий массопереноса прекурсоров и др.), введение в состав покрытия различных модифицирующих добавок можно рассматривать как еще один путь целенаправленного изменения структуры покрытий.

Авторы благодарны Hannelore Benien, Lluís Gimeno-Fabra, Johannes Vlcek, Harry Nizard за помощь в проведении исследований и за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта № 97 "Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники" и при финансовой поддержке EADS Deutschland GmbH, Corporate Research Centre, Lab Germany, Munich, Germany.

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. Салтыкова Н.А., Барабошкин В.Е. // Тез. докл. VI Междунар. конф. Производство и эксплуатация изделий из сплавов благородных металлов. – Екатеринбург, 1996. – С. 20.
5. Салтыкова Н.А. // Тез. докл. XVI Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Екатеринбург, 1996. – С. 274.
6. Petersson S., Baglin J., Hammer W. *et al.* // *J. Appl. Phys.* – 1979. – **50**, N 5. – P. 3357 – 3365.
7. Sands T., Keramidias V.G., Yu K.M. *et al.* // *Ibid.* – 1987. – **62**, N 5. – P. 2070 – 2079.
8. Graham W.R., Reed D.A., Hutchinson F. // *Ibid.* – 1972. – **43**, N 7. – P. 2951 – 2956.
9. Седельников Н.Г., Орлов А.М., Фатюшин А.М. и др. // Тез. докл. XVII Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – М., 2001. – С. 287.
10. Garcia J.R.V., Goto T. // *Materials Transact.* – 2003. – **44**, N 9. – P. 1717 – 1728.
11. Hu C., Wan J., Dai J. // *Platinum Metals Rev.* – 2005. – **49**, N 2. – P. 70 – 76.
12. Kajiwara M., Uemiya S., Kojima T., Kikuchi E. // *Catal. Today.* – 2000. – **56**. – P. 83.
13. Bessergenev V.G., Gelfond N.V., Igumenov I.K. *et al.* // *Supercond. Sci. Technol.* – 1991. – **4**, N 7. – P. 273 – 278.
14. Gelfond N.V., Igumenov I.K., Boronin A.I. *et al.* // *Surface Science.* – 1992. – **275**. – P. 323 – 331.
15. Gelfond N.V., Tuzikov F.V., Igumenov I.K. // *Thin Solid Films.* – 1993. – **227**, N 2. – P. 144 – 152.
16. Гельфонд Н.В., Зайковский В.И., Игуменов И.К. // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1994. – **5**. – С. 50 – 57.
17. Gelfond N.V., Galkin P.S., Igumenov I.K. *et al.* // *J. Phys. IV France.* – 2001. – **11**. – P. 593 – 599.

18. *Igumenov I.K., Gelfond N.V., Galkin P.S. et al.* // Desalination. – 2001. – **136**. – P. 273 – 280.
19. *Бадалян А.М., Белый В.И., Гельфонд Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 605–628.
20. *Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B. et al.* // Proceed. of the Internat. Symposium "Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVI-14". Electrochemical Society Proceedings / Eds. M.D. Allendorf, F. Maury, F. Teyssandier. – Paris, 2003. – **8**. – P. 1327–1334.
21. *Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B., Nizard H.* // Chem. Vapor. Deposit. – 2007. – **13**, N 11. – P. 633 – 637.
22. *Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б., Игуменов И.К. и др.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 955 – 959.
23. *Coupland D.R.* // Platinum Metals Rev. – 1993. – **37**, N 2. – P. 62 – 70.
24. *Coupland D.R., McGrath R.B., Evens J.M., Hartley J.P.* // Ibid. – 1995. – **39**, N 3. – P. 98 – 107.
25. *McGrath R.B., Badcock G.C.* // Ibid. – 1987. – **31**, N 1. – P. 8 – 11.
26. *Whalen M.V.* // Ibid. – 1988. – **32**, N 1. – P. 2 – 10.
27. *Баринов С.М., Шевченко В.Я.* Прочность технической керамики. – М.: Наука, 1996.
28. *Battiston G.A., Gerbasi R., Porchia M., Gasparotto A.* // Chem. Vapor. Deposit. – 1999. – **5**, N 1. – P.13 – 20.
29. *Daniele S., Bragato C., Battiston G.A., Gerbasi R.* // Electrochim. Acta. – 2001. – **46**, N 19. – P. 2961 – 2966.
30. *Nguyen Quynh T., Ehrman Sheryl H.* // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2003. – P. 55 – 59.
31. *Martin Tyler P., Tripp Carl P., DeSisto William J.* // Chemical Vapor Deposit. – 2005. – **11**, N 3. – P. 170 – 174.
32. *Morozova N.B., Zharkova G.I., Semyannikov P.P. et al.* // J. Phys. IV France. – 2001. – **11**. – P. 609 – 616.
33. *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.
34. *Исакова В.Г., Семянников П.П., Гранкин В.М., Игуменов И.К.* // Координац. химия. – 1988. – **14**, № 1. – С. 57 – 62.
35. *Gelfond N.V., Mikheev A.N., Morozova N.B. et al.* // Int. J. Therm. Sci. – 2003. – **42**. – P. 725 – 730.
36. *Вуков А.Ф., Тургамбаева А.Е., Игуменов И.К., Семыанников П.П.* // J. de Physique IV. – 1995. – **5**. – P. 191 – 197.
37. *Гельфонд Н.В., Бобренко О.Ф., Предтеченский М.Р. и др.* // Неорган. материалы. – 2009. – **45**, № 6. – С. 718 – 725.
38. *Yeol Kang Sang, Jin Lim Ha, Seong Hwang Cheol, Joon Kim Hyeong.* // Proceed. Electrochem. Soc. (Dielectrics in Emerging Technologies). – 2003. – **1**. – P. 305 – 312.
39. *Yeol Kang Sang, Jin Lim Ha, Seong Hwang Cheol, Joon Kim Hyeong.* // J. Korean Phys. Soc. – 2004. – **44**, N 1. – P. 25 – 29.