

УДК 621.793

## СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ РЕАКЦИОННЫМ АНОДНЫМ ИСПАРЕНИЕМ Al и Mg

© 2024 г. Н. В. Гаврилов<sup>a, b, \*</sup>, Д. Р. Емлин<sup>a, \*\*</sup>,  
А. И. Медведев<sup>b</sup>, П. А. Скорынина<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>c</sup>Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург, 620049 Россия

\*e-mail: gavrilov@iep.uran.ru

\*\*e-mail: erd@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 23.02.2024 г.

Принята к публикации 23.02.2024 г.

Исследованы структура и свойства пленок алюмомагниевого шпинели, полученных реактивным анодным испарением Al и Mg из отдельных тиглей в дуге низкого давления (Ar/O<sub>2</sub> смесь при 0.7–1.2 Па) и осаждением паров на подложку при 400–600°C. Ток разряда с полым самонакаливаемым катодом распределялся между анодом (10–30 А) и тиглями с Mg (0.8–1.6 А) и Al (4–16 А), что обеспечивало независимое изменение скорости осаждения пленок, плотности плазмы, парциальных давлений паров металлов и концентраций элементов в пленках. Снижение скорости окисления Mg и стабилизация процесса испарения достигнута повышением плотности мощности электронного потока на поверхности Mg внутри тигля и переходом из режима сублимации в режим испарения из жидкого состояния путем уменьшения апертуры тигля из Mg. Высокая плотность потока паров Mg в малой апертуре препятствует поступлению кислорода внутрь тигля. Температура кристаллизации шпинели в условиях бомбардировки растущей пленки ионами с энергией 25–100 эВ при плотности тока 2 мА/см<sup>2</sup> составила ~400°C. Пленки охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и микротвердометрии. Пленки кубической шпинели имели сильную текстуру (100) и уровень искажений кристаллической решетки ~1%. Скорость осаждения пленок нестехиометрической шпинели с регулируемым в пределах 1.2–2.4 относительным содержанием атомов Al и Mg составляла 1–3 мкм/ч.

**Ключевые слова:** анодное испарение, ионная бомбардировка, ионное сопровождение, алюмомагниевого шпинель, самонакаливаемый катод, тонкие пленки.

DOI:10.31857/S1028096024070022, EDN: EVQNER

### ВВЕДЕНИЕ

Метод получения оксидных пленок реакционным анодным испарением металлов в разряде с самонакаливаемым полым катодом и конденсацией паров в условиях интенсивного ионного сопровождения обеспечивает как более высокую скорость осаждения пленок по сравнению с широко распространенным методом магнетронного распыления, так и снижение температуры кристаллизации пленок [1]. Этим методом ранее были получены пленки α-оксида алюминия при температуре 550°C со скоростью до 3 мкм/ч [2].

Использование такого подхода для получения пленок алюмомагниевого шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (АМШ) представляет несомненный интерес, поскольку сочетание превосходных химических, термических, диэлектрических, механических и оптических свойств материала открывает перспективы широкого применения пленок АМШ в качестве защитных, термобарьерных и буферных слоев [3].

В настоящее время пленки АМШ получают преимущественно методами химического парового осаждения [4]. Осаждением металлор-

ганических соединений из газообразной фазы в плазме высокочастотного разряда были получены эпитаксиальные кристаллические пленки  $MgAl_2O_4$  толщиной 3 мкм при  $700^\circ C$  [5]. Методом атомно-слоевого осаждения при температуре  $100\text{--}400^\circ C$  были получены аморфные пленки, отжиг которых при  $800^\circ C$  обеспечил их кристаллизацию [6]. В качестве примера применения метода физического осаждения можно отметить получение с высокой скоростью (2 нм/с) пленок АМШ вакуумным термическим испарением порошка  $MgAl_2O_4$  [7]. Особенностью метода была кристаллизация пленок при температуре  $300^\circ C$  с формированием ромбической структуры.

Идея низкотемпературного синтеза пленок АМШ реакционным испарением Al и Mg привлекает кажущейся простотой технической реализации, однако работы с использованием такого подхода авторам неизвестны. Наиболее исследован механизм синтеза шпинели твердофазной реакцией оксидов алюминия и магния. Однако значительные различия в структуре оксидов и шпинели, а также необходимость разрыва имеющихся химических связей и создания новых связей обуславливают высокую ( $1100\text{--}1600^\circ C$ ) температуру кристаллизации шпинели [4]. Синтез порошка  $MgAl_2O_4$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием в качестве исходного материала неокисленных металлов в виде сплава  $Al_{12}Mg_{17}$  исследован в [8]. Показано, что механизм синтеза  $MgAl_2O_4$  путем окисления сплава Mg–Al также представляет собой реакцию между MgO и  $Al_2O_3$ . На ранней стадии синтеза при температуре  $\sim 800^\circ C$  на поверхности частиц сплава образуется слой, состоящий в основном из MgO и Al, который препятствует дальнейшему окислению сплава. С ростом температуры в объеме частиц сплав разлагается с образованием жидких Mg и Al. Повышение давления паров Mg приводит к разрыву оболочки и окислению металлов. Реакционный слой продолжает расти до тех пор, пока сплав Mg–Al не будет полностью преобразован в  $MgAl_2O_4$  при температуре  $\sim 1100^\circ C$ .

В экспериментах с реакционным распылением Al и Mg металлических мишеней в дуальном магнетроне пленки АМШ не были получены [9]. При распылении в среде  $Ar/O_2$  чистого Mg формировались тонкие пленки MgO с кубической структурой, добавление Al приводило к изменению параметров решетки MgO, при соотношении  $Mg:Al < 0.6$  с ростом содержания Al снижалась степень кристалличности пленки, а при  $Mg:Al \sim 0.25$  происходил переход пленки в аморфное состояние. Вероятно, температура подложки была

недостаточна для преодоления активационного барьера реакции образования шпинели.

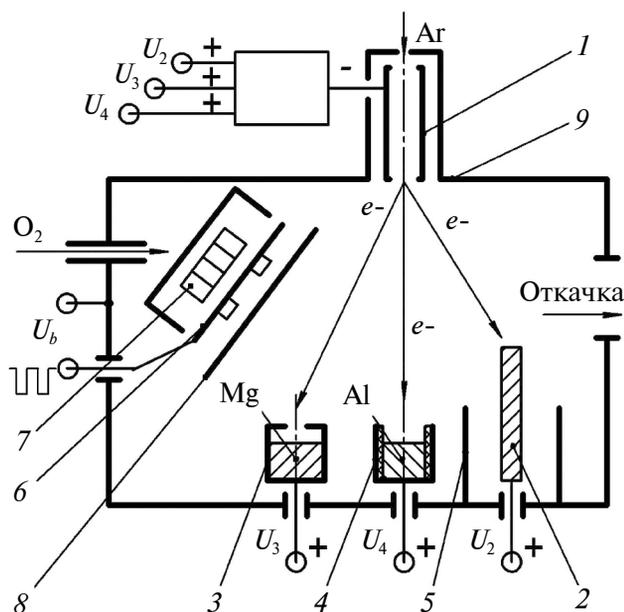
Метод реакционного анодного испарения [1] обеспечивает передачу дополнительной энергии атомам на поверхности покрытия посредством интенсивного ионного воздействия. Трудность применения этого метода для получения пленок АМШ испарением Al и Mg заключается в том, что, несмотря на близкие значения температуры плавления Al ( $660.4^\circ C$ ) и Mg ( $650^\circ C$ ), давление их насыщенных паров при одинаковых температурах различается на несколько порядков величины [10]. Поэтому, чтобы получить одинаковые значения парциального давления паров этих металлов  $\sim 10$  Па, нужно нагреть Mg до температуры порядка  $500^\circ C$ , тогда как для Al требуется температура  $\sim 1350^\circ C$ . Как следствие, для осаждения пленки АМШ с близким к стехиометрическому составу со скоростями  $1\text{--}10$  мкм/ч необходимо обеспечить стабильное испарение металлов, находящихся в различных фазовых состояниях: испарением из расплава алюминия и возгонкой магния.

Однако при испарении металлов в кислородсодержащей среде оксиды формируются не только на подложке, поверхность испаряемого материала также подвергается окислению, что снижает скорость испарения материала. Если при испарении Al из жидкой фазы влияние окисления не столь критично, что может быть обусловлено несплошностью окисной пленки на поверхности расплава, то при испарении Mg из твердого состояния возможно образование сплошной пленки оксида, скорость испарения которого значительно ниже скорости возгонки металла. Процессы окисления/распыления поверхности мишеней при реактивном магнетронном распылении металлов детально исследованы [11], однако применительно к реактивному испарению металлов из твердого состояния подобных исследований не проводили.

Целью настоящей работы являлось определение условий стабильного анодного испарения Al и Mg в кислородсодержащей среде и конденсации паров с интенсивным ионным сопровождением, при которых обеспечивается высокоскоростное осаждение пленок АМШ, а также изучение структуры и свойств пленок шпинели различного состава.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Устройство для нанесения пленок АМШ схематично показано на рис. 1. Ток разряда с самонакаливаемым катодом / замыкается на три электрода, имеющих анодный потенциал, которыми



**Рис. 1.** Схема устройства для осаждения покрытий: 1 — самонакаливаемый катод из TiN; 2 — графитовый стержневой анод; 3, 4 — графитовые тигли с Mg и Al соответственно; 5 — экран; 6 — держатель образцов; 7 — нагреватель; 8 — заслонка; 9 — вакуумная камера.

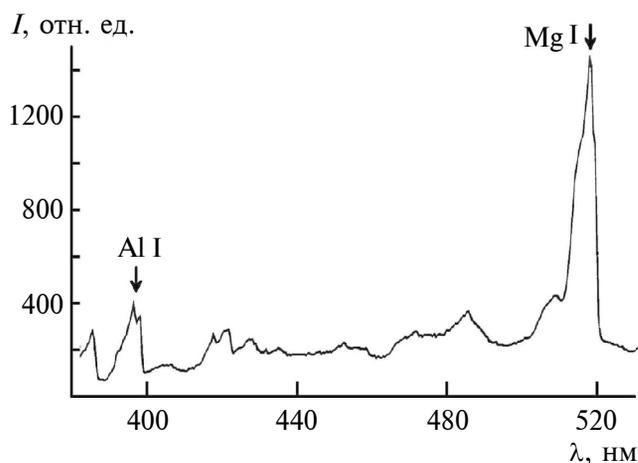
являются графитовый стержневой анод 2, и два графитовых тигля 3 (Mg-тигель) и 4 (Al-тигель), в которые помещают навески из Mg и Al соответственно. Экран 5 препятствует образованию непроводящей пленки на поверхности анода.

Схема электрического питания обеспечивает раздельную регулировку тока в цепях анодных электродов, что позволяет управлять плотностью плазмы в разрядном промежутке и регулировать температуру тиглей и давление паров металлов. В процессе осаждения пленок разряд горит в парогазовой среде, состоящей из смеси паров металлов и газов (Ar, O<sub>2</sub>), при давлении 0.7–1.2 Па. Аргон (0.1 л/мин) подавали через катодную полость, кислород (0.07 л/мин.) подавали в камеру. Такая схема газового питания обеспечивала стабильное горение разряда и приемлемый ресурс катода, изготовленного из TiN [12]. В тигли емкостью 1.2 см<sup>3</sup> загружали гранулы Al и Mg. Пленки наносили на подложки из монокристаллического кремния, кварца, молибдена и нержавеющей стали, устанавливаемые на держателе 6, к которому прикладывали отрицательное напряжение смещения U<sub>b</sub> (50 кГц, 10 мкс). С тыльной стороны держателя был установлен радиационный нагреватель 7. Расстояние между осями тиглей составляло 50 мм, подложка была установлена на расстоянии 120 мм от тиглей.

После установки подложек на держатель образцов камеру откачивали турбомолекулярным насосом до давления 10<sup>-3</sup> Па. Затем подавали Ar, зажигали импульсный разряд (20 А, 12 мкс, 40 кГц) между катодом 1 и анодом 2, на держателе образцов подавали напряжение смещения U<sub>b</sub>. По мере снижения частоты дугообразования U<sub>b</sub> повышали от -50 до -400 В, затем в течение 10–15 мин проводили очистку подложек ионным распылением при плотности тока j<sub>b</sub> = 2–3 мА/см<sup>2</sup>; температура подложек достигала ~500°C. Затем задавали значения тока в цепях тиглей 3, 4, после нагрева которых до рабочих температур в камеру подавали кислород, открывали заслонку 6 и проводили нанесение пленок. В процессе осаждения пленок температуру держателя регулировали с помощью радиационного нагревателя 7.

Токи нагрева и, соответственно, рабочую температуру тиглей определяли в предварительных экспериментах по раздельному формированию оксидных пленок MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со скоростями, обеспечивающими синтез стехиометрической АМШ при совместном испарении. Для контроля скорости испарения металлов *in situ* измеряли интенсивности линий возбужденных атомов Al (394.4 нм [13]) и Mg (517.3 нм [14]) в спектре излучения плазмы спектрометром Ocean Optics HR2000. Вид спектра показан на рис. 2.

В предварительных экспериментах выявили особенности испарения Mg, характер которого зависел от вида засыпки и размера апертуры тигля. Испарение порошка магния (МГС-99) из открытого тигля диаметром 10 мм характеризовалось значительной нестабильностью. При использовании кубических гранул магния (МГ-90)



**Рис. 2.** Спектр оптического излучения плазмы разряда при токе на аноде 35 А, на тиглях Mg — 0.5 А и Al — 7 А; давлении газовой смеси Ar:O<sub>2</sub> = 1.2 Па и парциальном давлении кислорода P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.4 Па.

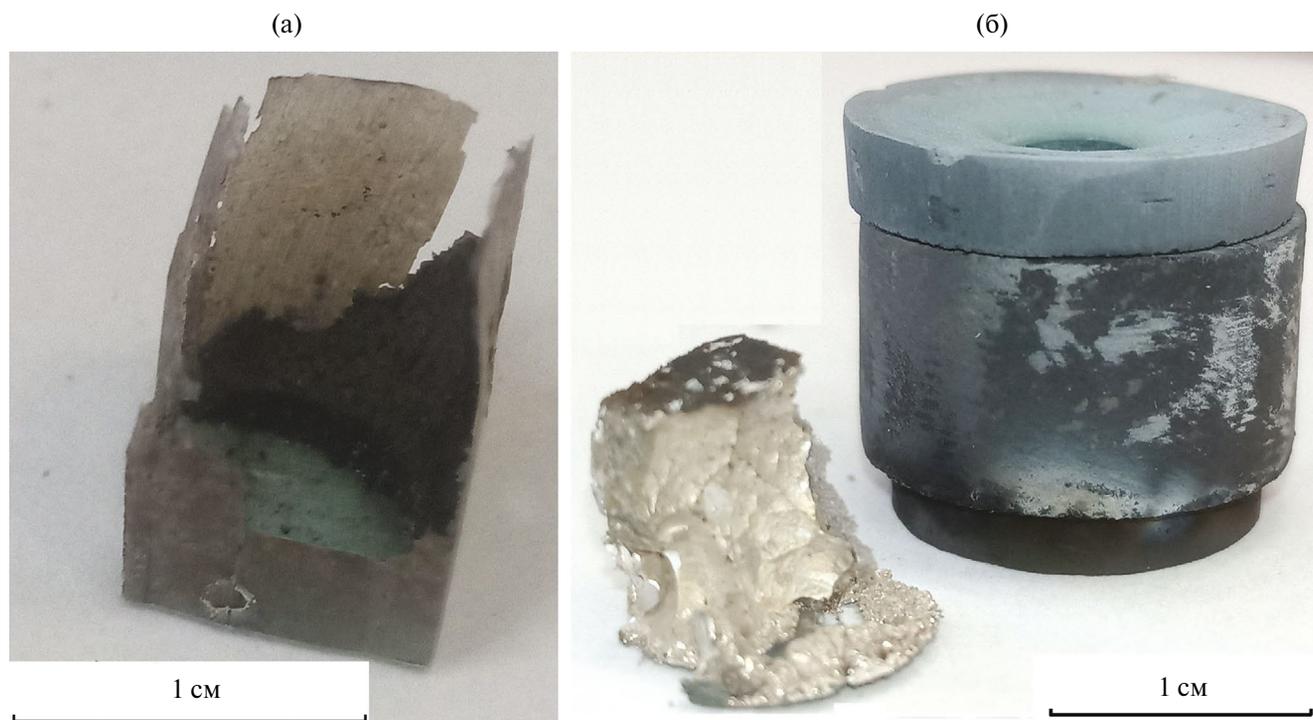
с размером 8–10 мм испарение Mg из открытого тигля было более стабильным, а после завершения цикла нанесения пленки в тигле сохранялись частично разрушенные тонкие стенки из оксида магния, сохранившие форму куба (рис. 3а). Видно, что разряд локализовался на отдельном участке поверхности гранулы, остальная поверхность окислялась. Однако при уменьшении тока в цепи тигля Mg для обеспечения требуемого соотношения плотностей потоков пара Al и Mg на поверхности подложек, нестабильность процесса испарения Mg возрастала. Согласование величин потоков паров Al и Mg и стабильное испарение Mg были получены в результате уменьшения диаметра выходной апертуры тигля Mg с 10 мм до 2–3 мм и повышения тока до значений, обеспечивающих требуемую величину парового потока Mg, испаряющегося с открытой поверхности Mg гранулы (рис. 3б).

Основной проблемой при испарении Al из графитового тигля является взаимодействие Al с C при температурах свыше 1200°C с образованием карбида алюминия [15], который, в отличие от графита, смачивается алюминием. Это приводит к выходу пленки жидкого Al на внешнюю поверхность тигля и изменению потока паров алюминия. Процесс испарения Al был стабилизирован установкой керамической трубки, закрывающей внутренние стенки тигля.

Фазовый состав полученных пленок исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении ( $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ ,  $\lambda = 0.1542$  нм) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS v.3 [16]. Для получения изображений поверхности и поперечного сечения пленок использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) EVO LS 10 Carl Zeiss NTS. Элементный состав пленок определяли с использованием растрового электронного микроскопа с вольфрамовым катодом Tescan VEGA II XMU и рентгеновского энергодисперсионного анализатора химических элементов INCA ENERGY 450. Толщину пленок оценивали по изменению массы образцов, более точные измерения проводили методом шарового истирания на приборе Calotest. Микротвердость образцов измеряли на динамическом микротвердомере Shimadzu DUH-211s в режиме циклической нагрузки-разгрузки 10–50 мН с использованием индентора Берковича. Средние значения микротвердости  $H_v$  определяли по результатам четырех измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки, осажденные при низких температурах (270°C), содержали одну кристаллическую фазу (MgO). Фаза AMШ формировалась при темпе-



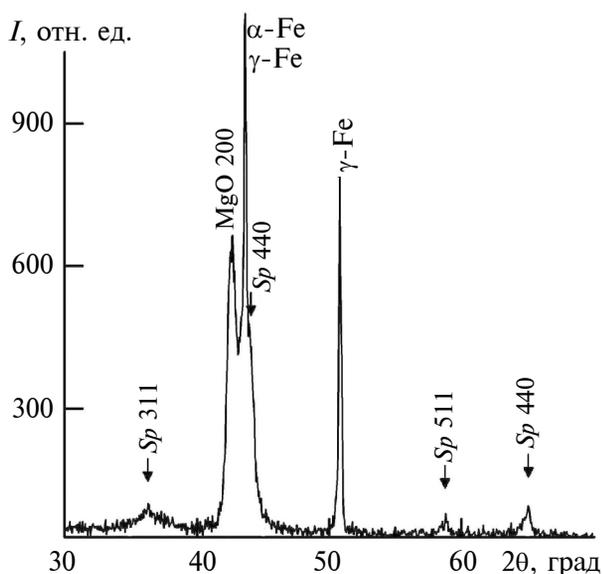
**Рис. 3.** Каркас из оксида магния, образующийся после испарения в открытом тигле в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  среде кубической гранулы Mg (а), и остаток гранулы Mg после испарения в закрытом тигле с апертурой диаметром 2.3–3.5 мм (б).

ратурах свыше 400°C только в условиях ионного сопровождения (1–2 мА/см<sup>2</sup>, 25–100 эВ). При отключении разряда на анод и, как следствие, резком снижении плотности ионного тока даже при повышении температуры до 600°C формировались аморфные пленки.

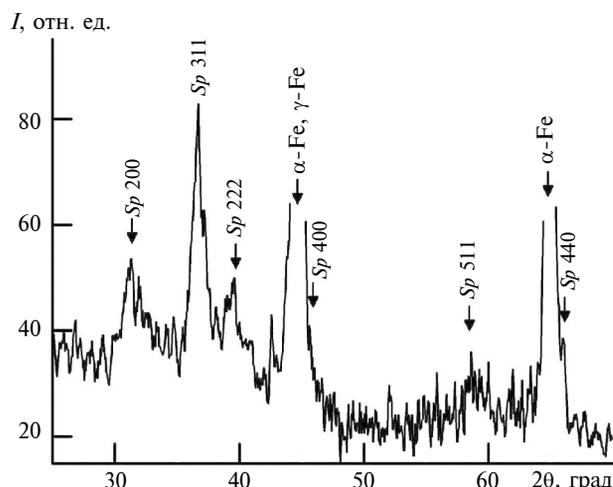
РФА показал, что при значительном избытке Mg (соотношении Mg:Al ≥ 1) формируются двухфазные пленки, которые содержат, наряду с АМШ, кристаллическую фазу MgO (рис. 4). Фаза АМШ в пленке с составом Mg:Al:O = 33.7:16.7:49.6 (здесь и далее содержание указано в ат. %) имела кубическую структуру с постоянной кристаллической решетки  $a = 8.13 \text{ \AA}$ . Положения пиков АМШ на дифрактограмме смещены относительно табличных значений в направлении меньших углов отражения. Средний размер кристаллитов АМШ составлял 7 нм. Фаза MgO имела преимущественную ориентацию (200). Средний размер кристаллитов кубической фазы MgO составлял 13 нм, постоянная решетки  $a = 4.229 \text{ \AA}$ .

При избытке алюминия (Al:Mg = 2–5) формировались однофазные пленки со структурой кубической шпинели. Постоянная решетки пленки состава Mg:Al:O = 8.5:38.5:53.0, показанной на рис. 5, составляла  $a = 8.125 \text{ \AA}$ , средний размер кристаллитов 7 нм. Скорость осаждения пленки составляла 1.5–2 мкм/ч, толщина пленки — ~1.5 мкм.

Для пленок, полученных при больших значениях напряжения смещения (от –50 до –100 В), часто наблюдали отслоения от подложки, поэто-



**Рис. 4.** Дифрактограмма пленки, содержащей АМШ (Sp) и оксид магния (MgO), на подложке из стали 12Х18Н10Т (α-Fe, γ-Fe). Параметры процесса осаждения:  $j_b = 3 \text{ мА/см}^2$ ,  $eU_b = 100 \text{ эВ}$ ,  $T \sim 400^\circ\text{C}$ .  $P = 1.2 \text{ Па}$ ,  $P_{O_2} = 0.15 \text{ Па}$ .

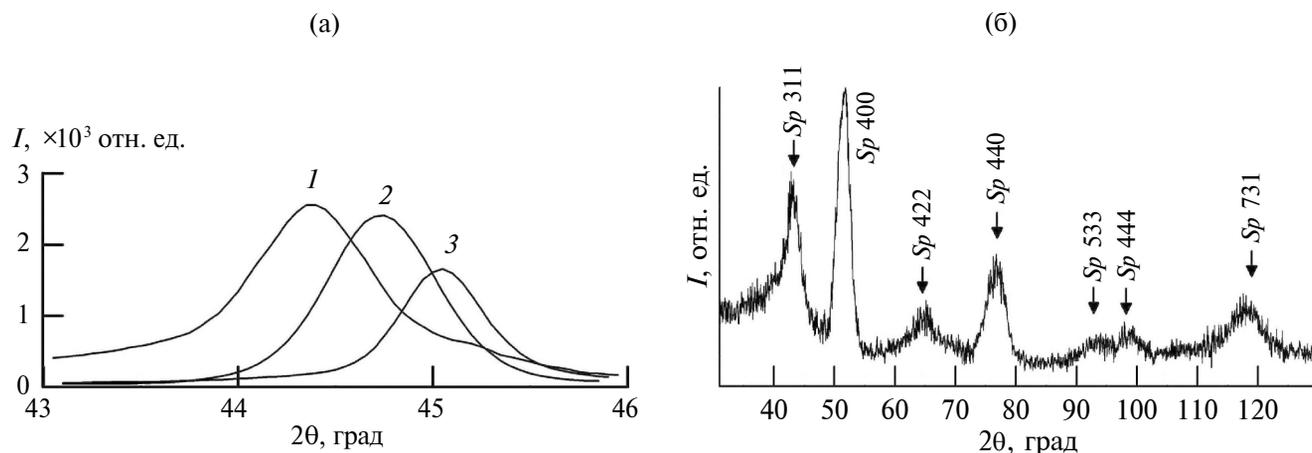


**Рис. 5.** Дифрактограмма пленки АМШ с избытком Al на подложке из стали 12Х18Н10Т. Параметры процесса осаждения:  $j_b = 2.5 \text{ мА/см}^2$ ,  $eU_b = 100 \text{ эВ}$ .  $T = 380^\circ\text{C}$ .  $P = 1.2 \text{ Па}$ ,  $P_{O_2} = 0.2 \text{ Па}$ .

му пленки однофазной АМШ, предназначенные для более детальных исследований, наносили при низком напряжении смещения (–25 В) и минимальной температуре 400°C на подложки из монокристаллического кремния Si(400). Все пленки АМШ, полученные в таком режиме в диапазоне изменения соотношения Al:Mg = 1.2–2.4, обладали выраженной текстурой. Дифрактограммы пленок содержат доминирующий пик кубической АМШ 400 и слабый рефлекс 800. По мере увеличения отношения Al:Mg пик 400 смещается в направлении больших углов отражения (рис. 6а). Относительное содержание Al и Mg в пленках, размер области когерентного рассеяния, уровень искажений кристаллической решетки  $\Delta d/d$  и микротвердость пленок приведены в табл. 1. Полученные результаты свидетельствуют о формировании сильно текстурированных поликристаллических пленок АМШ с высокой степенью разориентации кристаллической решетки. Отметим, что возникновение сильной текстуры пленок в условиях низкотемпературной кристаллизации под действием низкоэнергетической ионной бомбардировки мы наблюдали ранее при синтезе пленок α-оксида алюминия [6].

Величина микротвердости пленок  $H_v$  возрастает по мере приближения отношения Al:Mg к стехиометрическому значению, затем  $H_v$  быстро убывает. Для пленок с повышенным содержанием алюминия Al:Mg = 3–5 величина  $H_v$  составляет ~9–10 ГПа.

Режимы осаждения пленок приведены в табл. 2. В режиме скользящего падения пучка,



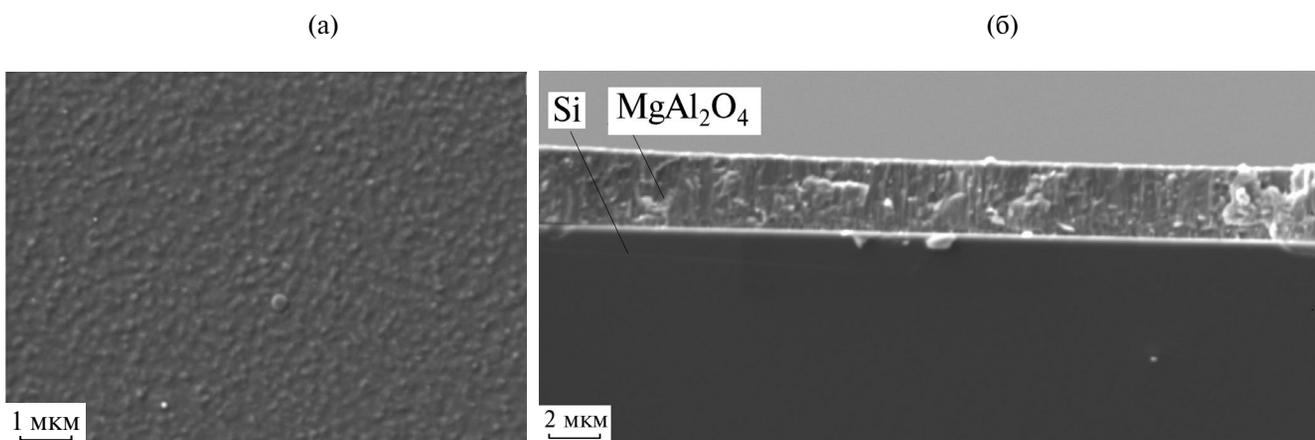
**Рис. 6.** Рентгеновские диффрактограммы пленок АМШ на подложке из Si: а — полученные в режиме  $\theta$ – $2\theta$  сканирования с использованием излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$  ( $\lambda = 0.1542$  нм) рефлексy 400 от образцов с различным элементарным составом Al:Mg = 1.2 (1), 1.8 (2), 2.4 (3); б — диффрактограмма образца 2, полученная в режиме скользящего падения пучка под углом  $5^\circ$  к поверхности с использованием излучения  $\text{CoK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.179$  нм).

**Таблица 1.** Характеристики пленок АМШ

№ образца	Al:Mg	Постоянная кристаллической решетки $a$ , Å	Область когерентного рассеяния, нм	Величина искажений решетки $\Delta d/d$ , %	Микротвердость $H_v$ , ГПа
1	1.2	8.16	10.3	—	22.0
2	1.8	8.100	47.0	1.2	24.0
3	2.4	8.049	26.0	0.4	23.0

**Таблица 2.** Параметры режимов осаждения пленок АМШ: температура образца  $T$ , напряжение смещения на держателе образцов  $U_b$ , плотность тока на образцах  $j_b$ , токи в цепи тиглей из Al и Mg ( $I_{\text{Al}}$  и  $I_{\text{Mg}}$  соответственно), ток на стержневом аноде  $I_{\text{анод}}$ , скорость осаждения  $q$ , полное  $P$  и парциальное давления кислорода  $P_{\text{O}_2}$

№ образца	$T$ , °C	$U_b$ , В	$j_b$ , мА/см <sup>2</sup>	$I_{\text{Al}}$ , А	$I_{\text{Mg}}$ , А	$I_{\text{анод}}$ , А	$q$ , мкм/ч	$P/P_{\text{O}_2}$ , Па
1	400	–25	1	4	0.5	41	2	1.6/0.3
2	400	–25	0.7	5	0.8	37	3	1.6/0.3
3	400	–25	0.7	7	0.5	37	3.3	1.6/0.3



**Рис. 7.** Изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) тонкой пленки АМШ. Параметры процесса осаждения:  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $eU = 25$  эВ,  $j_b \sim 0.7$  мА/см<sup>2</sup>,  $P = 1.2$  Па,  $P_{\text{O}_2} = 0.58$  Па. Элементарный состав O:Mg:Al = 51.2:18.9:30.25 (в ат. %).

под углом  $5^\circ$  к поверхности образца, на дифрактометре Pananalytical Empyrean с использованием излучения  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.179$  нм) в геометрии параллельного пучка для образца 2 (табл. 2) были обнаружены многочисленные сигналы от поликристаллической шпинели (рис. 6б).

На рис. 7 показаны изображения поверхности пленки АМШ (образец 2) и ее поперечного сечения, полученного методом скола. Пленка имеет плотную столбчатую структуру. Присутствия углерода в пленке не зафиксировано.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурация остатка гранулы Mg в тигле после осаждения пленки (рис. 3а) позволяет заключить, что при реактивном анодном испарении Mg формируются отдельные зоны окисления и испарения металла. Поскольку окисление поверхности затрудняет протекание тока, разряд локализуется на ограниченном участке, обеспечивая рост удельной мощности нагрева и плотности потока паров. Плотный паровой поток затрудняет поступление частиц кислорода на этот участок поверхности металла, тогда как остальная поверхность магния подвергается окислению.

Для изучения характера горения разряда на тигель с малой апертурой был проведен эксперимент, в котором измеряли распределение токов в цепях тигля и электрически изолированной от него навески Mg, помещенной внутрь тигля. В процессе разогрева тигля в среде Ar от комнатной температуры до рабочей ( $500^\circ\text{C}$ ) ток разряда замыкался на внешнюю боковую поверхность тигля. После разогрева тигля и подачи в камеру  $\text{O}_2$  разряд начинал переключаться в цепь навески и через 10–15 мин практически весь ток разряда замыкался через апертуру на навеску Mg. Причиной переключения тока является осаждение на внешнюю поверхность тигля непроводящей оксидной пленки. Устойчивое токопрохождение через малое отверстие обеспечено плотным встречным потоком паров металла, который также эффективно препятствует проникновению  $\text{O}_2$  в полость тигля, давая стабильное испарение Mg. Сжатие разряда в отверстии и рост плотности мощности нагрева приводит к локальному расплавлению навески и обеспечивает стабильное испарение с поверхности расплава.

Температура кристаллизации АМШ зависит от метода получения. При синтезе АМШ реакцией в твердой фазе с использованием порошков MgO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эта температура составляет  $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$  в зависимости от исходных компонентов [4]. Снижение температуры кристаллизации АМШ

обеспечивает механохимический синтез, который представляет собой гетерогенную твердофазную реакцию, в которой измельчение и перемешивание компонентов, создание контактов между частицами, массоперенос в зонах контакта, а также формирование фазы продуктов осуществляются в процессе механической обработки смеси реагентов. Механохимический синтез  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  из смеси  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  в течение 160 ч привел к 99% трансформации смеси в АМШ при комнатной температуре [17]. Таким образом, в процессе механохимического синтеза твердофазная реакция активируется не тепловой, а механической энергией.

По аналогии с механоактивацией можно предположить, что при синтезе пленок АМШ реакционным термическим испарением Al и Mg уменьшение размера взаимодействующих частиц до атомарного и повышение интенсивности диффузионных процессов ионной бомбардировкой должны способствовать кристаллизации АМШ при низких температурах. При обсуждении результатов осаждения пленок Al–Mg–O методом магнетронного распыления Al и Mg [18], авторы отметили, что термическая диффузия не играет существенной роли в росте пленки, если температура подложки мала по сравнению с энергетическим барьером активации поверхностной диффузии. Так, энергетические барьеры для диффузии Mg и O на поверхности MgO(100) по расчетам [19] составляют 0.33 эВ и 0.43 эВ соответственно, что существенно выше тепловой энергии 0.043 эВ, отвечающей температуре подложки (500 K) в эксперименте. Влияние распыленных частиц с энергией 1–10 эВ оказалось недостаточным для кристаллизации шпинели в экспериментах с магнетронным распылением мишеней из Mg и Al [20]. В настоящей работе кристаллизацию кубической АМШ наблюдали в режимах осаждения пленок с интенсивным ионным сопровождением ( $1\text{ mA/cm}^2$ , 25 эВ) при температурах  $400^\circ\text{C}$ . При повышении температуры до  $600^\circ\text{C}$  фаза АМШ в отсутствие ионного сопровождения процесса осаждения не возникала.

В объемных материалах кристаллическая структура АМШ сохраняется при изменении молярного соотношения  $n\text{Al}_2\text{O}_3\text{:MgO}$  в пределах  $n = 0.6\text{--}7.0$  [21]. Нестехиометричность шпинели может приводить к значительному изменению вида дифрактограмм. Эффект смещения линий в направлении больших углов отражения при увеличении содержания алюминия наблюдали на дифрактограммах порошков шпинели Mg–Al, полученной методом высокотемпературной твердофазной реакции с использованием в ка-

честве исходных реагентов  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [21]. Объяснение в работе [21] основано на том, что избыточные ионы Al замещают ионы Mg в тетраэдрических позициях, что вызывает уменьшение постоянной решетки а с ростом n вследствие меньшего диаметра  $\text{Al}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Mg}^{2+}$ . В работе [22], посвященной синтезу шпинели в термической плазме с использованием смеси  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдали изменение формы пика 311 на дифрактограмме и ее смещение в направлении меньших углов отражения на  $0.34^\circ$  при увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной смеси. На дифрактограмме алюмомагнезиальной керамики  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , синтезированной расплавлением смеси  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{AlO}(\text{OH})$  в среде термической плазмы, было обнаружено расщепление рефлекса 220 [23], которое авторы объяснили нестехиометричностью шпинели и нахождением части атомов в междоузлиях кристаллической решетки.

Основной особенностью дифрактограмм пленок в настоящей работе при изменении отношения Al:Mg в широком диапазоне значений (Al:Mg = 1.2–2.4), является сильная текстура пленок (400). Пленки имеют высокую степень разупорядоченности кристаллической решетки, их максимальная микротвердость значительно превышает значение для объемных образцов.

Как следует из [24], нестехиометрический состав шпинели приводит к возникновению кластеров, образованных дефектами взаимного замещения, которые обеспечивают аккомодацию нестехиометрического состава АМШ и точечных дефектов кристаллической решетки, которые сохраняют общую нейтральность заряда. Избыточное содержание Al характеризуется повышенной концентрацией катионно-вакансионных дефектов, а избыток Mg приводит к повышенной концентрации кластеров дефектов, включающих либо атом магния в междоузлии, либо вакансию в позиции кислорода. Таким образом, нестехиометрический состав шпинели обуславливает определенную степень дефектности кристаллической решетки и, соответственно, искажение дифрактограмм. Поскольку в исследованных нами пленках АМШ значительный уровень искажений решетки и повышенная микротвердость характерны для пленки с близким к стехиометрическому составом, можно заключить, что дефектность пленок обусловлена, главным образом, ионной бомбардировкой в процессе осаждения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическим анодным испарением Al и Mg из отдельных тиглей в смеси Ar–O<sub>2</sub> при низком давлении

(~1 Па), при температурах 400–600°C в условиях интенсивного ионного сопровождения (25–100 эВ, 1–2 мА/см<sup>2</sup>) получены пленки алюмомагниевого шпинели с кубической структурой в диапазоне изменения отношения Al:Mg = 1–4. Скорость осаждения пленок составляла 1.5–3 мкм/ч.

Стабильное и равномерное анодное испарение магния в дуговом разряде достигается уменьшением выходной апертуры тигля из Mg. Контракция разряда приводит к возникновению зоны расплава на поверхности Mg и повышению плотности паров металла, что затрудняет доступ атомов кислорода к поверхности.

Пленки, полученные испарением Al и Mg при температуре 270°C, содержат кубическую фазу MgO и аморфный оксид алюминия. При температуре выше 400°C и избыточном содержании магния Al:Mg ~ 1 наблюдается возникновение двухфазных систем, которые содержат кубическую фазу MgO и кубическую АМШ. Пленки с избыточным содержанием Al (Al:Mg ~ 2–4), полученные при температуре свыше 400°C, имеют кубическую структуру шпинели.

Пленки АМШ состава Al:Mg ~ 1.2–2.4, полученные при температуре 400°C и энергии ионов 25 эВ, являются сильно текстурированными, с выраженной ориентацией кристаллитов параллельно (400), и имеют высокую степень дефектности кристаллической решетки.

Микротвердость пленок АМШ возрастает с увеличением отношения Al:Mg и достигает 24 ГПа при близком к стехиометрическому составу пленок. При больших значениях Al:Mg = 3–5 величина микротвердости не превышает 10 ГПа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета “Приоритет-2030”, проект 4.38). Исследования элементного состава и электронная микроскопия пленок выполнены на оборудовании: ЦКП “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН и УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Рентгеноструктурный анализ частично выполнен на оборудовании ЦКП “ГЕО-АНАЛИТИК” ИГГ УрО РАН».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Емлин Д.Р., Третников П.В., Чукин А.В.* // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 6. С. 867.  
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2019.06.47632.214-18>
2. *Каменецких А.С., Гаврилов Н.В., Третников П.В., Чукин А.В., Меньшаков А.И., Чолах С.О.* // Известия Вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 10. С. 144.  
<https://www.doi.org/10.17223/00213411/63/10/144>
3. *Ahmad S.M., Hussain T., Ahmad R., Siddiqui J., Ali D.* // Mater. Res. Express. 2018. № 5. P. 016415.  
<https://www.doi.org/10.1088/2053-1591/aaa828>
4. *Ganesh I.* // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. № 2. P. 63.  
<https://www.doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
5. *Zhang J., Stauff G.T., Gardiner R., Buskirk P.V., Steinbeck J.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 6. P. 1333.  
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.1994.1333>
6. *Putkonen M., Nieminen M., Niinisto L.* // Thin Solid Films. 2004. V. 466. P. 103.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.078>
7. *Станчик А.В., Гременок В.Ф., Труханова Е.Л., Хорошко В.В., Сулейманов С.Х., Дыскин В.Г., Джанклич М.У., Кулагина Н.А., Амиров Ш.Е.* // Computational Nanotechnology. 2022. V. 9. № 1. P. 125.  
<https://www.doi.org/10.33693/2313-223X-2022-9-1-125-131>
8. *Wang Y., Xie X., Zhu C.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 12617.  
<https://www.doi.org/10.1021/acsomega.1c06583>
9. *Saraiva M., Georgieva V., Mahieu S., van Aeken K., Bogaerts A., Depla D.* // J. Appl. Phys. 2010. № 7. P. 034902.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.3284949>
10. *Honig R.E.* // RCA Rev. 1957. V. 18. P. 195.
11. *Depla D., Mahieu S.* Reactive sputter deposition. Springer Series in Materials Science. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 584 p.  
<https://www.doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3>
12. *Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Паранин С.Н., Спириин А.В., Чукин А.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 5. С. 136.  
<https://www.doi.org/10.7868/S0032816217040152>
13. *Eriksson K.B.S., Isberg H.B.S.* // Ark. Fys. 1963. V. 23. Iss. 47. P. 527.
14. *Meißner K.W.* // Ann. Phys. 1938. V. 423. P. 505.
15. *Зимон А.Д.* Адгезия пленок и покрытий. Москва: Химия, 1977. 352 с.
16. TOPAS V. 3.0 (2005) Bruker AXS GmbH, Karlsruhe. [www.bruker-axs.de](http://www.bruker-axs.de)
17. *Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Gennari F.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 11. P. 2020.  
<https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06354.x>
18. *Georgieva V., Saraiva M., Jehanathan N., Lebelev O.I., Depla D., Bogaerts A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 065107.  
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065107>
19. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Harris D.J., Harding J.H., Allan N.L.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 115437.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115437>
20. *Yusupov M., Saraiva M., Depla D., Bogaerts A.* // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 073043.  
<https://www.doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073043>
21. *Dash S., Sahoo R.K., Das A., Bajpai S., Debasish D., Saroj K.S.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 1186.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.085>
22. *Shou-Yong J., Li-Bin L., Ning-Kang H., Jin Z., Yong L.* // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 225.  
<https://www.doi.org/10.1023/A:1006710808718>
23. *Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б.* // Вестник ТГАСУ. 2022. Т. 24. № 3. С. 138.  
<https://www.doi.org/10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146>
24. *Murphy S.T., Gilbert C.A., Smith R., Mitchell T.E., Grimes R.W.* // Philosophical Magazine. 2010. V. 90. № 10. P. 1297.  
<https://www.doi.org/10.1080/14786430903341402>

## Synthesis of Thin Films of Magnesium Aluminate Spinel by Al and Mg Anodic Evaporation

N. V. Gavrilov<sup>1,2,\*</sup>, D. R. Emlin<sup>1,\*\*</sup>, A. I. Medvedev<sup>2</sup>, P. A. Skorynina<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620049 Russia*

\**e-mail: gavrilov@iep.uran.ru*

\*\**e-mail: erd@iep.uran.ru*

The structure and properties of alumomagnesium spinel films synthesized by reactive anodic evaporation of Al and Mg from individual crucibles in a low-pressure arc (Ar/O<sub>2</sub> mixture at 0.7–1.2 Pa) and vapor condensation on a substrate at 400–600°C were investigated. The current of a discharge with a self-heated hollow cathode was distributed between the anode (10–30 A) and crucibles with Mg (0.8–1.6 A) and Al (4–16 A), which provided an independent change in the deposition rate of films, plasma density, partial pressures of metal vapors and concentrations of elements in the films. A decrease in the rate of Mg oxidation and stabilization of the evaporation process were achieved by increasing the power density of the electron flux on the Mg inside the crucible and transition from the evaporation by sublimation to the evaporation from the liquid state by reducing the aperture of the Mg crucible. The high density of Mg vapor flow in a small aperture prevents oxygen from entering the crucible. The crystallization temperature of spinel under conditions of bombardment of the growing film by ions with an energy of 25–100 eV at a current density of 2 mA/cm<sup>2</sup> was ~400°C. The films were characterized by scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and microhardness measurements. Cubic spinel films had a strong texture (100) and a micro-distortion level of the crystal lattice of ~1%. The deposition rate of non-stoichiometric spinel films with a relative content of Al and Mg atoms adjustable within 1.2–2.4 was 1–3 μm/h.

**Keywords:** anodic evaporation, ion bombardment, ionic assistance, magnesium aluminate spinel, self-heated cathode, thin films.