



УДК 669.187.526.002.6

СУБСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

О. П. Шаламберидзе, К. Г. Хаханашвили,
Т. П. Ломая, А. В. Демчишин

На базе экспериментальных данных о фазовом составе вакуумных конденсатов Al_2O_3 , ZrO_2 и Y_2O_3 толщиной до 50 мкм, осажденных при различных температурах подложки, рассмотрены возможные причины стабилизации высокотемпературных модификаций исследованных оксидов при комнатной температуре и предложен механизм их формирования в зависимости от скорости испарения и температуры конденсации.

Using experimental data about the phase composition of vacuum condensates Al_2O_3 , ZrO_2 and Y_2O_3 of up to 50 μm , the possible reasons of stabilizing high-temperature modifications of examined oxides at room temperature are considered and a mechanism of their formation depending on the rate of evaporation and temperature of condensation is suggested.

Ключевые слова: вакуумные конденсаты; тугоплавкие оксиды; фазовый состав; нестехиометрическая структура; кристаллическая решетка

Авторами работ [1–5], в которых изучалась структура электронно-лучевых вакуумных конденсатов Al_2O_3 , ZrO_2 и Y_2O_3 , было зафиксировано наличие нескольких кристаллических модификаций исследуемых веществ. При определенной скорости кон-

денсации в зависимости от температуры подложки формируются моноклинная, кубическая и тетрагональная модификации диоксида циркония, α -, β -, γ -, δ -модификации оксида алюминия, С-, В- и Н-формы оксида иттрия (рис. 1). Существуют и такие интервалы температур подложки, при которых конденсируются многофазные композиции. В связи с этим вызывает определенный научный ин-

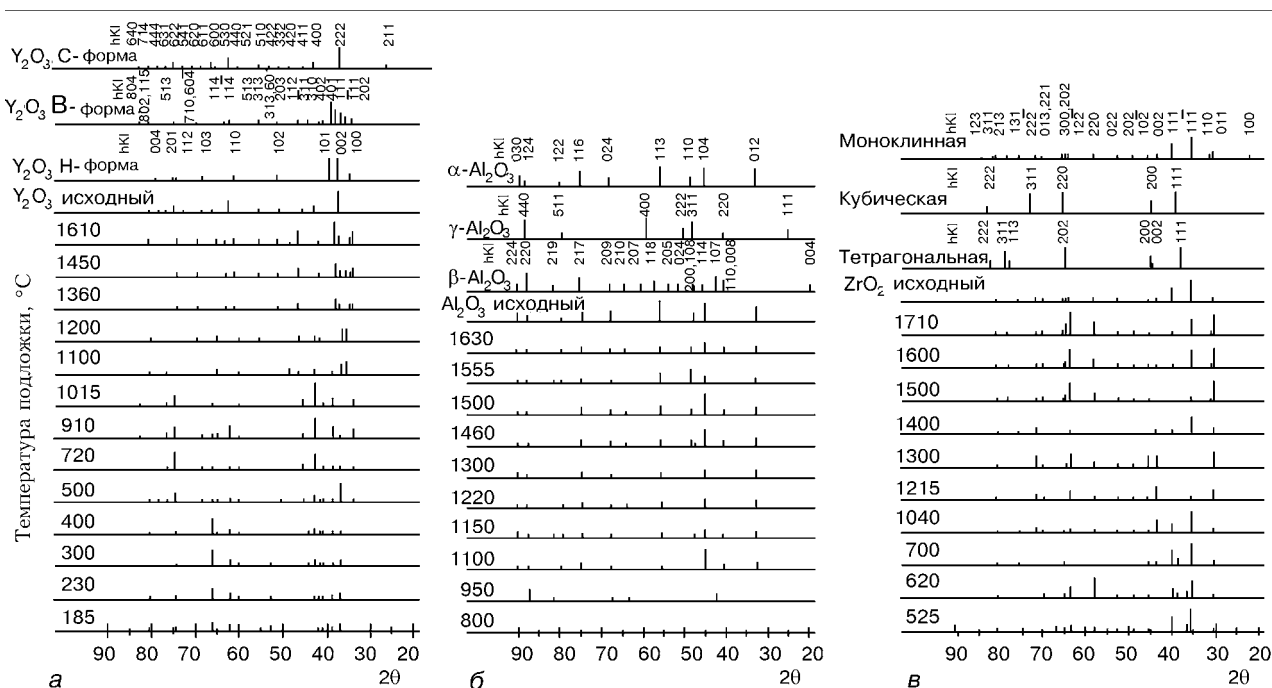


Рис. 1. Штрих-диаграммы дифрактограмм конденсатов толщиной 15... 50 мкм: а — оксида иттрия; б — оксида алюминия; в — диоксида циркония

© О. П. ШАЛАМБЕРИДЗЕ, К. Г. ХАХАНАШВИЛИ, Т. П. ЛОМАЯ, А. В. ДЕМЧИШИН, 2004

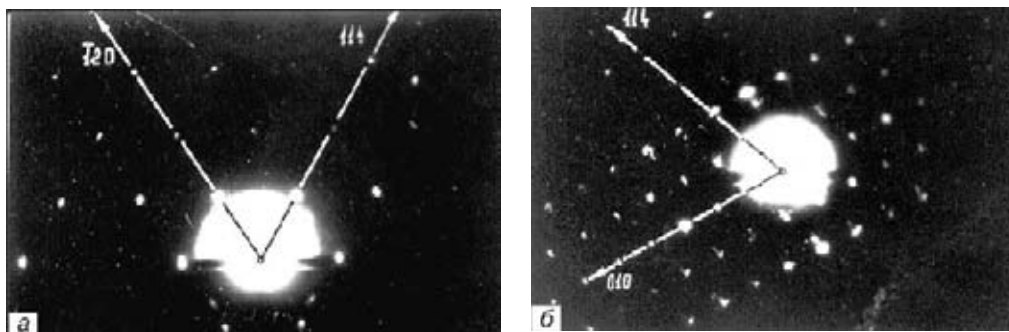


Рис. 2. Электронограммы конденсатов оксида алюминия: *a* — температура подложки 1500 °С (β - Al_2O_3); *б* — температура подложки 1550 °С (β - Al_2O_3)

интерес тот факт, что высокотемпературные модификации указанных оксидов, которые в нормальных условиях являются термодинамически неравновесными, без превращений существуют при комнатной температуре, чего нельзя сказать об этих материалах в обыкновенном состоянии. Например, диоксид циркония был бы одним из основных огнеупорных материалов, если бы не претерпевал полиморфных превращений, сопровождающихся изменением объема, и следовательно, разрушением изделия.

Ранее в литературе [6] появились сведения об образовании и длительном существовании в тонких пленках термодинамически неравновесных фаз. На этом основании в работе [7] отмечается, что пределы применимости к тонкопленочным системам диаграмм состояний, разработанных для систем массивных материалов, требуют подробного анализа и обсуждения. Эта мысль приобретает особую важность, если учесть, что в нашем случае объектом исследования являются не тонкие пленки, а довольно толстые конденсаты (до 50 мкм). Следовательно, пределы применимости обычных диаграмм состояний не подходят не только к тонкопленочным системам, но и к системам, сформированным путем парофазной технологии вообще.

Образование неравновесных структурных модификаций в процессе вакуумной конденсации ZrO_2 при температурах, гораздо меньших их термодинамического равновесия, попытались объяснить авторы работы [8] с помощью закалки на холодную подложку осаждаемого материала.

Вопрос стабилизации термодинамически неравновесных модификаций вакуумных конденсатов ту-

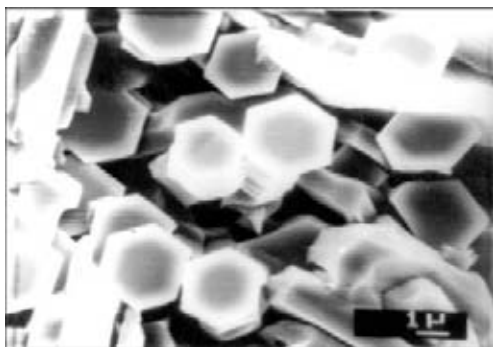


Рис. 3. Структура рельефа естественной поверхности конденсатов оксида алюминия (температура подложки 1550 °С)

гоплавких оксидов при комнатной температуре тесно связан с явлением нестехиометрии [9]. Согласно этой работе образование нестехиометрической фазы какого-нибудь химического соединения не представляет собой ничего исключительного и термодинамически его можно обосновать. Оксидные конденсаты кристаллизуются с дефицитом кислорода (анионные вакансии). Между явлением нестехиометрии и процессами упорядочения точечных дефектов в кристаллической решетке существует прямая связь. Термодинамически неравновесная фаза будет стабилизирована при нормальных условиях, если точечные дефекты будут распределены в решетке упорядочено. Все описанное выше подчиняется научной логике, но некоторые результаты настоящей работы ставят под сомнение эти предположения. В частности, нами при температурах танталовой подложки 1500... 1600 °С получены монокристаллические конденсаты оксида алюминия β -модификации (рис. 2). Здесь ни о закалке в процессе осаждения, ни о точечных дефектах не могут идти суждения. Из рис. 3, 4 видно, что имеет место свободное формирование монокристаллов из паровой фазы как дислокационным (рис. 4, *a*), так и нормальным, послойным (рис. 4, *б*) механизмами роста. Поэтому для более глубокого понимания наблюдаемого явления дается новое предположение.

В настоящее время единой теории зарождения и роста конденсатов химических соединений при парофазном осаждении не существует, так как ни одна из теорий не учитывает влияния состава паровой фазы на структуру конденсатов химических соединений, о чем впервые указал Л. С. Палатник [10]. В работе отмечено, что у веществ, в паровой фазе которых обнаруживается присутствие сложных комплексов, вызванное высокой степенью диссоциации при испарении, в конденсатах появляются неравновесные фазы, не свойственные обыкновенному состоянию. В действительности, по данным работ [11, 12], когда химическое соединение испаряется, материал переходит в парообразное состояние не в виде молекул соединений, а в виде их фрагментов. Оксид алюминия в парообразном состоянии содержит фрагменты O , O_2 , Al , AlO , Al_2O_2 , Al_2O , Al_2O_3 , диоксид циркония — O , O_2 , Zr , ZrO , ZrO_2 , а оксид иттрия — Y , O , YO , YO_2 , Y_2O , Y_2O_3 .

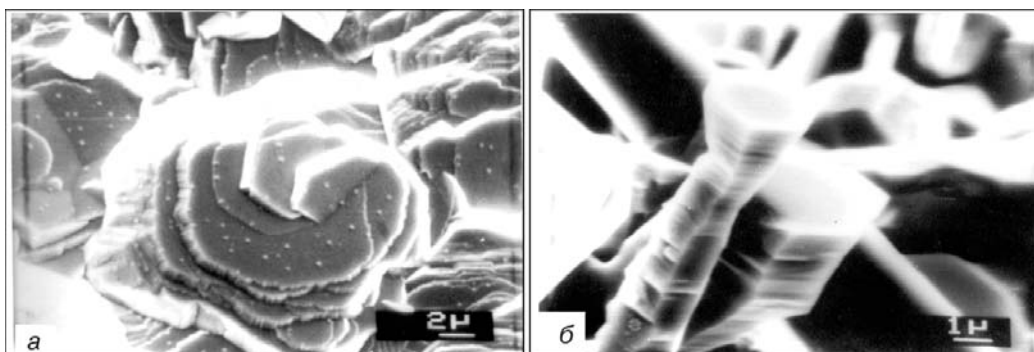


Рис. 4. Структура поперечного излома конденсатов оксида алюминия: *a* — дислокационный механизм роста монокристалла; *б* — нормальный, послойный механизм роста монокристалла

При конденсации эти фрагменты должны рекомбинировать, вероятно, на подложке, вновь образуя соединение. По нашему убеждению, вероятность возникновения той или иной кристаллической модификации будет зависеть от того, какие фрагменты будут вступать в химическую реакцию на подложке при зарождении центров кристаллизации, а это в свою очередь будет зависеть от основных параметров парофазной технологии — скорости испарения и температуры подложки. Первая из них будет определять количественное соотношение различных молекулярных фрагментов в паровой фазе, а вторая — поверхностную подвижность фрагментов на подложке и скорость реакции образования соединения из фрагментов. При постоянной скорости конденсации нами выявлены четыре кристаллические модификации Al_2O_3 из известных двенадцати и все три модификации ZrO_2 и Y_2O_3 . Кроме того, отмечены и такие случаи, когда одна и та же кристаллическая модификация конденсируется в разных температурных интервалах подложки.

Исходя из изложенного выше, можно предположить, что в процессе конденсации при заданной температуре подложки в химическую реакцию вступают определенные пары фрагментов, что впоследствии обуславливает упаковку анионов и катионов в кристаллической решетке и, в конечном итоге, вид кристаллической модификации, который при охлаждении подложки не претерпевает никаких изменений и при комнатной температуре является термодинамически устойчивым. Косвенным доказательством этого предположения служит тот факт, что испаряемый материал, который всегда перегрет выше температуры плавления и остается в тигле, при комнатной температуре представляет собой низкотемпературную, равновесную модификацию. По-видимому, применив термодинамический метод анализа, теоретически можно было бы рассчитать отдельные химические реакции, но, к сожалению,

в литературе нет количественных данных о термодинамических характеристиках отдельных фрагментов, входящих в паровую фазу.

1. *Исследование структуры и некоторых свойств конденсатов ZrO_2 , полученных электронно-лучевым испарением* / Б. А. Мовчан, Ф. Н. Тавадзе, М. Н. Окросашвили и др. // Пробл. спец. электротехнологии. — 1978. — Вып. 9. — С. 78–84.
2. *Окросашвили М. Н., Тавадзе Ф. Н., Шаламберидзе О. П. Исследование структуры и некоторых свойств конденсатов Al_2O_3 , полученных электронно-лучевым испарением* // Там же. — С. 84–88.
3. *Исследование структуры и некоторых свойств вакуумных конденсатов оксида алюминия, полученных электронно-лучевым испарением при высоких температурах подложки* / К. Г. Хаханашвили, Ф. Н. Тавадзе, О. П. Шаламберидзе, Э. Р. Кутелия // Пробл. спец. электротехнологии. — 1987. — № 4. — С. 48–54.
4. *Исследование структуры и некоторых свойств вакуумных конденсатов ZrO_2 , полученных электронно-лучевым испарением при высоких температурах подложки* / К. Г. Хаханашвили, Ф. Н. Тавадзе, О. П. Шаламберидзе и др. // Там же. — № 1. — С. 30–37.
5. *Структура и свойства вакуумных конденсатов оксида иттрия, полученных электронно-лучевым испарением* / К. Г. Хаханашвили, Ф. Н. Тавадзе, О. П. Шаламберидзе и др. // Там же. — 1988. — № 2. — С. 46–50.
6. *Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура тонких пленок.* — М.: Наука, 1972. — 320 с.
7. *Постников В. С. Микрометаллургия и перспективы ее развития* // Физика и химия обработки материалов. — 1977. — № 1. — С. 53–66.
8. *Исследование влияния отжига на структурные и оптические свойства пленок двуокиси циркония* / В. В. Клячковская, В. И. Хитрова, С. И. Сагитов, С. А. Семилетов // Кристаллография. — 1980. — 25, № 5. — С. 1107–1109.
9. *Коллонг Р. Нестехиометрия.* — М.: Мир, 1974. — 288 с.
10. *Палатник Л. С., Сорокин В. К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения.* — М.: Энергия, 1973. — 296 с.
11. *Thermodynamic study of Al_2O_3 using a mass spectrometer* / J. Drowart, G. De Maria, R. P. Burns, M. G. Inghram // J. of Chemical Physics. — 1960. — 32, N 5. — P. 1366–1372.
12. *Куликов И. С. Термодинамика оксидов.* — М.: Металлургия, 1986. — 344 с.

Грузинский технический ун-т, Тбилиси
Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 07.11.2003