

13,11

Формирование микрокристаллов кубической фазы ZrO_2 при кристаллизации аморфных пленок, осажденных методом лазерной абляции Zr в атмосфере кислорода

© А.Г. Багмут, И.А. Багмут, Н.А. Резник

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

E-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2015 г.)

Изучены структура и фазовые превращения при отжиге пленок диоксида циркония, полученных импульсным лазерным распылением мишени Zr в атмосфере кислорода. Исследования проведены методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Установлены условия формирования как аморфной, так и кубической фазы ZrO_2 . Воздействие на аморфную пленку электронного луча в вакууме сопровождается образованием микрокристаллов диоксида циркония с ГЦК-решеткой. Средний размер зерен в закристаллизованной пленке составляет $\sim 0.5 \mu m$. Фазовое превращение сопровождается уплотнением материала пленки. Относительное изменение плотности при кристаллизации ZrO_2 составляет $10.27 \pm 2.14\%$.

1. Введение

Диоксид циркония (ZrO_2) имеет широкий диапазон технического применения, поскольку обладает высокими прочностными, теплоизоляционными и диэлектрическими свойствами. Он характеризуется высокой термической и химической стойкостью к воздействию агрессивной среды. ZrO_2 имеет разные полиморфные модификации. До $1170^\circ C$ существует моноклинная модификация [1]. Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data (таблицах JCPDC): $a = 0.53129 \text{ nm}$, $b = 0.52125 \text{ nm}$, $c = 0.51471 \text{ nm}$, $\beta = 99.218^\circ$ (файл 37-1484). Выше $1170^\circ C$ эта модификация переходит в тетрагональную с параметрами $a = 0.512 \text{ nm}$, $c = 0.525 \text{ nm}$ (файл 17-0923 таблиц JCPDC). При $T \geq 2370^\circ C$ имеет место полиморфное превращение тетрагональной фазы в кубическую, для которой $a = 0.509 \text{ nm}$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (файл 27-0997 таблиц JCPDC).

Широкое техническое применение находят именно тетрагональная и кубическая фазы ZrO_2 . Однако при комнатной температуре они нестабильны. Тетрагональная фаза образуется из кубической при перестройке кубической кислородной подрешетки и удлинении элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. Моноклинная фаза образуется из тетрагональной путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки и изменения длин ее сторон [2]. Стабилизация высокотемпературных фаз осуществляется путем легирования диоксида циркония примесью Y_2O_3 . Однако образование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ приводит к увеличению ионной электропроводности за счет образования большого числа кислородных вакансий [2]. Это сопровождается резким ухудшением диэлектрических характеристик материала при температурах выше $1000^\circ C$.

Интерес к диоксиду циркония в тонкопленочном и нанокристаллическом состоянии обусловлен возможностью его использования в качестве барьерного слоя между пленкой высокотемпературного сверхпроводника и подложкой Si, в качестве покрытий, применяемых в биомедицине и протезировании, а также в качестве составляющих твердотельных оксидных топливных элементов [3]. В нанокристаллическом состоянии высокотемпературные фазы диоксида циркония могут существовать и без добавления стабилизирующего компонента. Наночастицы ZrO_2 с тетрагональной и кубической структурой синтезируются в плазме дугового разряда низкого давления и при лазерной абляции массивной мишени диоксида циркония [1,4]. В [4] показано, что при воздействии импульсного лазерного излучения происходит распыление поверхности диоксида циркония. Осаждаясь на подложке Si, продукты лазерной эрозии формируют высокотемпературную кубическую фазу ZrO_2 .

При импульсном лазерном осаждении (ИЛО) вещества образование и рост на подложке кластеров происходят в неравновесных условиях, предопределяющих в дальнейшем возможность формирования метастабильных структурных состояний. Структурным аналогом ZrO_2 является HfO_2 . Ранее было установлено, что метод импульсного лазерного распыления мишени Hf в атмосфере кислорода с последующей конденсацией продуктов лазерной эрозии на подложке применим для получения пленок диоксида гафния как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии [5,6].

Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании структуры и фазовых превращений при отжиге пленок, осажденных методом лазерной абляции Zr в атмосфере кислорода.

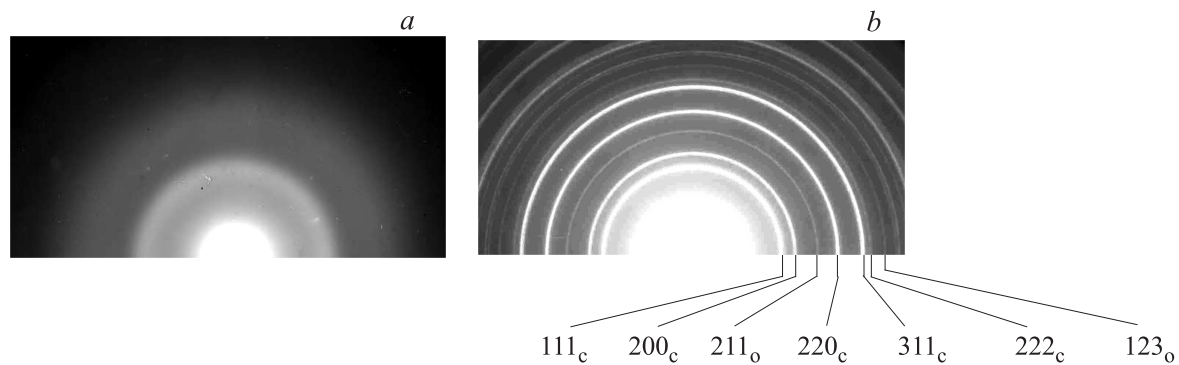


Рис. 1. Электронограммы аморфной (а) и закристаллизованной (b) пленки ZrO_2 , осажденной при лазерном распылении мишени циркония в атмосфере кислорода.

2. Методика эксперимента

Образцы были получены методом ИЛО. Пластина Zr высокой чистоты, закрепленная на вращающемся столике, распылялась сфокусированным импульсным лазерным излучением наносекундной длительности. Луч лазера (алюмо-иттриевый гранат, легированный неодимом), работавшего в режиме модулированной добротности, вводился в испарительную камеру через стеклянное окно. Длина волны и частота следования импульсов составляли $1.06 \mu\text{m}$ и 25 Hz соответственно. Распыление Zr проводилось в атмосфере кислорода в проточном режиме при давлении $P(O_2) \sim 0.13 \text{ Pa}$. Кислород вводился в испарительную камеру с помощью системы напуска СНА-2. Лазерная эрозионная плазма осаждалась на подложки (001) KCl при комнатной температуре. Толщина пленок составляла $25\text{--}30 \text{ nm}$. Подробности метода ИЛО изложены в [6].

Исследовались пленки, отделенные от подложки в дистиллированной воде и перенесенные на предметные сетки. Структурные превращения инициировались радиационным воздействием на пленку электронного луча в колонне микроскопа (методика *in situ*). Структурный анализ проводился методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ЭМ-100Л и ПЭМ-100-01, работавших при ускоряющем напряжении 100 kV .

Относительное изменение плотности γ в результате фазового перехода материала пленки из аморфного состояния с плотностью ρ_a в кристаллическое состояние с плотностью ρ_c определялось непосредственно в колонне электронного микроскопа согласно [6]. Для этого фотографировался один и тот же участок пленки до и после кристаллизации. На микрофотографиях измерялись расстояния L_a и L_c между фиксированными метками до и после кристаллизации. В качестве меток использовались присутствующие в пленке вследствие так называемого „брызгового“ эффекта затвердевшие микрокапли распыляемого металла. Поскольку микрокапли были частично вмурованы в пленку, изменение расстояния L между ними было связано с изменением

плотности ρ материала пленки, а не с перемещением самих микрокапель по поверхности пленки. Расчет γ проводился согласно соотношению

$$\gamma = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_a} = \left(\frac{L_a}{L_c} \right)^3 - 1. \quad (1)$$

3. Результаты и обсуждение

Установлено, что при осаждении пароплазменного потока Zr в атмосфере кислорода на подложке (001) KCl при температуре 20°C формируется аморфная пленка. Это подтверждается электронограммой, приведенной на рис. 1, а. Локальное воздействие на пленку электронного пучка в колонне микроскопа приводит к ее кристаллизации. Электронограмма от участка пленки после его кристаллизации приведена на рис. 1, b. Результаты расшифровки электронограммы сведены в таблицу. Согласно данным таблицы, при кристаллизации аморфного слоя образуется преимущественно кубическая ГЦК-фаза ZrO_2 , для которой постоянная кристаллической решетки

Результаты электронографического анализа пленок ZrO_2 после кристаллизации электронным лучом в колонне микроскопа

Номер линии	d , nm (данные наст. раб.)	hkl	d , nm	
			с-фаза (JCPDS, card 27-0997)	о-фаза (JCPDS, card 37-1413)
1	0.2931	(111) _c	0.2930	
2	0.2553	(200) _c	0.2550	
3	0.2086	(211) _o		0.2080
4	0.1802	(220) _c	0.1801	
5	0.1536	(311) _c	0.1534	
6	0.1476	(222) _c	0.1471	
7	0.1360	(123) _o		0.1387

Примечание. с — кубическая фаза ZrO_2 , о — орторомбическая фаза ZrO_2 .

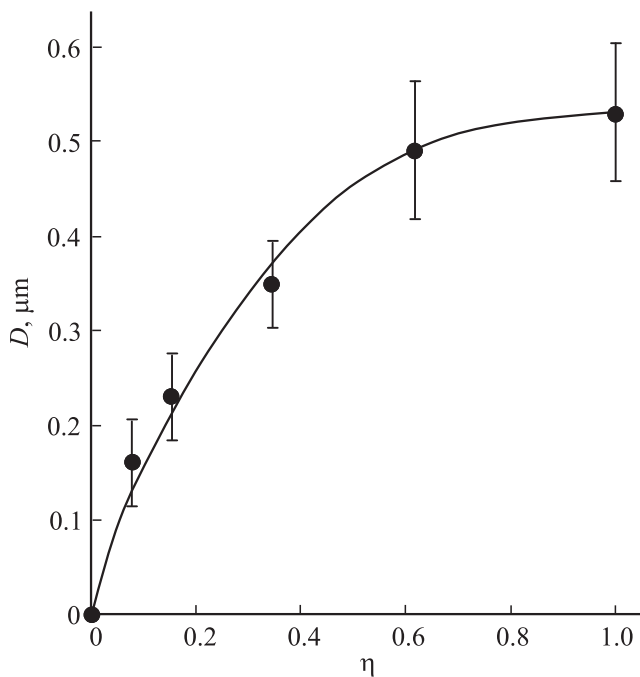


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра кристаллов D от степени кристалличности η пленки ZrO_2 .

$a_0 = 0.510 \text{ nm}$. Значение a_0 вычислено по величинам диаметров кольцевых линий электронограммы, имеющих номера 1, 2, 4, 5 и 6 (см. таблицу). Межплоскостные расстояния, вычисленные по величинам диаметров линий, имеющих номера 3 и 7, соответствуют метастабильной орторомбической фазе ZrO_2 (последний столбец таблицы).

В области воздействия электронного пучка в аморфной пленке формировались и росли микрокристаллы кубической модификации ZrO_2 . Когда степень кристалличности η анализируемого участка пленки приближалась к единице, средний диаметр микрокристаллов D составлял $\sim 0.53 \mu\text{m}$. При этом число микрокристаллов,

отнесенное к единице площади пленки n , практически не изменялось. На рис. 2 представлена зависимость среднего диаметра микрокристаллов D от степени кристалличности пленки η , построенная при постоянном значении $n = 3.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Электронно-микроскопическое изображение частично закристаллизованной электронным лучом пленки ZrO_2 приведено на рис. 3. Микрокристаллы ZrO_2 , отмеченные цифрами 1 и 2 (рис. 3, *b*), имеют кристаллическую ГЦК-решетку. Для микрокристалла 1 плоскости пленки перпендикулярна ось зоны $[211]$ ZrO_2 (рис. 3, *a*), а для микрокристалла 2 — ось зоны $[110]$ ZrO_2 (рис. 3, *c*).

Наличие пересекающихся контрастных изгибных экстинкционных контуров на изображениях микрокристаллов 1 и 2 (рис. 3, *b*) свидетельствует об их изгибе в форме купола. Изгиб обусловлен тем обстоятельством, что рост кристаллов происходит при наличии растягивающих напряжений, вызванных увеличением плотности вещества пленки при кристаллизации. Анализ относительного изменения плотности при кристаллизации аморфного ZrO_2 был проведен согласно [6] с использованием соотношения (1).

На рис. 4 представлено электронно-микроскопическое изображение участка пленки ZrO_2 до (*a*) и после полной его кристаллизации (*b*). L_a и L_c — расстояние между затвердевшими микрокаплями циркония до и после кристаллизации пленки соответственно. Соотношение $L_a > L_c$ свидетельствует о том, что плотность ρ_a аморфного ZrO_2 меньше плотности ρ_c кристаллического ZrO_2 . Результаты статистической обработки измеренных значений относительного изменения плотности γ при кристаллизации аморфного ZrO_2 представлены в виде гистограммы частот f на рис. 5. Распределение γ характеризуется исправленным средним квадратичным отклонением, равным 3.15%, отрицательной асимметрией, равной -0.0634 , и положительным эксцессом, равным 0.90. Для сравнения на рис. 5 приведена кривая значений γ , соответствующая нормальному распределению Гаусса.

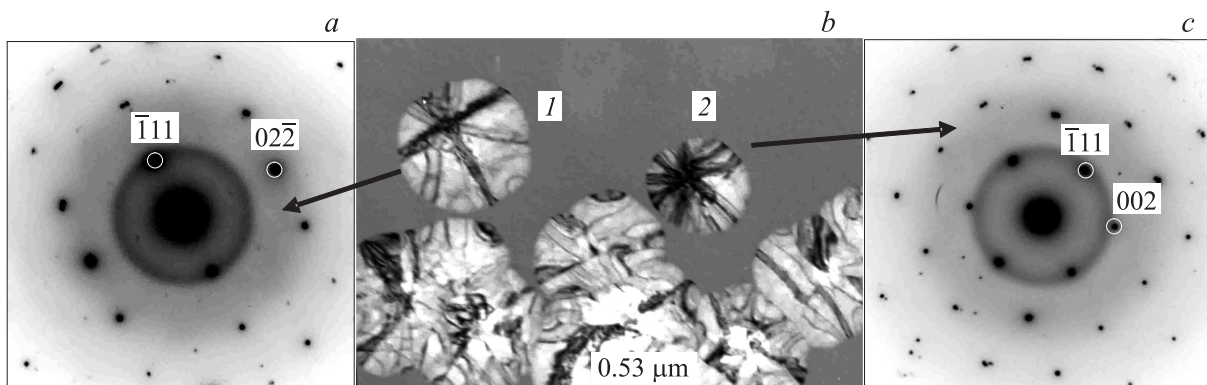


Рис. 3. Кристаллизация электронным лучом аморфного ZrO_2 , осажденного при $T_s = 290 \text{ K}$. *a* — картина микродифракции от микрокристалла ZrO_2 с осью зоны $[211]$, *b* — электронно-микроскопическое изображение частично закристаллизованной пленки, *c* — картина микродифракции от микрокристалла ZrO_2 с осью зоны $[110]$. Контраст на картинах микродифракции инвертирован.

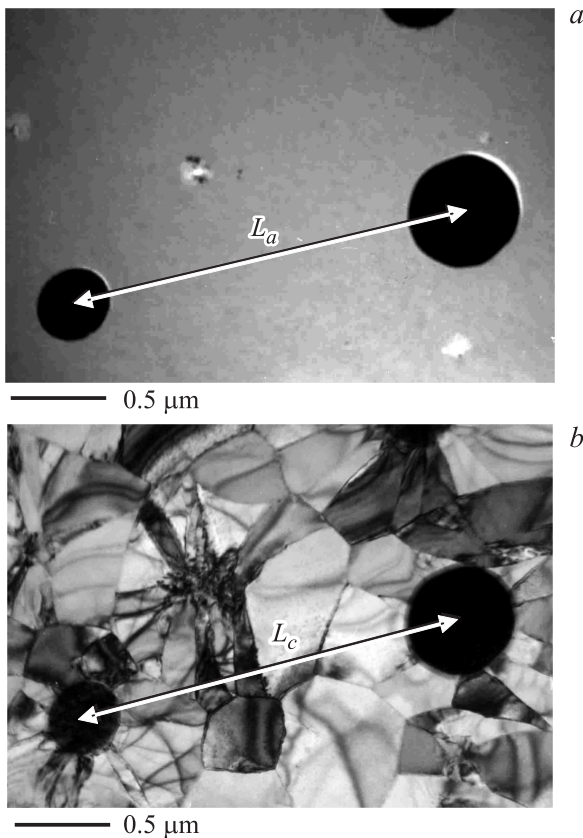


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение участка пленки ZrO_2 до (a) и после (b) кристаллизации. L_a и L_c — расстояние между затвердевшими микрокаплями циркония до и после кристаллизации пленки соответственно.

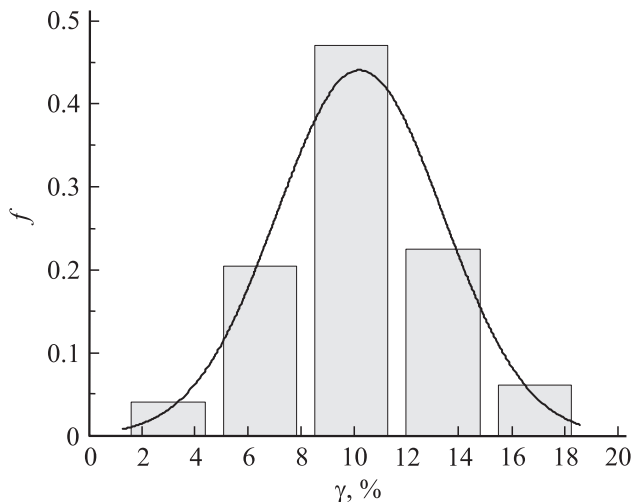


Рис. 5. Гистограмма относительных частот f появлений измеренных значений относительного изменения плотности ZrO_2 при кристаллизации и кривая значений γ , соответствующая распределению Гаусса.

При уровне надежности 0.5 относительное изменение плотности при кристаллизации пленки диоксида циркония $\gamma = 10.27 \pm 2.14\%$. Следовательно, растущий мик-

рокристалл с момента его зарождения и в процессе роста испытывает постоянное воздействие растягивающих напряжений со стороны аморфной матрицы, что может служить причиной стабилизации высокотемпературной кубической фазы ZrO_2 . Это согласуется с данными [4], где стабилизация кубической фазы объяснялась развитием термоупругих сил на поверхности частиц ZrO_2 в результате их быстрой кристаллизации.

4. Заключение

Метод импульсного лазерного распыления мишени ZrO_2 в атмосфере кислорода с последующей конденсацией продуктов лазерной эрозии на подложке применим для получения пленок диоксида циркония кубической модификации. При комнатной температуре подложки формируется аморфная пленка ZrO_2 . Воздействие электронного луча инициирует кристаллизацию пленки с образованием микрокристаллов диоксида циркония, имеющих кристаллическую ГЦК-решетку. Средний диаметр микрокристаллов D монотонно увеличивается с увеличением степени кристалличности пленки η и составляет $\sim 0.53 \mu\text{m}$ при степени кристалличности ~ 1 . Рост микрокристаллов ZrO_2 происходит в условиях растяжения, вызванного увеличением плотности вещества пленки при ее кристаллизации. Анализ и статистическая обработка результатов измерений относительного изменения плотности показали, что при уровне надежности 0.5 оно составляет $10.27 \pm 2.14\%$. Возникающие при этом растягивающие напряжения могут служить стабилизирующим фактором при формировании высокотемпературной кубической фазы ZrO_2 .

Список литературы

- [1] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев. ФТТ **57**, 2251 (2015).
- [2] В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов. ФТТ **48**, 343 (2006).
- [3] I.P. Studenyak, M. Kranjcec, O.T. Nahusko, O.M. Borets. Thin Solid Films **476**, 137 (2005).
- [4] М.А. Пугачевский, В.Г. Заводинский, А.П. Кузьменко. ЖТФ **81**, 2, 98 (2011).
- [5] А.Г. Багмут, И.А. Багмут, В.А. Жучков, М.О. Шевченко. ЖТФ **82**, 6, 122 (2012).
- [6] А.Г. Багмут. Электронная микроскопия пленок, осажденных лазерным испарением. Изд-во НТУ „ХПИ“, Харьков (2014). 304 с.