

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕСТАБИЛИЗИРОВАННОМ ZrO_2 Стогней О. В.¹, Смирнов А. Н.¹¹) Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, РоссияE-mail: deadpunk@inbox.ru**PHASE TRANSFORMATIONS IN UNSTABILIZED ZrO_2** Stogney O. V.¹, Smirnov A. N.¹¹) Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

Films of unstabilized ZrO_2 with an orthorhombic structure have been obtained and studied. In this work, the influence of oxygen vacancies on the stabilization of nonequilibrium phases in pure ZrO_2 is shown.

Известно, что в чистом (беспримесном) диоксиде циркония существует три стабильных модификации ZrO_2 в конкретных температурных интервалах: моноклинная (до 1205 °С), тетрагональная (1075 – 2377 °С), кубическая (2377 °С – температура плавления) [1]. Стабилизация высокотемпературных модификаций ZrO_2 при комнатной температуре достигается легированием оксида (чаще всего иттрием). В данной работе исследовано влияние вакансий на стабилизацию неравновесных фаз в беспримесном ZrO_2 .

Получение пленок ZrO_2 осуществлялось методом ионно-лучевого распыления керамической мишени (моноклинный ZrO_2) с последующим осаждением материала на подложки в среде аргона ($P_{Ar}=8,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст).

Структура напыленных плёнок оказалась орторомбической (рис. 1а), то есть неравновесной и метастабильной (данная модификация диоксида отсутствует на равновесной фазовой диаграмме во всем температурном интервале). Формирование такой структуры связано с неравновесными условиями получения (температура подложек не превышала 30 °С). Стабилизация орто-ромбической модификации ZrO_2 при комнатной температуре происходит за счет вакансий, формирующихся в диоксиде, вследствие того, что его напыление осуществлялось в среде чистого аргона без дополнительного введения кислорода.

Поскольку орторомбическая модификация ZrO_2 является неравновесной и метастабильной, а напылённый оксид не содержит стабилизирующих примесей, предполагалось, что термический отжиг полученных образцов должен приводить к формированию равновесной (моноклинной) фазы. Существование других модификаций ZrO_2 (тетрагональной или кубической) при комнатной температуре, было бы возможно лишь в случае наличия стабилизирующих примесей (например, примеси иттрия). Однако отжиги, проведённые в течение 5 мин при 600 °С, привели к формированию высокотемпературной кубической модификации диоксида без каких либо признаков моноклинной фазы (рис. 1а). По всей видимости, стабилизация высокотемпературной фазы в условиях отсутствия примеси иттрия, происходит за счет кислородных вакансий, возникших при получении пленки.

Отсутствие зависимости результатов отжига от среды (вакуум или воздух, рис. 1а) обуславливается кратковременностью отжига, что не приводит к изменению концентрации вакансий. Проявление моноклинной фазы наблюдается только после более длительного отжига (120 мин.) при более высокой температуре (700 - 750 °С), рис. 1б. Предположительно, при таких условиях инициируются процессы ми-грации кислородных вакансий к поверхности пленки, то есть уменьшается их концентрация. Снижение плотности кислородных вакансий в отсутствие стабилизирующих примесей в ZrO_2 приводит к образованию равновесной моноклинной фазы.

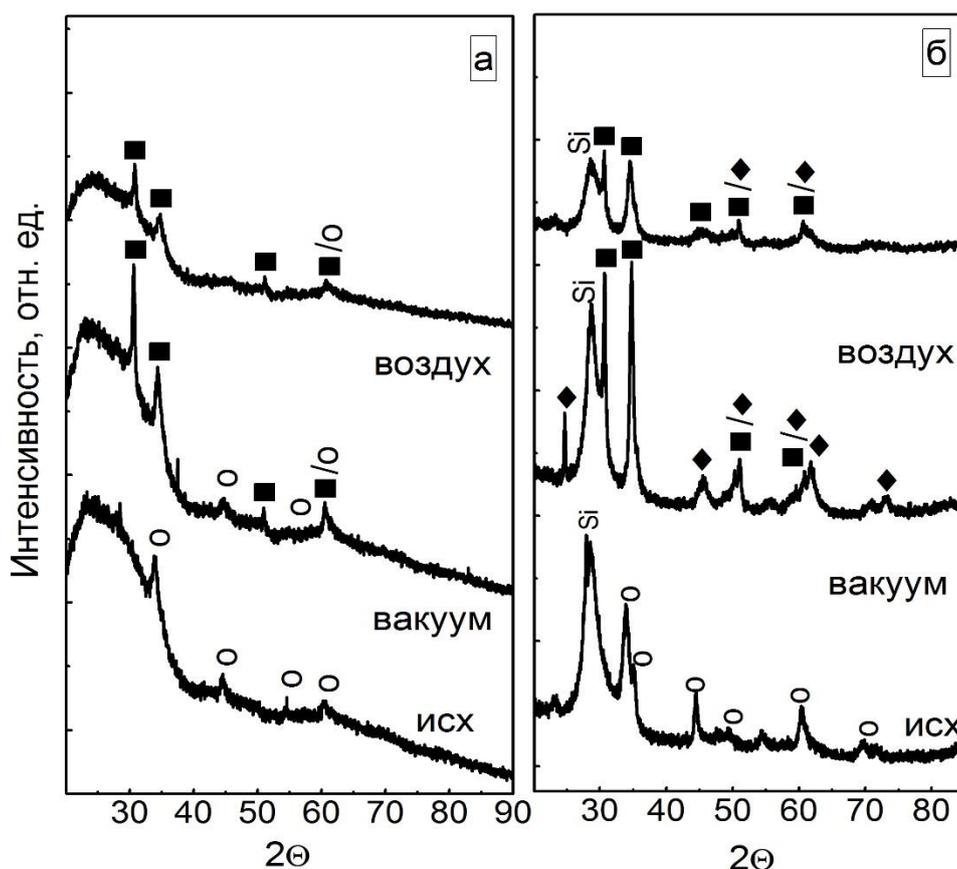


Рис. 1. Рентгенограммы пленок нестабилизированного ZrO_2 : а) на стеклянной подложке; б) кремниевой подложке, где ■ - кубическая, ○ - орторомбическая, ◆ - моноклинная фазы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания (проект FZGM-2020-0007)

1. A.Méthivier, Thèse de doctorat, ENSM et INPG, Saint Etienne, (1992).