



УДК 669.187.826

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОЛСТЫХ КОНДЕНСАТОВ MgO, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ

Я. А. Стельмах, Т. В. Мельниченко, Б. А. Мовчан

Исследовано влияние температуры подложки на структуру, морфологию поверхности, микротвердость и вязкость разрушения  $K_{Ic}$  конденсатов MgO толщиной до 100 мкм, полученных электронно-лучевым испарением и осаждением в вакууме на подложках из стали Ст3 в интервале температур 300... 1000 °С. Представлена температурная зависимость ширины столбчатых кристаллитов MgO. Показано, что микротвердость MgO постоянна в заданном диапазоне температур и не меняется при высокотемпературном отжиге. Установлено, что температура конденсации предопределяет характер формирования рельефа поверхности и текстуру конденсатов.

The effect of substrate temperature on structure, morphology of surface, microhardness and fracture toughness  $K_{Ic}$  of MgO condensates of up to 100 mm thickness, produced by electron beam evaporation and deposition in vacuum on substrates of St.3 within the 300... 1000 °C interval of temperatures, was studied. Temperature relationship of width of MgO columnar crystallites is given. It is shown that microhardness of MgO is constant in the preset range of temperatures and not changed at high-temperature annealing. It was established that the temperature of condensation predetermines the nature of formation of the surface relief and texture of condensates.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение и осаждение; MgO; толстые конденсаты; подложка с градиентом температур; микротвердость; вязкость разрушения; морфология поверхности; микроструктура; структурные зоны

Интерес к использованию материалов на основе MgO в качестве конструкционных, износостойких и других триботехнических покрытий предопределен такими свойствами керамики, как термическая стабильность и коррозионная стойкость, удовлетворительная теплопроводность, малый коэффициент электропроводности и высокий уровень прочностных свойств. В настоящее время тонкие покрытия MgO находят применение в качестве соединительного (согласующего) подслоя при получении оксидных покрытий таких, как высокотемпературные сверхпроводники или сегнетоэлектрики на полупроводниковых подложках [1, 2]. Покрытия MgO используют в качестве защитных для диэлектриков на панели плазменного дисплея, что улучшает их разрядные характеристики и продолжительность эксплуатации панели [3]. Увеличение толщины покрытия может обеспечить его многоцелевое использование в качестве демпфирующего подслоя и, например, для конструкционного применения. Отсутствие полиморфных превращений в MgO позволяет использовать его в широком диапазоне температур.

В настоящей работе исследовано влияние температуры подложки на структуру и некоторые свойства

(микротвердость, вязкость разрушения  $K_{Ic}$ ) конденсатов MgO толщиной до 100 мкм, полученных электронно-лучевым испарением на подложках из стали Ст3 в интервале температур 300... 1000 °С.

Одним из основных факторов, определяющих характер формирования структуры и свойств конденсатов, является температура подложки. Во многих случаях оптимальные физические свойства конденсатов получают в определенном узком диапазоне температур. Исследование конденсатов при фиксированных температурных условиях осаждения достаточно трудоемко. Представленная в работе методика осаждения конденсатов на подложку с заданным вдоль ее оси градиентом температур позволяет за один эксперимент получить информацию о структуре и свойствах конденсированных материалов в заданном непрерывном интервале температур осаждения.

Подложка (рис. 1) представляет собой пластину из стали Ст3 длиной 237 мм, шириной 48 мм, толщиной 2,4 мм. Для легкого разделения конденсата на отдельные образцы с обеих сторон подложки фрезеровали поперечные канавки глубиной 0,9 мм; ширина образца составляла 9 мм. Рабочую поверхность подложки обрабатывали до 6 класса чистоты и обезжиривали ацетоном. Указанная модель подложки позволяет быстро разделить ее на образцы без использования традиционных способов резки, приводящих к повреждению покрытия.

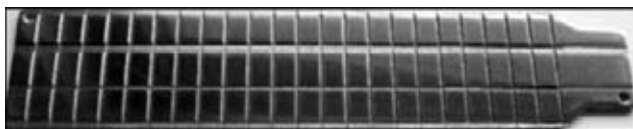


Рис. 1. Внешний вид подложки

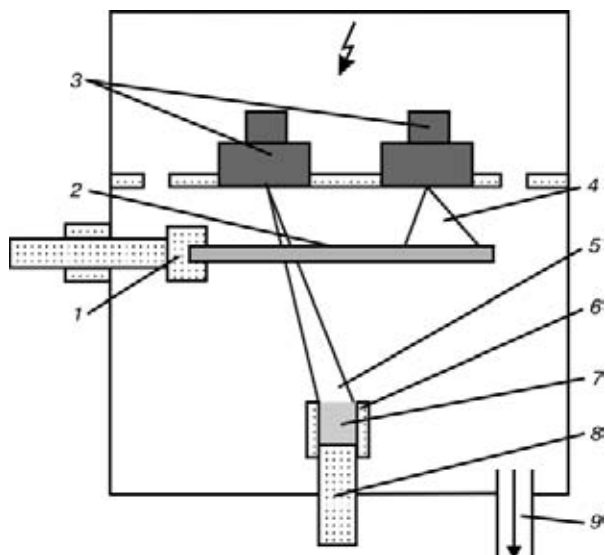


Рис. 2. Схема процесса осаждения MgO в вакуумной камере: 1 – водоохлаждаемый медный шток; 2 – подложка; 3 – электронно-лучевые пушки; 4, 5 – электронный луч соответственно для нагрева и испарения; 6 – тигель; 7 – таблетка MgO; 8 – шток подачи MgO; 9 – к вакуумному насосу

В качестве исходного материала использовали порошок оксида магния чистоты Ч (99,4 % чистого MgO), таблетки которого получали способом холодного прессования с последующим отжигом при температуре 1100 °С.

Осаждение конденсатов MgO осуществляли по схеме, приведенной на рис. 2. Подложку закрепляли в горизонтальном водоохлаждаемом штоке. Противоположный конец подложки нагревали электронным лучом, в результате устанавливался градиент температуры 300... 1000 °С. В течение 30 мин очищали поверхность образца потоком ионов аргона. Затем при вакууме в рабочей камере  $(2... 3) \cdot 10^{-2}$  Па электронным лучом осуществляли испарение и осаждение парового потока на подложку. Скорость конденсации составляла 4... 9 мкм/мин. Контролировали температуру при помощи пяти хромель-алюмелевых термопар, подключенных к компьютеру и позволяющих прецизионно (с точностью до 15 °С) измерять распределение температуры вдоль подложки.

Структуру и состав конденсатов анализировали с использованием сканирующего микроскопа Cam-Scan, оснащенного энергодисперсионной системой локального анализа Energy 200. Измерения микротвердости конденсатов проводили по методу Виккерса при нагрузке 0,098... 0,50 Н с использованием оптического микроскопа Polyvar-Met. Вязкость раз-

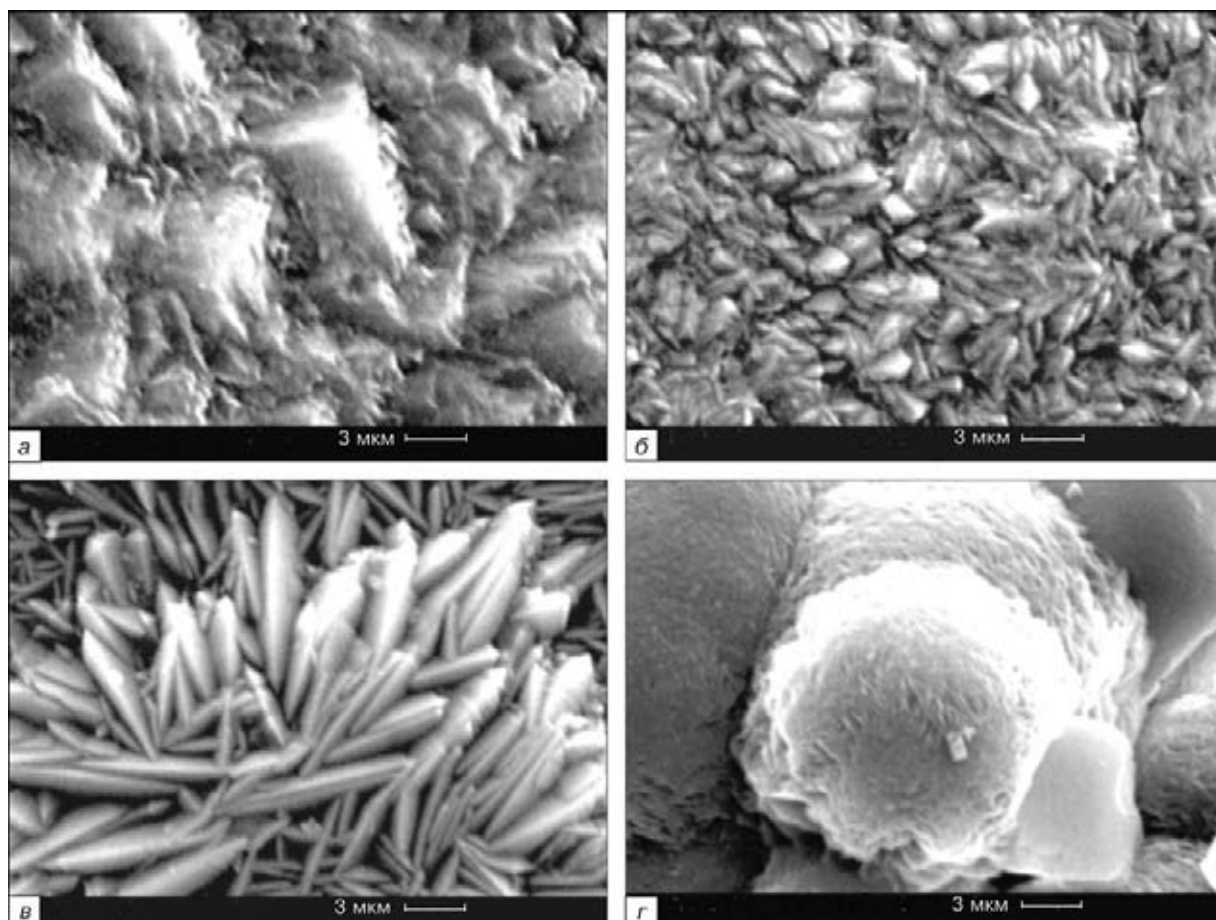


Рис. 3. Микроструктура поверхности конденсата MgO при  $T_s$ , °С: а – 500; б – 600; в – 750; г – 950

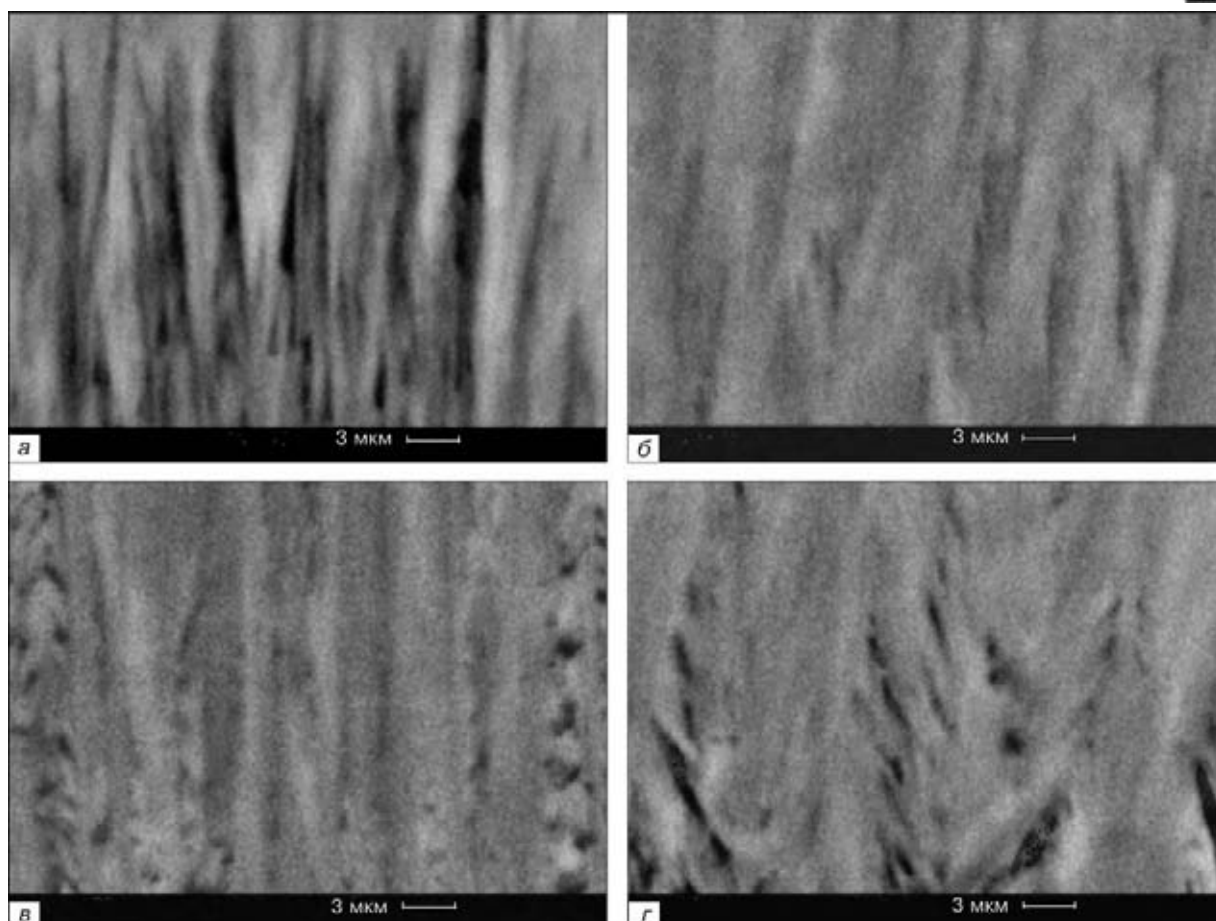


Рис. 4. Микроструктура конденсатов MgO при  $T_s, ^\circ\text{C}$ : а — 320; б — 500; в — 600; г — 750

рушения  $K_{1c}$  определяли путем индентирования конденсатов по методу Виккерса при нагрузке 1 Н. Рентгеноструктурный анализ конденсатов выполняли на установке «Дрон-4» в излучении  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны  $\lambda = 15,4178$  нм).

Микроструктура поверхности конденсатов представлена на рис. 3. Температура конденсации определяет характер формирования рельефа поверхности конденсатов MgO. Увеличение температуры подложки приводит к возрастанию шероховатости поверхности конденсатов. Микроструктура поперечных сечений конденсатов, полученных при различных температурах, представлена на рис. 4. Конденсаты имеют столбчатую структуру, размер кристаллитов которой зависит от температуры конденсации. С ее повышением происходит увеличение ширины столбчатых кристаллитов от 1 мкм при 320 °C до 18 мкм при 1100 °C (рис. 5).

Анализ микроструктуры конденсатов и температурной зависимости ширины столбчатых кристаллитов позволил определить критические значения температуры формирования структуры конденсата  $T_1 = 0,24T_{\text{пл}}$  и  $T_2 = 0,4T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{пл}}$  — температура плавления MgO, К) которые, согласно структурной модели, предложенной в работе [4], ограничивают температурную зону формирования столбчатой структуры.

В области температуры  $T_1 < T < T_2$  доминирующее значение имеют процессы поверхностной диффузии, приводящей к формированию столбчатых кристаллитов, причем различие в поверхностной энергии отдельных граней кристаллитов обеспечивает развитие текстуры. Этот факт подтвержден результатами рентгеноструктурного анализа, согласно которым на дифрактограмме конденсата, полученного при температуре 500 °C, интенсивность пиков (111) и (222) MgO в несколько десятков раз больше, чем пиков (220) и (311) (рис. 6).

Анализ конденсатов с использованием просвечивающей электронной микроскопии показал, что отдельные кристаллиты состоят из микрокристаллов

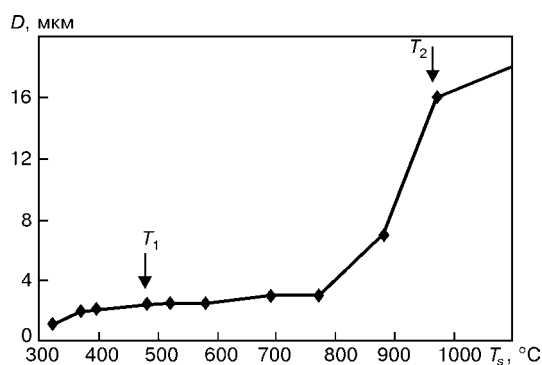


Рис. 5. Зависимость ширины  $D$  столбчатых кристаллитов MgO от температуры  $T_s$  подложки

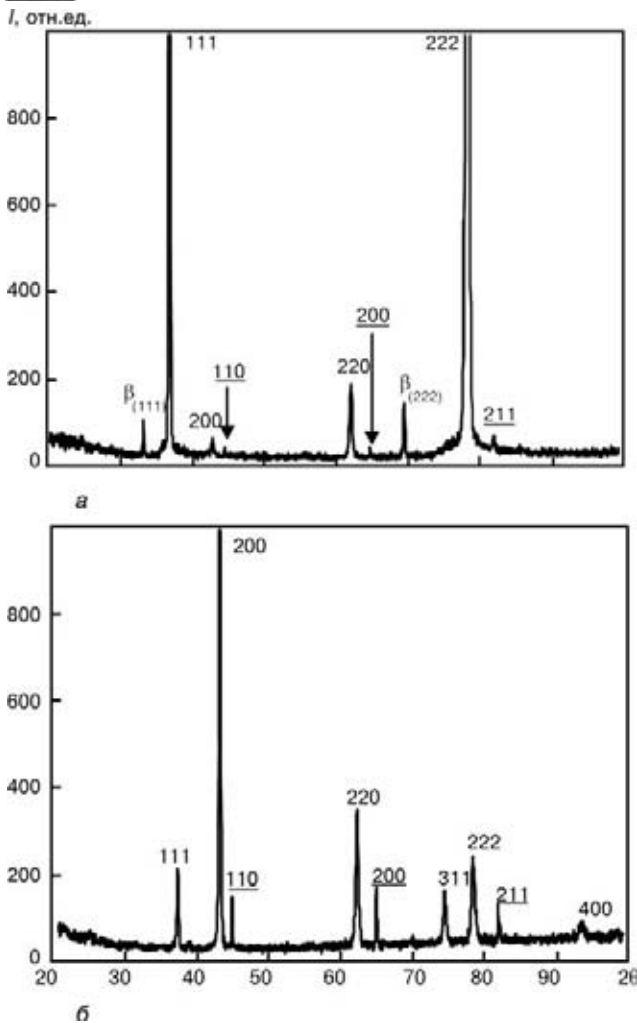


Рис. 6. Дифрактограммы образцов конденсатов MgO при  $T_S$ , °C:  $a$  – 500;  $b$  – 950;  $I$  – интенсивность излучений;  $(hkl)$  – MgO ( $d = 4,212$ );  $(hkl)$  – подложка

с преимущественной ориентацией (рис. 7), размер которых не превышает 0,1 мкм. При температуре конденсации  $< T_1$  в условиях ограниченной поверхностной диффузии и влияния эффекта затенения в процессе конденсации происходит формирование конусообразных кристаллитов с высокой плотностью дефектов по границам (рис. 4,  $a$ ). Повышение температуры конденсации выше  $T_2$  сопровождается развитием объемной диффузии, что приводит к росту размеров кристаллитов и нарушению их ориентированного роста (рис. 4,  $b$ , рис. 6,  $b$ ).

Следует отметить, что формирование конденсата MgO в области высоких температур имеет особенности. Характер формирования структуры конденсатов на основе оксидов определяется составом паровой фазы [5]. В процессе электронно-лучевого испарения MgO формируется паровая фаза, состоящая из паров MgO, магния, атомарного и молекулярного кислорода [6]. Повышение температуры подложки приводит к взаимодействию двух конкурирующих процессов – увеличения энергии адсорбатов магния и кислорода на поверхности подложки и уменьшения адсорбционной способности атомов магния при температуре подложки выше

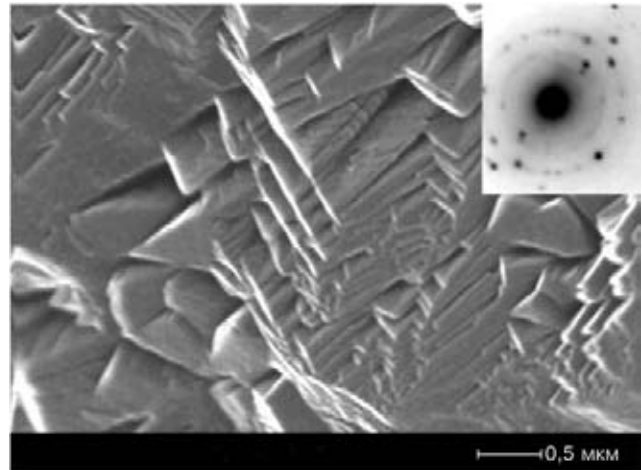


Рис. 7. Структура поверхности излома конденсата MgO, полученного при температуре подложки  $T_S = 500$  °C

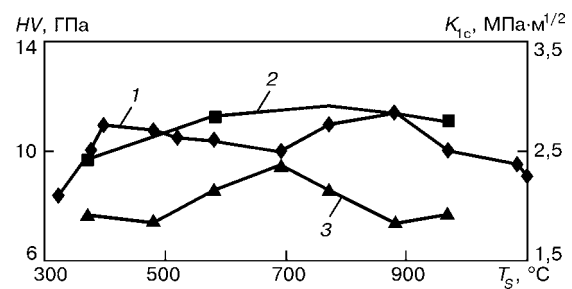


Рис. 8. Зависимость микротвердости и вязкости разрушения конденсатов MgO от температуры: 1 – исходный конденсат; 2 – после отжига при 1000 °C, 1 ч,  $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $K_{1c}$

температуры плавления магния, что способствует реиспарению магния в процессе конденсации.

О реиспарении магния свидетельствует снижение концентрационного соотношения Mg/O до 1,35 (для стехиометрического оксида магния Mg/O = 1,52). Повышение температуры подложки до 1000 °C усиливает действие указанных процессов, что приводит к формированию конденсата с крупными кристаллитами, высокой пористостью по границам кристаллитов и рыхлой поверхностью (рис. 3,  $z$ ).

Температурная зависимость микротвердости конденсатов MgO показана на рис. 8. Как следует из представленной зависимости, температура конденсации не оказывает существенного влияния на микротвердость MgO. Незначительное ее снижение в области низких ( $< 400$  °C) и высоких ( $> 900$  °C) температур связано с повышенной пористостью по границам кристаллитов, обусловленной направленностью парового потока по отношению к подложке и эффектом затенения.

Образцы конденсата из разных температурных зон подвергали отжигу по следующему режиму: 1000 °C, 1 ч,  $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$  Па. Анализ отожженных конденсатов показал, что микротвердость MgO не меняется при высокотемпературном отжиге. Это служит дополнительным подтверждением термической стабильности конденсатов MgO. Данный факт отмечается и в работе [7], где показано, что ориентированный рост конденсата в большей степе-



ни определяется температурой осаждения, чем последующего отжига, причем формирование ориентации происходит на стадии зародышеобразования за счет поверхностной диффузии.

Для оценки трещиностойкости полученных конденсатов использовали в качестве критерия вязкость разрушения  $K_{1c}$ , определяемую по известному методу Эванса, усовершенствованному в работе [8]. Способ основан на определении длины трещины, возникающей в материале вокруг отпечатка при индентировании алмазной пирамиды по методу Виккерса при малой нагрузке. Вязкость разрушения  $K_{1c}$  вычисляли по формуле

$$K_{1c} = 1,018Ha^{1/2}(E/H)^{0,4}(c/a - 1)^{-1/2} [\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}], \quad (1)$$

где  $H$  — микротвердость, ГПа;  $E$  — модуль Юнга, равный 245 ГПа;  $a$  — половина диагонали отпечатка, м;  $c$  — длина трещины от центра отпечатка, м.

Результаты определения вязкости разрушения представлены на рис. 8. Температурная зависимость  $K_{1c}$  коррелирует с температурной зависимостью микротвердости с обратным знаком. Формирование текстуры в процессе конденсации может влиять на трещиностойкость конденсата. Так, в работе [9] отмечалось, что формирование трещин вокруг отпечатка при индентировании алмазной пирамиды в значительной степени зависит от ориентации монокристалла MgO.

Таким образом, электронно-лучевое испарение позволяет получать конденсаты MgO толщиной до 100 мкм, характеризующиеся довольно высокой

микротвердостью (до 14 ГПа) и удовлетворительной трещиностойкостью. Формирование структуры и рельефа поверхности конденсатов зависит от температуры конденсации.

1. Yoon Jong-Gul, Kim Kun. Growth of highly textured LiNbO<sub>3</sub> thin film on Si with MgO buffer layer through the sol-gel process // Applied physics letters. — 1996. — **68**, No.18. — P. 2523–2525.
2. Fork D. K., Anderson G. B. Epitaxial MgO on GaAs(111) as a buffer layer for z-cut epitaxial lithium niobate // Ibid. — 1993. — **63**, № 8. — P. 1029–1031.
3. Kim Soo Gil and Kim Hyeong. MgO thin films deposited by electrostatic spray pyrolysis for protecting layers in AC-plasma display panel // J. of the Korean physical society. — 1999. — **35**, № 7. — P. 180–183.
4. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и металловедение. — 1969. — **28**, № 4. — С. 653–660.
5. Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth // J. Vac. sci. technol. A. — 2003. — **21**, № 5. — P. S. 117–S. 128.
6. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 573 с.
7. Yoon Jong-Gul, Kyoo Oh Hun, Jong Lee Sung. Growth characteristics and surface roughening of vapor-deposited MgO thin films // Physical review B. — 1999. — **60**, № 4. — P. 2839–2843.
8. Niihara K., Morena R. DPH. Hasselman. Evaluation of  $K_{1c}$  of brittle solids by the Indentation method with low crack-to-indent ratio // J. materials science letters. — 1982. — **1**, № 1. — P. 13–16.
9. Khan M. Y., Brown L. M., Chaudhri M. M. The effect of crystal orientation on the indentation cracking and hardness of MgO single crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1992. — N 25. — P. A257–A265.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 25.04.2006

**2–6 октября, 2006 г., Украина, г. Харьков**

## **Харьковская нанотехнологическая ассамблея:**

- ◆ **7-я международная конференция «Вакуумные технологии и оборудование» (ICVTE-7)**
- ◆ **международный научно-практический симпозиум «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности» (ISNFCI)**
- ◆ **18-й международный симпозиум «Тонкие пленки в оптике и нанoeлектронике»(ISTFONE-18)**
- ◆ **международный семинар «Вакуумно-дуговой разряд: физика, технологии и устройства» (ISVA)**
- ◆ **2-я школа молодых ученых и специалистов по нанотехнологиям, наноструктурным покрытиям и пленкам**

По интересующим вопросам обращаться в оргкомитет ассамблеи:

тел.: (057) 335-64-32; тел./факс: (057) 335-25-45

E-mail: v.shulayev@kipt.kharkov.ua

www.ottom.com.ua

Технический секретарь  
Кириленко Анна Юрьевна