06

In situ исследование кинетики кристаллизации покрытий Al_2O_3, осажденных из изопропилата алюминия, при термическом отжиге

© А.С. Митулинский, А.В. Гайдайчук, С.П. Зенкин, А.В. Пирожков, С.А. Линник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: mitulinsky@tpu.ru

Поступило в Редакцию 19 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 29 октября 2025 г.
Принято к публикации 18 ноября 2025 г.

Оксид алюминия существует в нескольких полиморфных модификациях, каждая из которых определяет набор свойств, важных для защитных, термобарьерных и диэлектрических покрытий. Исследована температурная эволюция фазового состава и микроструктуры CVD-покрытий Al_2O_3, осажденных из изопропилата алюминия, при отжиге до 1200 °C, и проведено сопоставление данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии для выяснения механизмов кристаллизации и формирования различных полиморфных модификаций Al_2O_3.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, тонкие пленки, оксид алюминия, корунд, термостойкость.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.06.62455.20503

Оксид алюминия (Al_2O_3) представляет собой полиморфный материал, включающий ряд метастабильных модификаций (γ, δ, θ, κ и др.) и стабильную α-фазу. Каждая модификация обладает собственными кристаллографическими параметрами и физико-механическими свойствами (плотностью, твердостью, диэлектрической проницаемостью и др.), что обусловливает широкий спектр приложений материалов на основе Al_2O_3: от износостойких и защитных покрытий до термобарьерных и электрических [1,2]. Контроль фазового состава имеет принципиальное значение, поскольку именно он во многом определяет эксплуатационные характеристики материала.

Классические методы химического осаждения покрытий Al_2O_3 основаны на использовании прекурсоров, таких как хлорид алюминия и триметилалюминий, с высокой реакционной способностью, сопровождающейся токсичностью и пирофорностью, что осложняет их практическое применение и повышает требования к безопасности [3]. В связи с этим интерес представляют альтернативные технологические подходы, использующие более безопасные прекурсоры [4,5].

В настоящей работе в качестве прекурсора для осаждения покрытий Al_2O_3 методом химического газофазного осаждения (CVD) был выбран изопропилат алюминия $\left(Al(OC_3H_7)_3\right)$, что обусловлено сочетанием ряда технологических и практических преимуществ. Изопропилат алюминия обладает высокой летучестью при сравнительно низкой температуре испарения ($\sim 150\,^\circ$C). Это отличает его от более тяжелых алкоксидов, таких как бутилат алюминия, для которых требуются более высокие температуры испарения либо более глубокий вакуум [6]. Кроме того, продукты термического разложения изопропилата (пропилен и изопропанол) легко удаляются из зоны реакции, что позволяет минимизировать риск углеродных включений в покрытии, что особенно важно для получения чистых оксидных пленок с высокой диэлектрической и химической стойкостью. Более того, изопропилат является относительно безопасным в обращении соединением: он не является пирофорным и токсичным, не требует особых условий транспортировки и хранения в отличие, например, от триметилалюминия и хлорида алюминия, широко используемых в ALD-процессах [3,5]. Другой популярный органический прекурсор — ацетилацетонат алюминия $\left(Al(C_5H_7O_2)_3\right)$ — демонстрирует хорошую термическую активность в окислительной среде при низких температурах ($\sim 250\,^\circ$C) [4]. Однако для разложения ацетилацетоната требуется окислительная среда, так как в инертной атмосфере его термическая диссоциация затруднена и приводит к углеродным остаткам в покрытии [7]. Изопропилат алюминия же эффективно разлагается как в окислительной, так и в инертной атмосфере начиная примерно с 300 °C. Наконец, немаловажным фактором является высокая скорость роста покрытий до $\sim 0.9\,\mu$m/min [8]. Это существенно превышает типичные значения, достижимые в большинстве CVD-процессов для Al_2O_3, и свидетельствует о высокой эффективности использования изопропилата в качестве прекурсора.

Настоящая работа направлена на изучение механизмов фазовых превращений в покрытиях Al_2O_3, осажденных методом CVD из изопропилата алюминия. Исследование носит фундаментальный характер и раскрывает потенциал данного подхода для получения как стабильной α-фазы, так и метастабильных модификаций (γ, δ, θ). В работе проведен анализ рентгенофазовых спектров и морфологии при термическом отжиге в интервале

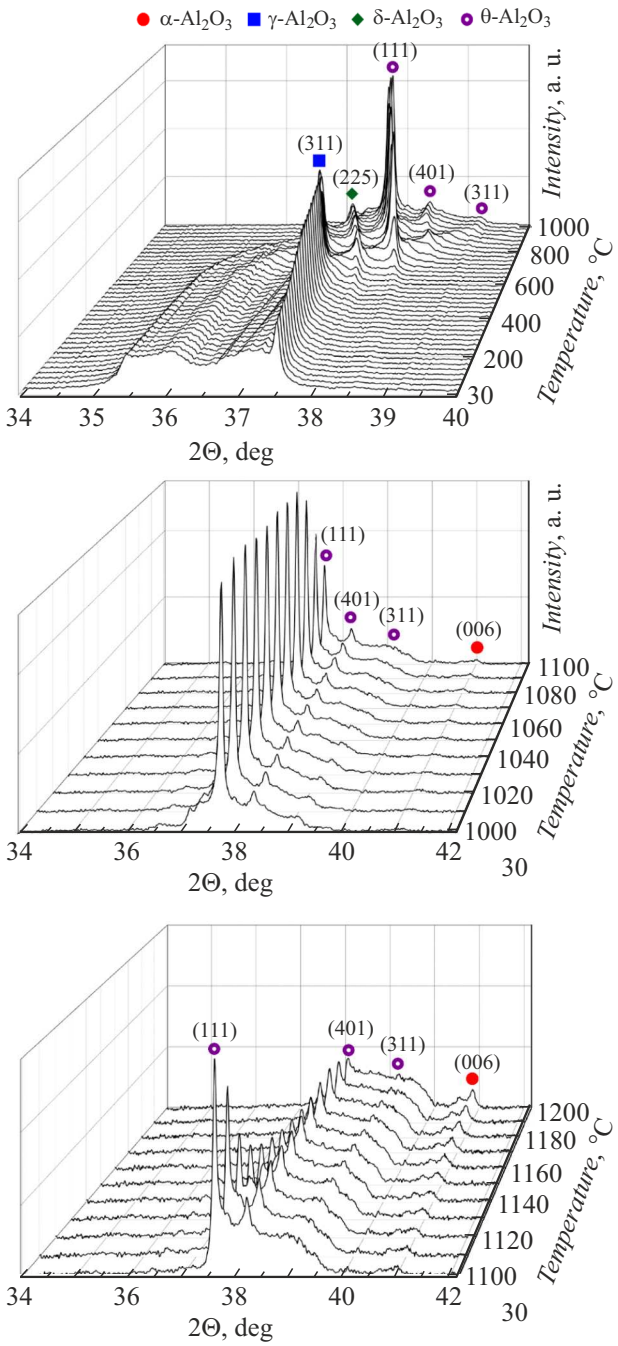


Рис. 1. Карты рентгенограмм образца при нагреве от 30 до 1200 °C.

от комнатной температуры до 1200 °C и выполнено сопоставление фазовых превращений с наблюдаемыми микроструктурными преобразованиями. Полученные данные демонстрируют возможность управления фазовым составом покрытия через температурные режимы отжига.

Синтез покрытий Al_2O_3 выполнялся методом CVD в специализированном реакторе, схема и принцип работы которого опубликованы ранее [8]. В качестве прекурсора применялся изопропилат алюминия. Температура нагрева прекурсора составляла 170 ± 10 °C, а подложкодержателя — 600 ± 20 °C. Давление в камере поддерживалось на уровне $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$ Torr. В качестве подложек использовались поликристаллические пластины спеченного карбида кремния SiC для СЭМ-характеризации (СЭМ — сканирующая электронная микроскопия) и монокристаллические пластины титаната стронция $SrTiO_3$ (110) для рентгенофазового анализа. Предварительная подготовка подложек включала механическую гидроабразивную обработку с целью достижения шероховатости поверхности $R_a = 250 \pm 30$ nm и последующую очистку подложек в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 min. Скорость осаждения покрытий составляла $0.85 \pm 0.1\,\mu$m/min, а толщина синтезированных покрытий — $1.8 \pm 0.2\,\mu$m.

Рентгенофазовое исследование проводилось *in situ* в процессе нагрева образцов методом рентгеновской дифракции на дифрактометре (XRD-7000S, Shimadzu) с использованием CuK_α-излучения. Спектры регистрировались в диапазоне $2\Theta = 25-42°$, поскольку в этом интервале фиксируются характерные пики модификаций Al_2O_3 и при этом исключаются рефлексы подложки $SrTiO_3$. Нагрев образцов осуществлялся от комнатной температуры до 1200 °C. Скорость нагрева в диапазоне 30–1000 °C составляла 25 °C/min, а в диапазоне 1000–1200 °C — 10 °C/min. Образцы для СЭМ-исследований подготавливались путем отжига в муфельной печи (ПМ-2ПТР, Plavka.Pro) в атмосфере воздуха в течение 60 min при той же скорости нагрева, что и при рентгенофазовом исследовании. СЭМ-исследование проводилось на микроскопе Apreo 2S Thermo Fisher Scientific, оснащенном детектором энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа Octane Elect (EDAX).

На рис. 1 приведены карты рентгенограмм покрытия при нагреве от 30 до 1200 °C. На рис. 2 показаны СЭМ-изображения образцов в исходном состоянии и после отжига в печи в течение 60 min при контрольных температурах 600, 800, 1000 и 1200 °C. Исходное покрытие характеризуется выраженной колоннообразной микроструктурой. Материал преимущественно аморфный, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. На исходном образце наблюдается только слабый пик γ-фазы оксида алюминия при угле $2\Theta = 37.5°$.

Далее при нагреве наблюдается кристаллизация покрытия, выражающаяся в возрастании интенсивности соответствующего дифракционного пика до ~ 525 °C. При температуре 500–600 °C появляются дополнительные рефлексы δ- и θ-фаз оксида алюминия в позициях $2\Theta = 37.7$ и 38.3° соответственно. На СЭМ-изображении образца, отожженного при 600 °C, наблюдается спекание материала покрытия, уплотняется его структура, однако сохраняется мелкозернистый характер.

При достижении ~ 800 °C наблюдается рост кристалличности покрытия, проявляющийся в уменьшении ширины рефлекса γ-фазы Al_2O_3. Одновременно

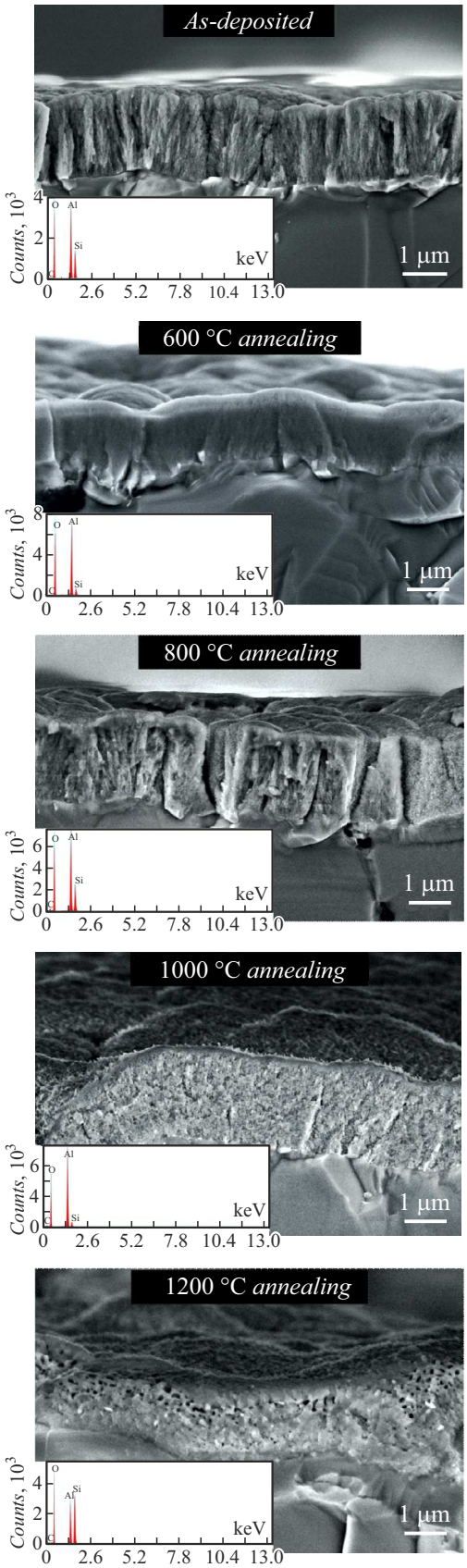


Рис. 2. СЭМ-изображения и ЭДС-спектры исходного покрытия и образцов после отжига при температурах 600, 800, 1000 и 1200 °C.

интенсивность этого рефлекса снижается вследствие фазовых превращений $\gamma \to \delta \to \theta$, в результате чего рефлекс θ-фазы становится доминирующим. Дополнительно фиксируется появление нового рефлекса θ-фазы при $\sim 775\,^\circ$C в положении $2\Theta = 38.75^\circ$. На СЭМ-изображении образца, отожженного при 800 °C, отмечается укрупнение размера зерен покрытия без заметного увеличения пористости.

Дальнейший нагрев до температуры 1000 °C сопровождается продолжением фазовых переходов $\gamma \to \delta \to \theta$. Это проявляется в росте интенсивности рефлексов (111) и (401) θ-Al_2O_3, а также в образовании нового дифракционного пика θ-фазы при $\sim 1000\,^\circ$C в положении $2\Theta = 39.2^\circ$. Формирование θ-фазы указывает на укрупнение кристаллов и частичное уплотнение покрытия. При этом пик γ-фазы перестает наблюдаться при $\sim 900\,^\circ$C, а пик δ-фазы — при $\sim 925\,^\circ$C. При нагреве образца выше 1000 °C фиксируется новый рефлекс при $2\Theta = 41.08^\circ$, идентифицируемый как α-Al_2O_3. Его появление при столь высоких температурах подтверждает идентификацию и свидетельствует о начале образования стабильной α-фазы в покрытии. На СЭМ-изображении образца, отожженного при 1000 °C, наблюдаются выраженные изменения микроструктуры: покрытие уплотняется, происходит усадка и становятся различимыми отдельные зерна. Известно, что превращение метастабильных фаз Al_2O_3 в α-модификацию сопровождается уменьшением параметров кристаллической решетки, что приводит к возникновению растягивающих напряжений и локальному образованию микротрещин [9].

Далее при нагреве до 1200 °C рентгенограмма изменяется: интенсивность рефлексов переходных модификаций снижается, в то время как интенсивность α-фазы возрастает и пик приобретает четкую форму. Помимо идентифицированных фаз оксида алюминия нельзя исключить возможность присутствия κ-модификации [8]. Образование пор в покрытии при высокотемпературном отжиге, вероятно, частично связано с примененной скоростью нагрева. В работе [10] было показано, что снижение скорости нагрева приводит к более полному уплотнению структуры.

Для оценки элементного состава покрытий на различных стадиях термического отжига был проведен ЭДС-анализ покрытий. На всех исследованных образцах в составе покрытия регистрировались сигналы алюминия и кислорода, тогда как присутствие кремния и углерода объясняется вкладом карбид-кремниевой подложки, проявляющимся в зоне анализа. Атомарное соотношение элементов Al:O в покрытии изменялось в зависимости от температуры отжига: 0.5 ± 0.1 для исходного аморфного покрытия, 0.6 ± 0.1 при 600 °C, 0.5 ± 0.1 при 800 °C, 0.7 ± 0.1 при 1000 °C и 0.2 ± 0.1 при 1200 °C. Значения, близкие к стехиометрическому ([Al]:[O] ≈ 0.66 для Al_2O_3), характерны для всех образцов, кроме отожженного при 1200 °C. Отклонение, зафиксированное для образца, отожженного при 1200 °C, по-видимому, связано с началом интенсивного окисления поверхности

подложки при высоких температурах, в результате чего содержание кислорода в регистрируемом объеме возрастает за счет вклада образующегося SiO_2.

Результаты *in situ* рентгенофазового анализа позволили зафиксировать температурные интервалы фазовых превращений Al_2O_3, отражающих кинетические особенности термической эволюции материала. Последовательность фаз $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ наблюдается при постепенном нагреве и сопровождается изменением интенсивности и ширины соответствующих дифракционных рефлексов. В частности, γ-фаза фиксируется в исходном образце, при термическом отжиге формируется до $\sim 525\,^{\circ}$C и исчезает к $\sim 900\,^{\circ}$C, δ-фаза наблюдается в интервале $600-925\,^{\circ}$C, θ-фаза стабилизируется от ~ 775 до $1100\,^{\circ}$C, после чего начинается образование стабильной α-фазы. Эти температурные интервалы характеризуют последовательность и характер фазовых преобразований, что позволяет рассматривать данную последовательность как проявление термокинетики превращений в тонкопленочном Al_2O_3. Таким образом, в работе проведено комплексное исследование фазовых и морфологических изменений покрытий, осажденных методом CVD из изопропилата алюминия. Выявленная последовательность фазовых превращений соответствует литературным данным, в частности схеме, наблюдаемой при термическом отжиге бемита [10]. Установлена взаимосвязь между фазовыми превращениями и морфологическими изменениями покрытий: от уплотнения структуры и роста зерен на ранних стадиях до формирования крупнокристаллической α-фазы при высокотемпературном отжиге. Эти данные имеют практическое значение для управления термической обработкой и целенаправленного формирования фазового состава покрытий Al_2O_3 в зависимости от требуемых эксплуатационных характеристик.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-20028 (https://rscf.ru/project/25-22-20028/) и гранта в форме субсидии, выделяемого Департаментом по научно-технологическому развитию и инновационной деятельности Томской области (соглашение № 02/7/2025).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] F. Konstantiniuk, M. Tkadletz, C. Kainz, C. Czettl, N. Schalk, Surf. Coat. Technol., **410**, 126959 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126959
[2] F. Shao, Y. Zhuang, J. Ni, J. Sheng, H. Zhao, S. Tao, K. Yang, Surf. Coat. Technol., **422**, 127530 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127530
[3] L. Aarik, H. Mändar, P. Ritslaid, A. Tarre, J. Kozlova, J. Aarik, Cryst. Growth Des., **21** (7), 4220 (2021). DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00471
[4] T. Maruyama, S. Arai, Appl. Phys. Lett., **60**, 322 (1992). DOI: 10.1063/1.106699
[5] J.V. Swarup, H.-R. Chuang, J.T. Jensen, J. Gao, A.L. You, J.R. Engstrom, J. Vac. Sci. Technol. A, **43** (2), 022404 (2025). DOI: 10.1116/6.0004171
[6] X. Multone, *High vacuum chemical vapor deposition (HV-CVD) of alumina thin films*, Thesis 4485 (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2009).
[7] M.P. Singh, S.A. Shivashankar, Surf. Coat. Technol., **161** (2), 135 (2002). DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00470-X
[8] А.С. Митулинский, А.В. Гайдайчук, С.П. Зенкин, С.А. Линник, Письма в ЖТФ, **51** (13), 49 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60705.20296 [A.S. Mitulinsky, A.V. Gaydaychuk, S.P. Zenkin, S.A. Linnik, Tech. Phys. Lett., **51** (7), 46 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.07.61430.20296].
[9] L. Zhang, H.C. Jiang, C. Liu, J.W. Dong, P. Chow, J. Phys. D, **40** (12), 3707 (2007). DOI: 10.1088/0022-3727/40/12/025
[10] S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **56** (2), 47 (2017). DOI: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001