

06

## ***In situ* исследование кинетики кристаллизации покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , осажденных из изопропилата алюминия, при отжиге до  $1200^\circ\text{C}$ , и проведено сопоставление данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии для выяснения механизмов кристаллизации и формирования различных полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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

DOI: 10.61011/PJTF.2026.06.62455.20503

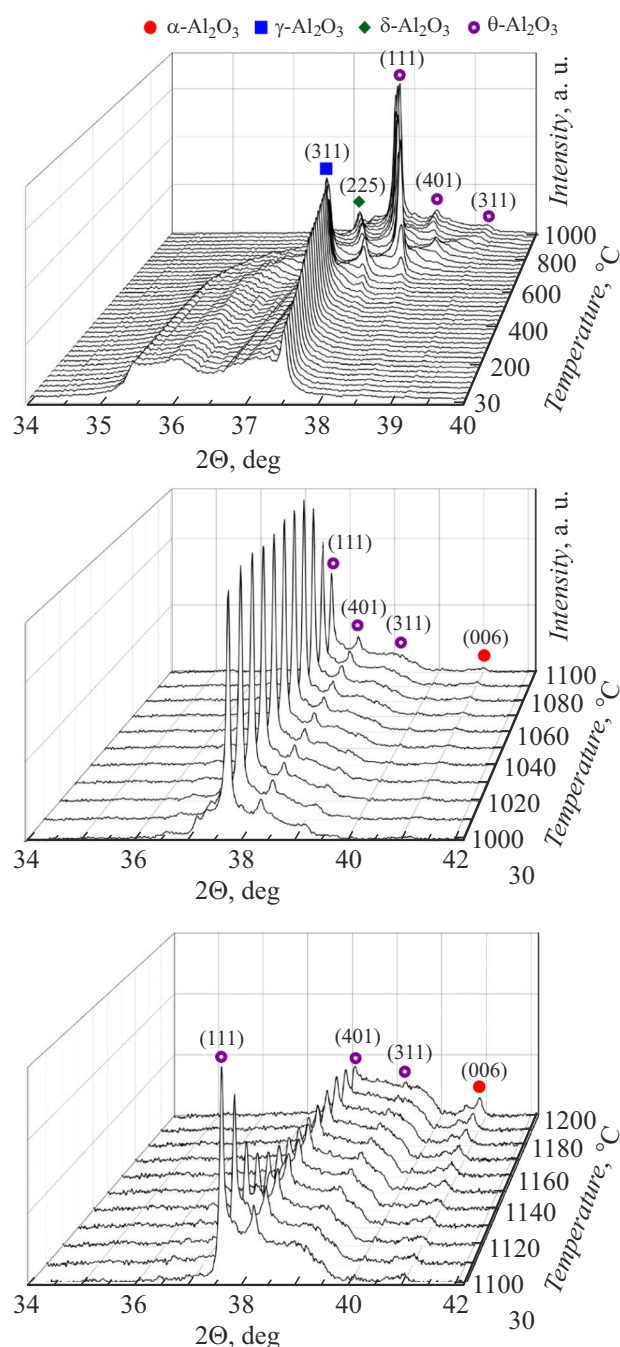
Оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) представляет собой полиморфный материал, включающий ряд метастабильных модификаций ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  и др.) и стабильную  $\alpha$ -фазу. Каждая модификация обладает собственными кристаллографическими параметрами и физико-механическими свойствами (плотностью, твердостью, диэлектрической проницаемостью и др.), что обуславливает широкий спектр приложений материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом химического газозофазного осаждения (CVD) был выбран изопропилат алюминия ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ), что обусловлено сочетанием ряда технологических и практических преимуществ. Изопропилат алюминия обладает высокой летучестью при сравнительно низкой температуре испарения ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ). 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 покрытия, 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 ( $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) — демонстрирует хорошую термическую активность в окислительной среде при низких температурах ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ) [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  $300^\circ\text{C}$ . Наконец, немаловажным фактором является высокая скорость роста покрытий до  $\sim 0.9\text{ }\mu\text{m/min}$  [8]. Это существенно превышает типичные значения, достижимые в большинстве CVD-процессов для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и свидетельствует о высокой эффективности использования изопропилата в качестве прекурсора.

Настоящая работа направлена на изучение механизмов фазовых превращений в покрытиях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , осажденных методом CVD из изопропилата алюминия. Исследование носит фундаментальный характер и раскрывает потенциал данного подхода для получения как стабильной  $\alpha$ -фазы, так и метастабильных модификаций ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ). В работе проведен анализ рентгенофазовых спектров и морфологии при термическом отжиге в интервале



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

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

Синтез покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выполнялся методом CVD в специализированном реакторе, схема и принцип работы которого опубликованы ранее [8]. В качестве прекурсора применялся изопропилат алюминия. Температура нагре-

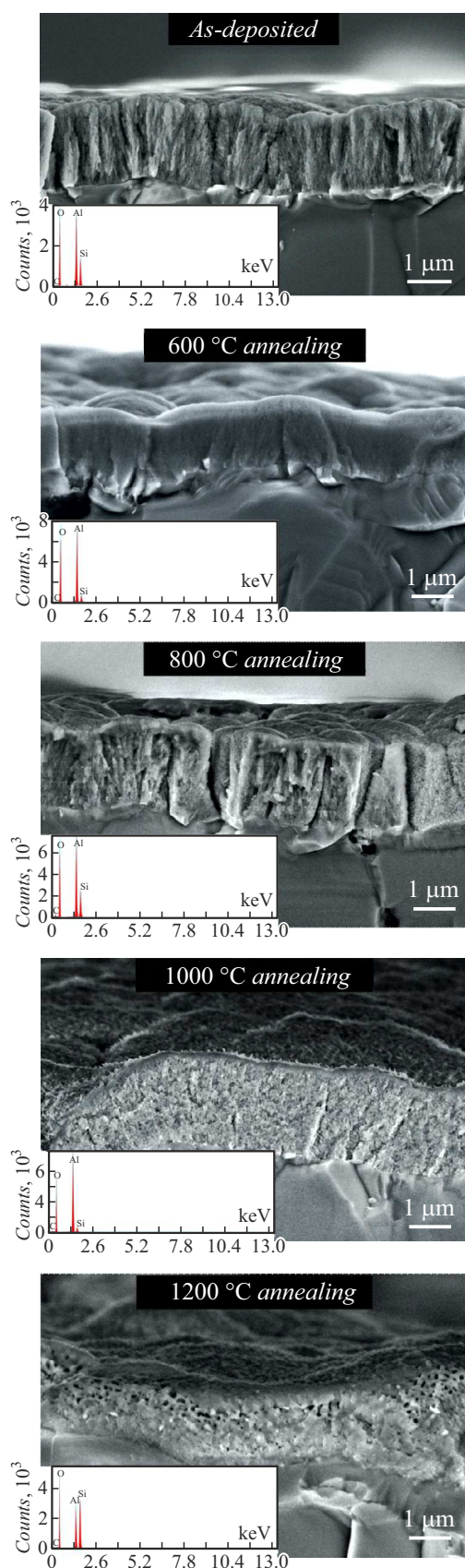
ва прекурсора составляла  $170 \pm 10$  °С, а подложкодержателя —  $600 \pm 20$  °С. Давление в камере поддерживалось на уровне  $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$  Torr. В качестве подложек использовались поликристаллические пластины спеченного карбида кремния SiC для СЭМ-характеристики (СЭМ — сканирующая электронная микроскопия) и монокристаллические пластины титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (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  $0.85 \pm 0.1$   $\mu\text{m}/\text{min}$ , а толщина синтезированных покрытий —  $1.8 \pm 0.2$   $\mu\text{m}$ .

Рентгенофазовое исследование проводилось *in situ* в процессе нагрева образцов методом рентгеновской дифракции на дифрактометре (XRD-7000S, Shimadzu) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Спектры регистрировались в диапазоне  $2\theta = 25\text{--}42^\circ$ , поскольку в этом интервале фиксируются характерные пики модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и при этом исключаются рефлексы подложки  $\text{SrTiO}_3$ . Нагрев образцов осуществлялся от комнатной температуры до 1200 °С. Скорость нагрева в диапазоне 30–1000 °С составляла 25 °С/min, а в диапазоне 1000–1200 °С — 10 °С/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 Argeo 2S Thermo Fisher Scientific, оснащенный детектором энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа Octane Elect (EDAX).

На рис. 1 приведены карты рентгенограмм покрытия при нагреве от 30 до 1200 °С. 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 °С. Исходное покрытие характеризуется выраженной колоннообразной микроструктурой. Материал преимущественно аморфный, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. На исходном образце наблюдается только слабый пик  $\gamma$ -фазы оксида алюминия при угле  $2\theta = 37.5^\circ$ .

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

При достижении  $\sim 800$  °С наблюдается рост кристалличности покрытия, проявляющийся в уменьшении ширины рефлекса  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Одновременно



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

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

Дальнейший нагрев до температуры 1000 °С сопровождается продолжением фазовых переходов  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ . Это проявляется в росте интенсивности рефлексов (111) и (401)  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также в образовании нового дифракционного пика  $\theta$ -фазы при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  в положении  $2\Theta = 39.2^\circ$ . Формирование  $\theta$ -фазы указывает на укрупнение кристаллов и частичное уплотнение покрытия. При этом пик  $\gamma$ -фазы перестает наблюдаться при  $\sim 900^\circ\text{C}$ , а пик  $\delta$ -фазы — при  $\sim 925^\circ\text{C}$ . При нагреве образца выше 1000 °С фиксируется новый рефлекс при  $2\Theta = 41.08^\circ$ , идентифицируемый как  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Его появление при столь высоких температурах подтверждает идентификацию и свидетельствует о начале образования стабильной  $\alpha$ -фазы в покрытии. На СЭМ-изображении образца, отожженного при 1000 °С, наблюдаются выраженные изменения микроструктуры: покрытие уплотняется, происходит усадка и становятся различимыми отдельные зерна. Известно, что превращение метастабильных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -модификацию сопровождается уменьшением параметров кристаллической решетки, что приводит к возникновению растягивающих напряжений и локальному образованию микротрещин [9].

Далее при нагреве до 1200 °С рентгенограмма изменяется: интенсивность рефлексов переходных модификаций снижается, в то время как интенсивность  $\alpha$ -фазы возрастает и пик приобретает четкую форму. Помимо идентифицированных фаз оксида алюминия нельзя исключить возможность присутствия  $\kappa$ -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  $\text{Al}:\text{O}$  в покрытии изменялось в зависимости от температуры отжига:  $0.5 \pm 0.1$  для исходного аморфного покрытия,  $0.6 \pm 0.1$  при 600 °С,  $0.5 \pm 0.1$  при 800 °С,  $0.7 \pm 0.1$  при 1000 °С и  $0.2 \pm 0.1$  при 1200 °С. Значения, близкие к стехиометрическому ( $[\text{Al}]:[\text{O}] \approx 0.66$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), характерны для всех образцов, кроме отожженного при 1200 °С. Отклонение, зафиксированное для образца, отожженного при 1200 °С, 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  $\text{SiO}_2$ .

Результаты *in situ* рентгенофазового анализа позволили зафиксировать температурные интервалы фазовых превращений  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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,  $\gamma$ -фаза фиксируется в исходном образце, при термическом отжиге формируется до  $\sim 525^\circ\text{C}$  и исчезает к  $\sim 900^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ -фаза наблюдается в интервале  $600\text{--}925^\circ\text{C}$ ,  $\theta$ -фаза стабилизируется от  $\sim 775$  до  $1100^\circ\text{C}$ , после чего начинается образование стабильной  $\alpha$ -фазы. Эти температурные интервалы характеризуют последовательность и характер фазовых преобразований, что позволяет рассматривать данную последовательность как проявление термокинетики превращений в тонкопленочном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\alpha$ -фазы при высокотемпературном отжиге. Эти данные имеют практическое значение для управления термической обработкой и целенаправленного формирования фазового состава покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.bseccv.2016.10.001