

На правах рукопису

МЕЛЬНИКОВ ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ

**ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ТИТАНУ З ОКСИДАМИ
ЛАНТАНОЇДІВ ІЗ ЗМІННОЮ ЗАРЯДНІСТЮ У ПЛІВКАХ**

02.00.04 - фізична хімія

АРТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

2626.584

Дисертаційна робота виконана в Київському університеті
імені Тараса Шевченка

Науковий керівник

доктор хімічних наук, професор

Г.І.Бєталін

Науковий консультант

доктор хімічних наук, професор

В.К.Яцимирський

Фіційні опоненти

доктор хімічних наук, професор

М.С.Слободяник

чл.-кор. АН України, доктор технічних наук

М.І.Гречанник

Провідна організація

Інститут проблем матеріалознавства
АН України ім. І.Н.Францевича

Захист відбудеться "25" січня 1993р. на засіданні
спеціалізованої ради К 068.18.12

при Київському Університеті імені Тараса Шевченка

(252017, Київ 17, вул. Володимирська 64, хімічний факультет)

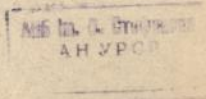
З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського
університету

Автореферат розіслан "24" жовтня 1992р.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00816861 (U)



вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук

[Handwritten signature]

В.Ф.Горлач

43-26.367

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Дослідження закономірностей рiста плiвок являє собою важливу задачу тонкоплiвкового матеріалознавства. В теоретичному аспекті велика інтерес викликає в'явлення взаємозв'язку між технологічними параметрами отримання плiвок і їх структуров. Це, в свою чергу, приводить до можливості визначення зв'язку структура-властивість.

Останнім часом інтенсивно вивчаються плiвки отримані лазерним випаровуванням у вакуумі з наступним осадженням парової фази на підігріваній поверхні. Використання випромінювання оптичного квантового генератора як джерела енергії приводить до ряду переваг цього метода в порівнянні з традиційними (термічне випаровування, електронно-променево та ін.). До переваг слід віднести: високу чистоту зразків, велику швидкість конденсації, можливість отримання плiвок з тугоплавких матеріалів.

На сьогоднішній день, роботи які виконувались по проблемі отримання плiвок лазерним випаровуванням, присвячені дослідженню напівпровідникових матеріалів (халькогенідів, арсенідів тощо). Великий науковий і практичний інтерес викликає дослідження плiвок іншого класу сполук - оксидів тугоплавких металів.

Широке практичне застосування знаходять матеріали на основі бінарних систем: оксид підгрупи титану - оксид РЗЕ. Відомо, що вказані оксиди і сполуки на їх основі мають унікальні фізико-хімічні характеристики, такі як іонна провідність, сегнето- і діелектричні властивості, високі показники заломлення, жаростійкість і корозійна стійкість. Ці властивості забезпечують застосування плiвок в тонкоплiвчатих транзисторах і конденсаторах, кисневих датчиках, оптичних інтерференційних покриттях. Але відсутність результатів по дослідженню взаємодії цих оксидів у стані плiвок обмежує їх застосування.

Крім практичного значення отримані результати дозволяють поглибити наші уявлення про механізм формування структури плiвкових покриттів і прогнозувати аналітичні залежності "склад - структура - властивість". В зв'язку з цим експериментальне дослідження плiвок на основі бінарних оксидних систем є актуальною задачею і має велике наукове і практичне значення.

Дисертаційна робота була виконана в відповідності з завданням по темі "Вивчити структуру і фізико-хімічні властивості матеріалів, а) як захисних жаростійких і жароміцних покриттів; б)

для розробки нових композицій для твердотільної електроніки і інтегральної схемотехніки" (Держ.рег. N 81005025, затверджено постановою Президії АН УРСР N 587 від 30.12.81 р.).

Мета і задачі роботи. Метою роботи було вивчення можливості отримання плівок лазерним випаровуванням. Отримати і систематично вивчити плівки систем $TiO_2 - CeO_2$, $ZrO_2 - CeO_2$, $HfO_2 - CeO_2$, $TiO_2 - PrO_{1,83}$, $ZrO_2 - PrO_{1,83}$, $HfO_2 - PrO_{1,83}$ у широкому інтервалі концентрацій компонентів і температур осадження. Визначити умови утворення в плівках твердих розчинів, знайти концентрації і температурні межі їх утворення. Встановити можливість синтезу в плівках сполук складного складу при випаровуванні суміші вихідних оксидів. Показати вплив нестехіометрії оксидів церія і празеодиму на структуру і фазовий склад плівок. Визначити особливості формування плівок при лазерному осадженні.

Наукова новизна. Вперше методом лазерного випаровування і осадження в вакуумі синтезовані і систематично вивчені плівки бінарних систем на основі оксидів підгрупи титану і оксидів церія і празеодиму, в широкому концентраційному і температурному інтервалі. Встановлені межі утворення в плівках сполук складного складу і твердих розчинів. Показан вплив температури осадження на характер фазоутворення у плівках, що містять оксиди із змінною зарядністю.

Практична цінність. У результаті проведеного дослідження плівок бінарних оксидних систем на основі оксидів підгрупи титану і оксидів лантанодів зі змінною зарядністю і визначенням закономірностям можна сформулювати науково обгрунтовані принципи вибору технологічних умов одержання плівок з завідома відомою структурою, які можуть бути використані у різних галузях електронної і оптичної промисловості.

На захист виносяться такі положення дисертації:

1. Результати експериментального дослідження фазового складу і структури плівок бінарних оксидних систем $TiO_2 - CeO_2$, $ZrO_2 - CeO_2$, $HfO_2 - CeO_2$, $TiO_2 - PrO_{1,83}$, $ZrO_2 - PrO_{1,83}$, $HfO_2 - PrO_{1,83}$, в залежності від співвідношення компонентів і температури осадження.
2. Визначення впливу нестехіометрії оксидів церія і празеодиму на процес фазоутворення в плівках.
3. Закономірності утворення сполук у плівках при випаровуванні суміші індивідуальних оксидів.

4. Схема структурних зон в плівках.

Апробація роботи. Основний зміст роботи був представлений на IX, X, XI конференціях молодих вчених хімічного факультету Київського університету (м. Київ, 1988, 1989, 1990 роки), на Всесоюзній нараді "Дифракційні методи в хімії" (м. Суздаль, 1988), на VI Всесоюзному симпозиумі по ізоморфізму (м. Звенигород, 1988), на I Республіканській Українській конференції "Газофазне поліччє нових функціональних матеріалів" (м. Ужгород, 1989), на VI Всесоюзному симпозиумі по растровій електронній мікроскопії і аналітичним методам дослідження твердих тіл (м. Звенигород, 1989), на XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (м. Сімферополь, 1989), на 33 Конгресі IUPAC (м. Будапешт, 1991), на 14 Європейській кристалографічній нараді (м. А.стердам, 1992).

Публікації. По матеріалам дисертації опубліковано 14 статей і 8 тез доповідей.

Об'єм і структура роботи. Дисертаційна робота викладена на 135 сторінках машинописного тексту і складається з вступу, 6 глав, висновків, списку літератури із 14 найменувань, 40 рисунків, 10 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі проведено обґрунтування актуальності теми та визначені мета і задачі роботи, наведені основні положення, які виносяться на захист.

Перша глава являє собою аналітичний огляд літературних даних і складається із трьох частин. У першій частині у трьох розділах наведена інформація про взаємодії між компонентами у системах Ti-O, Zr-O, Hf-O, Ce-O і Pr-O. Описана загальна характеристика сполук, що утворюються у цих системах, розглянуті їх різноманітні поліморфні модифікації і кристалографічні характеристики. Наведені літературні дані про метастабільні модифікації оксидів і можливі причини їх утворення.

У другій частині першої глави, у шести розділах описані дані про взаємодію за рівноважних умов між компонентами у системах Ti-Ce-O, Ti-Pr-O, $ZrO_2-CeO_2(Ce_2O_3)$, $ZrO_2-PrO_{1.83}(Pr_2O_3)$, $HfO_2-CeO_2(Ce_2O_3)$, $HfO_2-PrO_{1.83}(Pr_2O_3)$. Наведений огляд даних по діаграмам стану цих систем. Розглянуті можливості утворення твердих розчинів і сполук у системах і систематизовані їх

кристалографічні характеристики.

Третя частина першої глави присвячена геометричним та кристалографічним принципам стійкості твердих розчинів і сполук. Проаналізовані різноманітні системи іонних радіусів, та рівняння, придатні для теоретичних розрахунків залежності параметрів елементарних комірок. Розглянуті основні принципи ізоморфізму.

У другій главі, що складається із чотирьох розділів, зроблений огляд методів отримання оксидних плівок та залежності їх кінцевої структури від технологічних умов отримання. Розглянуто моделі конденсації плівок, що одержували традиційними методами. Проведено огляд результатів по моделям конденсації при лазерному випаровуванні речовин.

У третій главі зроблені висновки із літературного огляду і визначена мета роботи.

Четверта глава, що складається із двох розділів, дає опис вихідних речовин, методики одержання плівок і основних методів дослідження. В якості вихідних матеріалів використовували ZrO_2 і HfO_2 марки "ОСЧ", спектрально чистий TiO_2 , SeO_2 марки "ЧДА" і оксид празеодиму Pg_6O_{11} марки "Про-Л".

Вихідні оксиди відпалювали на повітрі, при температурі $1000^\circ C$ на протязі 1 години, для вилучення залишкової вологи. Готові наважки суміші оксидів, взяті у визначених співвідношеннях вихідних компонентів, перемішували і перетирали в агатовій ступці для отримання однорідної маси. Із отриманої суміші пресували таблетки, які відпалювали 10 годин. Отримані таким чином таблетки уявляли собою готові для випаровування мішені.

Нагрів підкладок проводили за допомогою безінерційного, резистивного танталового нагрівача в інтервалі температур $50-1600^\circ C$. Температуру контролювали Pt-Pt(Rh) і W-W(Re) термопарами. У вигляді підкладок використовували в основному молибден, а також полікор і оптичний кварц. Нагрів підкладок починали в момент лазерного імпульсу.

Джерелом енергії для випаровування мішені був імпульсний оптичний квантовий генератор із скляним елементом активованим неодимом. Характеристики оптичного квантового генератора були такі: енергія накачки - 12500 Дж, енергія випромінювання 300 Дж, довжина хвилі випромінювання - 1,06 мкм.

Рентгенографічний аналіз отриманих плівок проводили на

дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням CuK_α -випромінювання. Запис рентгенограм проводили в межах кутів 2θ 5-80°, із швидкістю 1-0,5 градусів за хвилину. Ідентифікування рентгенограм проводили методом прямого порівняння розрахункових міжплосинних відстаней з опублікованими раніш у літературі. Для розрахунків параметрів елементарних комірок використовували метод найменших квадратів. Розрахунки проводилися по програмі, написаній автором на мові "C" для роботи на комп'ютерах серії PC\XT\AT.

Товщину плівок визначали по зменшенню інтенсивності дифракційних рефлексів від підкладки. В результаті серії експериментів було встановлено, що товщина плівок лежить в межах 0,2-0,8 мкм.

Для дослідження методом просвічуваної електронної мікроскопії плівки отримували тільки на молібденових підкладках, які потім розчиняли в суміші азотної і сірчаної кислот. Отримані зразки досліджували в електронному мікроскопі ЕМВ-100Б. Для ідентифікування фаз використовували режими електронографії, мікродифракції і методику темного поля.

Частина плівок досліджували у растровому електронному мікроскопі з елементним аналізатором REM-200. Дослідження плівок методом УФ-спектроскопії проводили за допомогою приладу "Pye-Unicam UV-Video", працюючому в режимі на відбиття.

У п'ятій главі, у чотирьох розділах наведені результати дослідження плівок індивідуальних оксидів і бінарних оксидних систем. У першому розділі наведені експериментальні дані, які були отримані при вивченні плівок індивідуальних оксидів церію та празеодиму.

Оксид церію існує в плівках у вигляді стабільної модифікації CeO_2 із структурою типу флюориту. З підвищенням температури осадження від 200 до 600°C іде поступове зменшення параметра елементарної комірки до рівноважного значення 0,541 нм. В цій області електронна мікроскопія показує утворення плівок з високодисперсною структурою. В області температур осадження 600-1100°C параметр елементарної комірки діоксиду церію дорівнює рівноважному значенню. В цій області іде незначне збільшення розміру кристалітів. При більш високих температурах параметр комірки різко збільшується до значення приблизно 0,546 нм. Це пов'язано з утворенням нестехіометричних за киснем фаз CeO_{2-x} . При цьому електронна мікроскопія показує, що в плівках

утворюється блочно-монокристалічна структура.

При температурі осадження до 600°C у плівках оксиду празеодиму утворюється фаза, яка має структуру типу флюориту. Значення параметру елементарної комірки при температурі 200°C становить $0,5463$ нм. Співставлення цього значення із літературними даними показує, що при цих температурах осадження оксид празеодиму має склад Pr_6O_{11} . При підвищенні температури осадження, в результаті часткової дисоціації із втратою кисню, в плівках утворюється гетерогенна система, яка складається із $\text{PrO}_{1,5+x}$ з структурою типу флюориту і Pr_2O_3 з структурою λ -типу оксиду лантаноїда. При підвищенні температури осадження до 700°C іде подальша втрата кисню, яка приводить до переходу празеодиму в стан окислення $+3$ і утворенню метастабільної C -форми Pr_2O_3 . Параметр елементарної комірки C -форми Pr_2O_3 в плівках має значення $1,1154$ нм. Збільшенням температури осадження понад 900°C приводить до переходу оксиду празеодиму у стабільну поліморфну модифікацію λ -типу, параметри елементарної комірки якої при температурі 1000°C становить $a=0,3853$ нм і $c=0,6031$ нм, а з підвищенням температури наближуються до рівноважного значення.

В останніх трьох розділах п'ятої глави наведені експериментальні результати, що були одержані при вивченні плівок бінарних оксидних систем.

На рис. 1,2 наведені діаграми фазових співвідношень в плівках систем $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{-PrO}_{1,83}$ побудовані в координатах склад мішені - температура осадження. Згідно до результатів рентгенофазового аналізу при низьких температурах осадження ($200\text{-}1000^{\circ}\text{C}$) в цих системах в області із великим вмістом оксиду титану іде утворення аморфних плівок, а в області з великим вмістом оксиду лантаноїду - флюоритоподібних фаз. Параметри елементарних комірок вказують на утворення флюоритоподібних фаз на основі CeO_2 і $\text{PrO}_{1,83}$ (рис. 3). Із збільшенням температури осадження до 1100°C аморфні плівки з великим вмістом TiO_2 кристалізуються з утворенням анатазу. У цій же температурній області оксид празеодиму втрачає кисень з утворенням λ -типу $\text{PrO}_{1,5}$ (рис. 2, область F+A). Діоксид церію, маючи більш високу стійкість до впливу високих температур, ще не утворює нестехіометричних фаз.

Підвищення температури осадження більше 1100°C призводить до синтезу у плівках сполук. Діоксид титану переходить у свою стійку

форму - рутил, а оксид празеодиму існує тільки у вигляді $\text{PrO}_{1,5}$. У плівках, в першу чергу, утворюються сполуки, характерні для бінарних систем $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ і $\text{TiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$. Це титанати типу $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ і титанат празеодиму Pr_2TiO_5 . Титанат церію Ce_2TiO_5 у плівках не утворюється, а замість нього існує гетерогенна область CeO_2 і $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Структура плівок при цих температурах характеризується існуванням великих кристалітів.

В результаті часткової дисоціації TiO_2 зі втратою кисню і переходом частини титану у ступінь окислення 3+ у плівках систем, що розглядаються, утворюються фази з структурою типу дефектного перовскіта. При цих температурах іде текстурування титанатів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по відношенню до площини підкладки з віссю тектури $\langle 001 \rangle$. При високих температурах у плівках цих систем на поверхні з'являються незначні утворення різноманітної форми.

Гранична температура 1000°C , є температурою переходу із області неупорядкованих плівок в область утворення сполук (рис. 1, 2). У досліджених плівках іде утворення сполук характерних для системи $\text{TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Таким чином, в плівках, отриманих при температурах осадження вище 1000°C , одним із структуроутворюючих процесів є перехід лантаноїда із ступені окислення 4+ у 3+. Це означає, що синтез в плівках сполуки $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ неможливий, так як в області її термічної стійкості в плівках досліджуються фазові співвідношення, характерні для системи $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$. При цих же температурах в системі $\text{TiO}_2\text{-PrO}_{1,83}$ іде перехід оксиду празеодиму від структури типу флюориту (ступінь окислення 4+ і 3+) до структури А-типу (ступінь окислення 3+). Вважаючи, що CeO_2 і $\text{PrO}_{1,83}$ мають більш низьке значення енергії дисоціації ніж TiO_2 , то у визначеній температурній області будуть існувати тризарядний лантаноїд і чотиризарядний титан. В досліджених системах сполука Ce_2TiO_5 , на відміну від Pr_2TiO_5 , знайдена не була. У концентраційній області її стійкості утворюється суміш діоксиду церію і $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Результати вивчення зміни фазового складу плівок системи $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ від температури осадження наведені на рис. 4. Встановлено, що в залежності від температури осадження і концентрації компонентів в плівках цієї системи іде утворення кубічних твердих розчинів на основі діоксидів цирконію (область P) і церію (P'), а також твердого розчину на основі сполуки $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (P) і неперервного ряду твердих розчинів (P_{за}). В

області незначного вміст" діоксиду церію при температурах більше 900°C зафіксовано виділення із флюоритоподібного твердого розчину монсклінного ZrO_2 . При цих же температурах іде утворення області сумісного існування двох твердих розчинів на основі ZrO_2 і CeO_2 , що було зареєстровано по розщепленню основних рефлексів флюоритоподібної структури. Сполука $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ належить до структурного типу пірохлору і її утворення фіксували по появі надструктурних рефлексів, а також по перегину концентраційної залежності параметрів елементарних комірок флюоритоподібних твердих розчинів (рис. 5). Електронно-мікроскопічне дослідження плівок показало, що при конденсації утворюються високодисперсні плівки, структура яких однорідна по товщині. Розмір кристалітів збільшується від значення порядку 10 нм, при низьких температурах, до порядку 10 мкм при високих.

Діаграму, яка відображає зміну фазового складу плівок, на основі отриманих результатів можна розділити на дві частини: область температур осадження $200-900^{\circ}\text{C}$, в якій іде формування високодисперсних плівок і утворення неперервного ряду твердих розчинів, а також область температур осадження $1000-1500^{\circ}\text{C}$, для якої характерно поступове збільшення розмірів кристалітів і утворення твердого розчину на основі сполуки $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а значить перехід церію в ступінь окислення 3+. Різниця між двома областями була підтверджена результатами УФ-спектроскопії. Для низькотемпературної області ($200-900^{\circ}\text{C}$) характерним є спектр без будь-яких слуг поглинання, які з'являються тільки при переході до високотемпературної області. Це свідчить про те, що при низьких температурах осадження церій має ступінь окислення 4+.

Фазовий склад плівок системи $\text{HfO}_2-\text{CeO}_2$ незначно відрізняється від плівок системи $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$. Визначено, що у температурному інтервалі $200-1400^{\circ}\text{C}$, у всій концентраційній області іде утворення неперервного ряду флюоритоподібних твердих розчинів. Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки подібні до отриманих в системі на основі оксиду цирконію. Сполука $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ утворюється у більш вузьких концентраційних і температурних інтервалах. При цих же температурах іде виділення монсклінного діоксиду гафнію. Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що в плівках цієї системи утворюються більш дисперсні кристаліти, ніж в плівках системи $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$.

Результати вивчення фазового складу плівок систем

$ZrO_2(HfO_2)-PrO_{1,83}$ наведені на рис. 6. Плівки з високим (до 90 мол.%) вмістом оксидів цирконію або гафнію при температурах осадження нижче 600 і 900°C відповідно рентгеноаморфні. В плівках з високим вмістом оксиду празеодиму в цьому інтервалі температур осадження утворюється фаза, яка має структуру типу флюориту. При температурах осадження до 1200°C в плівках утворюються флюоритоподібні тверді розчини на основі кубічних модифікацій оксидів цирконію і гафнію, які переходять в тверді розчини С-типу, не утворюючи гетерогенної області. На рис. 8 наведені концентраційні залежості параметрів елементарних комірок цих твердих розчинів.

При температурах осадження вище 800°C в плівках, з вмістом 90 і більше мол.% $PrO_{1,83}$, замість кубічних твердих розчинів С-типу утворюється гексагональна А-форма Pr_2O_3 . Тетрагональні модифікації оксидів цирконію і гафнію знайдені в плівках із вмістом $PrO_{1,5}$ менше 10 мол.%, які були отримані при температурах осадження більше 1300°C.

З підвищенням температури осадження в плівках іде збільшення розміру кристалітів. Їх габітус істотно змінюється при температурах осадження більше 1100°C. Кристаліти набувають правильної огранки і на їх поверхні з'являються дислокаційні виходи. Рентгенографічно в цих плівках фіксується утворення сполук $Pr_2Zr_2O_7$ і $Pr_2Hf_2O_7$ із структурою типу пірохлору. Сполуки співіснують в плівках з флюоритоподібним твердим розчином в області від 20 до 80-90 мол.% $PrO_{1,83}$. Области гомогенного існування сполук в плівках не знайдено. При більш високому вмісті оксиду празеодиму він утворює власні фази (А- і С-типу), з якими співіснує цирконат або гафнат празеодиму.

При температурах осадження вище 1300°C в плівках із складом $PrO_{1,83}$ більше 90 мол.% зафіксовано утворення оксиду молібдену, а також фаз, які не підлягають ідентифікуванню.

При підвищенні температури осадження в результаті часткової дисоціації із втратою кисню іде перехід празеодиму в стан окислення 3+, з утворенням метастабільної С-форми Pr_2O_3 . На її основі в плівках утворюються тверді розчини. Подальше підвищення температури осадження призводить до переходу оксиду празеодиму в стабільну поліморфну модифікацію А-типу, в якій розчинність оксидів цирконію або гафнію незначна.

У шостій главі, у чотирьох розділах, описані основні етапи

формування структури плівок в залежності від зміни температури осадження: формування аморфних плівок, метастабільних твердих розчинів, нестехіометрія за киснем та синтез складних сполук.

Для більшості досліджених систем при низьких температурах осадження іде утворення аморфних плівок. Із досліджених оксидів, до склоутворюючих можна віднести тільки оксид титану.

В плівках систем на основі діоксидів цирконію і гафнію склоутворюючих оксидів немає. Аморфні області тут утворюються за рахунок взаємного гальмування утворення центрів кристалізації. Приаближений розрахунок показує, що швидкість охолодження при конденсації може досягати величин порядку 10^7 K·с⁻¹. При цьому в процесі конденсації буде йти одночасна кристалізація обох компонентів із взаємним подавленням центрів кристалізації. Таким чином, висока швидкість охолодження і наявність другого компоненту призводить до утворення аморфного стану.

Однією з особливостей вакуумної конденсації, зумовленої температурою осадження, є утворення метастабільних розчинів. Узагальнення вивчених твердих розчинів, що утворювалися в плівках бінарних систем, дозволило зробити їх класифікацію і розподіл за трьома типами.

Метастабільні тверді розчини, що виникають за рахунок збільшення областей гомогенності флюоритподібних твердих розчинів (на основі структур флюориту і с-типу оксиду лантанію). Цей тип розчинів був знайдений в системах на основі діоксидів цирконію і гафнію.

Тверді розчини, що утворюються на основі метастабільних, для даного вмісту і температури осадження, поліморфних модифікацій одного із компонентів. Зниження температури моноклінно-тетрагонального і тетрагонально-кубічного переходу в діоксидах цирконія і гафнію традиційно досягається за рахунок введення в їх кристалічну ґратку оксидів РЗЕ з більшим, ніж у Zr^{4+} і Hf^{4+} радіусами катіонів. Стабілізація флюоритної структури іде при вмісті оксиду лантанію більше 10 мол.%, у рівноважному стані. У плівках замість гетерогенної області тетрагональних і моноклінних твердих розчинів спостерігається утворення широких областей неперервних флюоритоподібних твердих розчинів.

Утворення цього типу метастабільних твердих розчинів невід'ємно пов'язано з дією фазового розмірного ефекту. Електронномікроскопічні дослідження показали, що у плівках за

низьких температур осадження іде утворення дисперсної структури. Згідно до літературного огляду, малий розмір кристалітів, у випадку оксидів цирконію і гафнію, спричиняє до утворення метастабільних за звичайних умов модифікацій - тетрагональної і кубічної. Порівняючи структуру кубічних оксидів цирконію і гафнію із структурою діоксиду церію і оксиду празеодиму Pr_2O_3 , приходимо до висновку про їх ізоструктурність. Невеликий розбіг у значеннях катіонних радіусів компонентів і буде причиною, за рахунок якої піде утворення безперервних твердих розчинів.

Аналіз концентраційної залежності флюоритоподібних твердих розчинів показав, що вона описується правилом Вегарда з урахуванням параболічної поправки. У системах $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ і $\text{HfO}_2\text{-CeO}_2$ при продовженні залежності до 100% вмісту компонентів, дає значення параметрів елементарної комірки, які відповідають індивідуальним оксидам і становлять приблизно 0,512 нм.

Межі областей флюоритоподібних безперервних твердих розчинів різняться між собою при порівнянні вивчених систем (рис. 4 і 6). У випадку діоксиду гафнію малий розмір кристалітів зберігається при більш високих температурах, ніж у плівках системи на основі діоксиду церію. Цей факт і зумовлює більш велику область метастабільних твердих розчинів у системі діоксид гафнію - діоксид церію.

При досягненні граничних температур у системах іде розклад метастабільних твердих розчинів з виділенням моноклінної або тетрагональної модифікації оксидів цирконію і гафнію. Причиною цього є велика температура осадження, за рахунок якої іде активація дифузійних процесів і збільшення розміру кристалітів. Фазовий розмірний ефект припинає свою дію і з розчину починає виділятися нестабілізований діоксид цирконію або гафнію.

Розклад безперервного твердого розчину в системі $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ при вмісті CeO_2 50 мол.% іде у температурному інтервалі 900-1200°C. Вірогідно, це зумовлено проходженням спінодального розкладу у плівках, що підтверджується особливостями будови діаграми стану цієї системи.

Тверді розчини, що утворилися в плівках системи діоксид титану - діоксид церію. Ці тверді розчини утворюються на основі флюоритоподібної ґратки діоксиду церію. Проведений теоретичний розрахунок параметрів (рис. 3) з урахуванням катіонних радіусів Ti^{4+} і Ce^{4+} показав, що модель заміщення не придатна для опису

механізму утворення цього типу твердого розчину. Можна лише зробити допущення, що можливо ці тверді розчини утворюються не тільки по механізму заміщення, а і по механізму впровадження.

Із всіх досліджених речовин, згідно до результатів дослідження, нестехіометрія притаманна оксидам титану, церію і празеодиму. Діоксид титану в плівках бінарних систем втрачає кисень при температурах осадження більше 1300°C . При цьому утворюються фази із структурою типу перовскіту. Утворення сполук $\text{Ln}_{2/3+x}\text{TiO}_3$ у плівках систем $\text{TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ не може бути пов'язане із дисоціацією діоксиду титану безпосередньо у процесі випаровування у вакуумі, оскільки при низьких температурах осадження утворюються тільки стехіометричні сполуки. Дисоціація і частковий перехід титану у стан окислення $3+$ іде у вже сформованій плівці і стає можливим при температурах осадження 1300°C .

У той же час, для діоксиду церію нестехіометрія за киснем починається при більш низькій температурі осадження - 1100°C . Це фіксується по появі сполук, в яких церій має ступінь окислення $3+$ - фаз із структурою типу пірохлору для систем на основі оксидів цирконію і гф'їнію, і фаз із структурою шаруватого перовскіту для систем на основі діоксиду титану. Оксид празеодиму за звичайних умов має змішану ступінь окислення, а утворення в плівках оксиду Pr_2O_3 іде в інтервалі температур $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$.

Такий прояв нестехіометрії безпосередньо пов'язаний із ентальпійю переходу оксидів у більш низький ступінь окислення. Діоксид титану має найбільше значення ентальпії переходу, серед досліджених оксидів, і втрачає кисень при 1300°C , а оксид празеодиму із найменшим значенням утворює Pr_2O_3 оксид вже починаючи з 400°C .

У таблиці 1 наведені сполуки, які були синтезовані у плівках вивчених систем, разом із параметрами їх кристалічних ґраток. З кристалохімічної точки зору їх можна систематизувати за ступенем окислення катіонів. Сполуки із загальними формулами $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ і Ln_2TiO_5 відповідають ступеням окислення катіонів лантаноїдів - $3+$ і катіонів металів підгрупи титану - $4+$, а у сполуках типу $\text{Ln}_{2/3+x}\text{TiO}_3$ титан частково має ступінь окислення $3+$.

При досягненні температури, яка відповідає переходу оксидів лантаноїдів у ступінь окислення $3+$, починається синтез сполук загальною формулою $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$. Параметри їх кристалічних ґраток відповідають рівноважним значенням (таблиця 1). Титанати церію і

правеодиму мають моноклінну ґратку, а цирконати і гафнати - кубічну. Різниця у структурі пов'язана із меншим катіонним радіусом титану в порівнянні із цирконієм і гафнієм. Кристалохімічні структури сполук відносяться до структурних типів шаруватого перовскіту (системи на основі TiO_2) і пірохлору (системи на основі ZrO_2 і HfO_2).

Можливість існування у плівках різноманітних сполук, як було показано раніше, визначається будовою відповідної діаграми стану, але їх реалізація, у випадку складних структур, лімітована дифузійними процесами упорядкування у твердих розчинах. Чим вища температура осадження, тим на протязі більшого часу ідуть ці процеси. Було встановлено, що мінімальна температура синтезу у плівках сполук має значення близько $2/3$ їх температури топлення, у шкалі Кельвіна (таблиця 2). Це значення відповідає температурі Таммана, при якій іде активація процесів об'ємної дифузії.

Весь інтервал температур осадження, при якому проводили осадження плівок, можна умовно розділити на декілька частин. Температурні межі будуть відповідати проходженню різних процесів при формуванні плівок, які викликають виникнення структурних зон.

Перша гранична температура T_1 відповідає межі, починаючи з якої у плівках іде перехід від аморфної до кристалічної структури. Поява і довжина цієї структурної зони в значній мірі залежить від хімічної природи компонентів плівки.

В інтервалі температур T_1 і T_2 у плівках утворюються дисперсні кристаліти фаз, які дозволені діаграмами стану з не дуже складною структурою. Поява дисперсних кристалітів у свою чергу зумовлює стабілізацію у плівках метастабільних модифікацій і твердих розчинів.

Вище температури T_2 , приблизно $0,6 T_{\text{топл.}}$ метастабільні модифікації зникають, починається різке збільшення розміру кристалітів. Вони набувають правильного габітусу. Виникають складні структури хімічних сполук, кристалохімічні характеристики фаз наближуються до рівноважних.

Температура T_3 відповідає початку активзації процесів дисоціації, за рахунок чого утворюються фази дефіцитні за киснем, а кристаліти у цій області мають чітку текстуру.

При температурі T_4 умови формування плівок у значній мірі відповідають рівноважним, іде формування олічно-монокристалічної структури. Поверхня плівок перестає бути гладкою. Ця гранична

температура відповідає температурі топлення речовини, що конденсується.

В И С Н О В К И

1. Методом імпульсного лазерного випаровування з наступною конденсацією парової фази у вакуумі на підігріту підкладку, вперше одержані і систематично вивчені плівки індивідуальних оксидів церію і празеодиму. Вивчена взаємодія цих оксидів з оксидами підгрупи титану.
2. Встановлені температурні та концентраційні межі існування у плівках твердих розчинів і складних сполук. Визначено, що у плівках вивчених систем утворюються наступні сполуки: $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_3$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Pr_2TiO_5 , $\text{Pr}_{2/3}\text{TiO}_3$, $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.
3. Встановлено вплив нестехіометрії за киснем оксидів церію і празеодиму на структуру і фазовий склад плівок. Показано, що нестехіометрія залежить від температури осадження.
4. Фазоутворення у плівках в залежності від температури відповідає трьом рівноважним системам: $\text{M}^{4+}\text{O}_2\text{-In}_{1-x}\text{In}_x^{3+}\text{O}_{2-x} - \text{M}^{4+}\text{O}_2\text{-In}_2^{3+}\text{O}_3 - \text{M}_{1-x}^{4+}\text{M}_x^{3+}\text{O}_{2-x/2}\text{-In}_2^{3+}\text{O}_3$. Побудована модельна діаграма структурних зон у плівках, за допомогою якої, разом із відповідними діаграмами стану, можна прогнозувати структуру і фазовий склад плівок.

Основні результати дисертації опубліковані у роботах

1. Баталин Г.И., Мельников А.В., Кушков В.Д., Заславский А.М., Козлов И.С. Фазообразование в покрытиях системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, осаждаемых в вакууме на поверхности молибдена // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 12. С. 132-136.
2. Кушков В.Д., Мельников А.В., Заславский А.М. Структурные аспекты синтеза цирконатов и гафнатов церия и празеодима методом вакуумной конденсации // Тез. докл. Всесоюзного совещания "Дифракционные методы в химии", Суздаль, 1988. Т. 2. С. 235.
3. Кушков В.Д., Мельников А.В. Изоморфизм Ce и Zr(Hf) в метастабильных твердых растворах, полученных конденсацией в вакууме // Тез. докл. VI Всесоюзного симпозиума по изоморфизму, Звенигород, 1988. С. 126.
4. Кушков В.Д., Мельников А.В., Заславский А.М. Синтез гафната церия и фазовые соотношения в пленках системы $\text{HfO}_2\text{-CeO}_2$ //

- Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34. N 10. С. 2707-2709.
5. Зверлин А.В., Кушков В.Д., Сливинская А.Э., Мельников А.В. Синтез в пленках оксидных соединений сложного состава // Тез. докл. I Украинской республиканской конференции "Газофазное получение новых функциональных материалов", Ужгород, 1989. Т. II. С. 12.
 6. Кушков В.Д., Мельников А.В., Заславский А.М., Шкурет С.И., Козлов И.С. Сочетание РЭМ и ПЭМ как способ однозначной интерпретации механизмов образования твердых растворов // Тез. докл. VI Всесоюзного симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-89), Звенигород, 1989. С. 198.
 7. Кушков В.Д., Заславский А.М., Козлов И.С., Мельников А.В. Структурные аспекты синтеза титанатов РЭЭ методом вакуумной конденсации // Тез. докл. XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии, Симферополь, 1989. Т. 1. С. 72.
 8. Kushkov V.D., Zverlin A.V., Zaslavskii A.M., Melnikov A.V. Cubic-tetragonal phase transformation in films in the zirconia rare earth oxide binary systems // Phys.stat.sol.(a) 1990. V. 117. N 1. P. K13-K14.
 9. Кушков В.Д., Заславский А.М., Зверлин А.В., Мельников А.В., Сливинская А.Э. Влияние температуры осаждения на полиморфизм оксидов РЭЭ в пленках // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36. N 1. С. 16-18.
 10. Кушков В.Д., Заславский А.М., Мельников А.В. Формирование стеклообразной структуры оксидных пленок // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. N 3. С. 16-18.
 11. Melnikov A.V., Zaslavskii A.M., Zverlin A.V. Effect of the substrate temperature on the compound synthesis in the binary oxide films // 33rd IUPAC Congress, Budapest, 1991. Book of Abstracts. N 2171. P. 88.
 12. Кушков В.Д., Заславский А.М., Мельников А.В., Зверлин А.В., Сливинская А.Э. Структура пленок лантаноидов осажденных при различной температуре в вакууме // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. N 9. С. 1991-1993.
 13. Kushkov V.D., Zaslavskii A.M., Zverlin A.V., Melnikov A.V. Rare earth oxide polymorphism in films // J.Mater.Sci.Lett. 1991. V. 10. P. 1111-1112.
 14. Кушков В.Д., Заславский А.М., Мельников А.В., Зверлин А.В.,

- Сливинская А.Э. Метастабильные твердые растворы в пленках систем MO_2 -оксид Р.З.Э. (M-Ti, Zr, Hf) // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1991. Т. 27. N 10. С. 2144-2148.
15. Кушков В.Д., Заславский А.М., Мельников А.В. Фазовые соотношения и особенности структуры пленок системы Pr-Ti-O // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1991. Т. 27. N 12. С. 2692-2693.
 16. Кушков В.Д., Мельников А.В., Заславский А.М. Структурные превращения оксида празеодима в пленках // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36. N 6. С. 1400-1401.
 17. Заславський О.М., Мельников О.В., Слівінська А.Е., Зверлін О.В. Деякі аспекти фазових співвідношень у вакуумних конденсатах // Вісник КДУ. 1991. N 4. С. 23-26.
 18. Кушков В.Д., Мельников А.В., Заславский А.М. Синтез и структура титанатов церия в пленках // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36. N 11. С. 2757-2761.
 19. Zaslavskii A.M., Zverlin A.V., Melnikov A.V. On metastable solid solutions in binary oxide films // Phys.stat.sol.(a). 1992. V. 139. N 3. P. 109-114.
 20. Кушков В.Д., Зверлин А.В., Заславский А.М., Мельников А.В., Сливинская А.Э. Синтез и структура титанатов РЗЭ R_2TiO_5 в пленках // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37. N 1. С. 46-49.
 21. Мельников А.В., Заславский А.М. Процессы упорядочения твердых растворов в бинарных оксидных пленках // Тез. Докл. Совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов. 1992. С. 92.
 22. Мельников А.В., Заславский А.М. Полиморфизм оксидов в пленках // Тез. Докл. Совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов. 1992. С. 94.



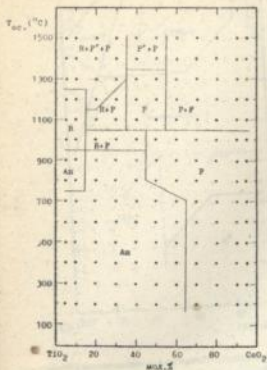


Рис. 1. Диаграма фазових співвідношень в плавкій системі TiO_2-CeO_2
 An - аморфні тіла; B - рутил; P - $Ce_2Ti_2O_7$; P' - $Ce_2O_3 \cdot 2TiO_2$; F - флюоритподібний твердий розчин.

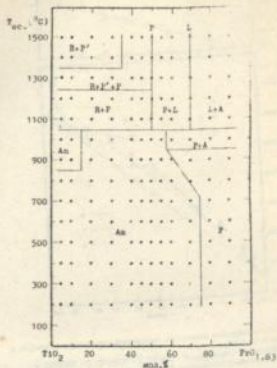


Рис. 2. Диаграма фазових співвідношень в плавкій системі TiO_2-PbO
 An - аморфні тіла; B - рутил; P - $Pb_2Ti_2O_7$; P' - $Pb_2O_3 \cdot 2TiO_2$; F - PbO ; L - ліквід; A - А-тип Pb_2O_3 ; L - $PbTiO_3$.

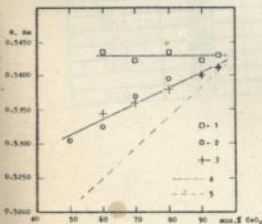


Рис. 3. Концентраційна залежність параметра елементарної концентрації діоксиду церу в плавкій системі TiO_2-CeO_2
 1 - 1100°C; 2 - 800°C; 3 - 600°C; 4 - експериментальна залежність; 5 - розрахована залежність.

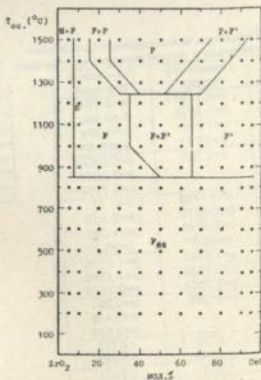


Рис. 4. Диаграма фазових співвідношень у плавкій системі ZrO_2-CeO_2
 P_ан - метастабільний рідкий твердий розчин; M - моноклінний ZrO_2 ; P' - $Ce_2Zr_2O_7$; F - твердий розчин на основі ZrO_2 ; F' - твердий розчин на основі CeO_2 .

АНС Ін.
 АН

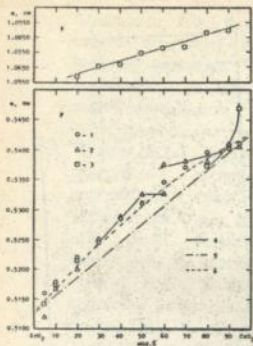


Рис. 5. Концентраційна залежність параметрів елементарної комірки в системі ZrO_2-CeO_2
 F - флюорит; P - проріз; 1 - 800°C; 2 - 1000°C; 3 - 1500°C; 4 - експериментальна залежність; 5 і 6 розрахунок.

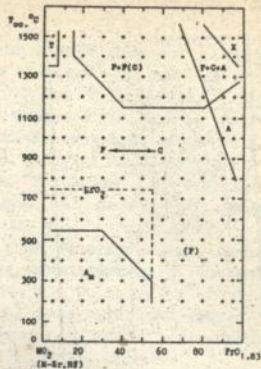


Рис. 6. Діаграма фазових співвідношень у глітках систем $ZrO_2-PrO_{1.83}$ і $PrO_2-PrO_{1.83}$
 Ал - аморфні лінії; F - флюоритподібні тверді розчини; P - тверді розчини типу прорізу; C - тверді розчини на основі C-типу Pr_2O_3 ; A - тип Pr_2O_3 ; T - тетрагональні оксиди цирконію або гафнію; X - область виводу газів в процесі добування.

Таблиця 1. Параметри елементарних комірок сполук, що утворюються в глітках вичищених систем (нм).

Сполука	Параметр у глітці	Рівноважне значення
$Ce_2Ti_2O_7$	$a=0.7741$	$a=0.774$
	$b=0.5495$	$b=0.550$
	$c=1.2961$	$c=1.299$
	$\beta=99.40$	$\beta=98.60$
$Ce_{2/3+x}TiO_3$	$a=0.386$	$a=0.3856$
		$b=0.3877$
		$c=0.7754$
$Pr_2Ti_2O_7$	$a=0.7733$	$a=0.771$
	$b=0.5470$	$b=0.548$
	$c=1.2946$	$c=1.300$
	$\beta=98.50$	$\beta=98.80$
Pr_2TiO_5	$a=1.0742$	$a=1.0776$
	$b=1.1228$	$b=1.1396$
	$c=0.3864$	$c=0.3855$
$Pr_2/3+xTiO_3$	$a=0.385$	$a=0.397$
		$b=0.419$
		$c=0.803$
$Ce_2Zr_2O_7$	1.0746	1.0728
$Pr_2Zr_2O_7$	1.0548	1.0685
$Ce_2Hf_2O_7$	1.0702	1.0694
$Pr_2Hf_2O_7$	1.0672	1.0668

Таблиця 2. Температура синтезу сполук в глітках та її відношення до відповідної температури топлення.

Сполука	$T_{\text{синтезу}}, K$	$T_{\text{синтезу}}/T_{\text{топ.}}, K$
$Ce_2Ti_2O_7$	1400	-
$Pr_2Ti_2O_7$	1400	0.67
Pr_2TiO_5	1400	-
$Ce_2Zr_2O_7$	1600	0.62
$Pr_2Zr_2O_7$	1600	0.61
$Ce_2Hf_2O_7$	1800	-
$Pr_2Hf_2O_7$	1600	0.60



469328

AB 26.564