

05

О классификации видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам

© А.Г. Багмут

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“

E-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 13 декабря 2011 г.

На основании электронно-микроскопических исследований и анализа литературных данных предложена классификация видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам. Выделены слоевая, островковая и дендритная полиморфная кристаллизация, а также жидкофазная кристаллизация, происходящая с расслоением среды.

Аморфные пленки самопроизвольно, или под влиянием физических воздействий, могут кристаллизоваться. Кристаллизация аморфных сплавов происходит согласно одной из следующих реакций [1]. 1. Полиморфная кристаллизация. Аморфное вещество переходит в кристаллическое без изменения состава. 2. Преимущественная кристаллизация одной из фаз на первой стадии процесса и последующая кристаллизация матрицы на второй стадии. 3. Эвтектическая кристаллизация, при которой практически одновременно выделяются две кристаллические фазы. Реализация типа реакции кристаллизации определяется зависимостью свободной энергии различных фаз от концентрации химических элементов.

В случае аморфного вещества, находящегося в тонкопленочном состоянии, процесс кристаллизации удобно изучать, используя электронно-микроскопическую методику „in situ“ непосредственно в колонне микроскопа. Инициировать кристаллизацию можно как локальным нагревом выбранного участка пленки электронным лучом, так и нагревом всей пленки внутри специализированной приставки. Цель работы состо-

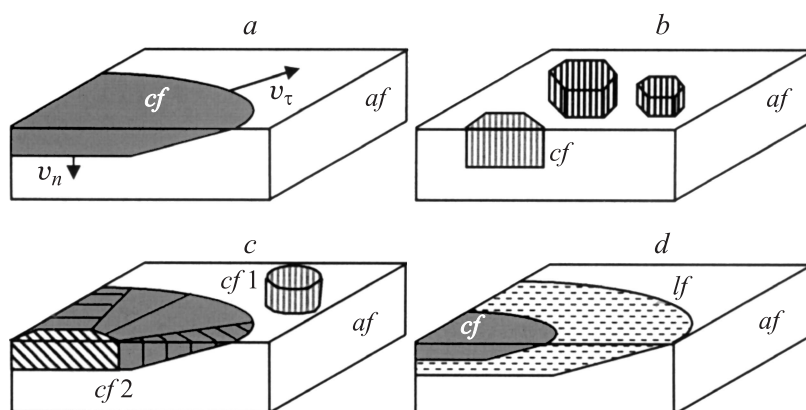


Рис. 1. Схема вариантов кристаллизации аморфных пленок: *a* — слоевая полиморфная кристаллизация, *b* — островковая полиморфная кристаллизация, *c* — дендритная полиморфная кристаллизация, *d* — жидкофазная кристаллизация. *af* — аморфная фаза, *cf* — кристаллическая фаза, *lf* — жидкая фаза.

яла в исследовании и систематизации видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам.

Аморфные пленки готовили как термическим, так и лазерным испарением металлических или полупроводниковых мишеней в вакууме или в атмосфере кислорода. Пленки осаждали на подложки КСЛ при комнатной температуре. Фазовые превращения инициировали воздействием электронного луча на пленку в колонне микроскопа.

По результатам исследований предложена классификация видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам.

1. Слоеая полиморфная кристаллизация (СПК). Кристаллическая фаза (*cf*) образуется в тонком приповерхностном слое (рис. 1, *a*) и по составу соответствует составу аморфной фазы (*af*). Скорость v_τ движения фронта кристаллизации в тангенциальном направлении (параллельно поверхности пленки) значительно превышает скорость v_n движения фронта кристаллизации по нормали к поверхности пленки. Кристаллический слой как бы „растекается“ по поверхности пленки. Аналогом механизма СПК в случае роста пленки на подложке из паровой фазы является слоевой рост по Франку и Ван дер Мерве [2].

В соответствии с [3] энергетическим критерием механизма СПК может служить соотношение:

$$\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d. \quad (1)$$

В (1) σ_a — свободная энергия поверхности раздела аморфная фаза–вакуум, σ_c — свободная энергия поверхности раздела кристаллическая фаза–вакуум, σ_{ac} — свободная энергия поверхности раздела аморфная–кристаллическая фаза, ε_d — энергия деформации растущего кристаллического слоя. Кристаллическая фаза стремится исключить свободную поверхность аморфной пленки, имеющую высокое значение σ_a (условие „смачивания“).

Механизм СПК в значительной степени присущ полупроводникам (Se, Sb, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 и др.) и оксидам (CrO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 и др.). По мере роста монокристаллический слой вследствие действия растягивающих напряжений может закономерным образом искажаться и разбиваться на ленточные блоки, превращаясь в сферолит [4].

Пример СПК в результате воздействия электронного луча на аморфную пленку V_2O_5 , полученную лазерным распылением V в атмосфере кислорода, приведен на рис. 2, а. Толщина пленки t , определенная по расстоянию между интерференционными изображениями экстинкционных контуров в темном поле [5], составляет 23 нм. В области воздействия электронного луча на поверхности аморфной пленки зарождается и растет со скоростью $v_\tau = 1.1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ единственный плоский кристалл V_2O_5 . Такая скорость роста достигается при отжиге аморфной пленки в вакууме при $T_0 = 940 \text{ K}$. По мере роста вследствие действия растягивающих напряжений кристалл закономерным образом искривляется и на его изображении появляются изгибные экстинкционные контуры. В местах пересечения экстинкционных контуров формируется зонно-осевая картина, подобная той, что приведена на рис. 2, а (ось зоны ориентирована по $[001] V_2O_5$). В соответствии с рис. 1, а и 2, а структурно-морфологическим признаком СПК является образование на свободной поверхности и рост тонких кристаллов преимущественно вдоль поверхности аморфной пленки. Размер кристаллов в радиальном направлении значительно превышает толщину пленки.

2. Островковая полиморфная кристаллизация (ОПК). Кристаллическая фаза образуется в приповерхностном слое (рис. 1, б) и по составу, как и в случае СПК, соответствует составу аморфной фазы. Однако вследствие того, что $v_\tau \approx v_n$, на заключительной стадии процесса

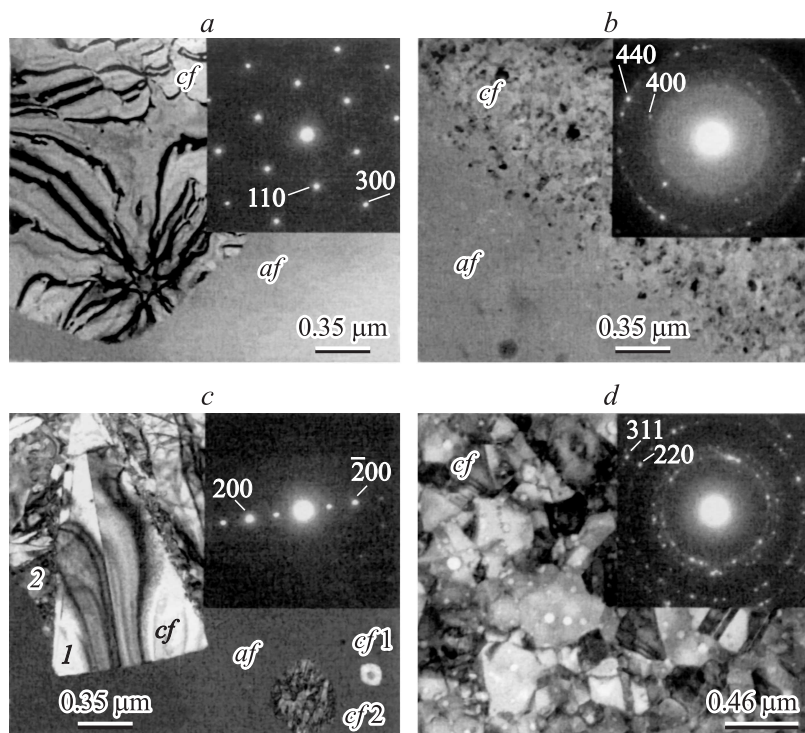


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения и электронограммы (в правом верхнем углу каждого снимка) кристаллов, растущих в аморфных пленках: *a* — слоевая полиморфная кристаллизация V_2O_3 , *b* — островковая полиморфная кристаллизация Al_2O_3 , *c* — дендритная полиморфная кристаллизация HfO_2 , *d* — жидкофазная кристаллизация газонасыщенной пленки $Au-O$.

формируется поликристаллический слой. Аналогом механизма ОПК в случае роста пленки на подложке из паровой фазы является островковый рост по Фольмеру и Веберу [2,3]. Энергетическим критерием механизма ОПК может служить соотношение

$$\sigma_a < \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d. \quad (2)$$

В силу малости σ_a кристаллическая фаза не стремится исключить свободную поверхность аморфной пленки (условие „несмачивания“).

Механизм ОПК характерен при кристаллизации некоторых аморфных металлов и оксидов (Ni, Re, Al₂O₃ и др.). Пример ОПК под воздействием электронного луча на аморфную пленку Al₂O₃, полученную лазерным распылением Al в атмосфере кислорода, приведен на рис. 2, *b*. Толщина пленки, определенная по числу распыляющих импульсов лазерного излучения, составляет 31 nm. Мелкодисперсные кристаллы (*cf*) соответствуют кубической модификации γ -Al₂O₃. В случае равномерного нагрева пленки в вакууме аналогичная структура формируется при $T_0 = 1220$ K. В соответствии с рис. 1, *b* и 2, *b* структурно-морфологическим признаком ОПК является высокая плотность центров кристаллизации, что приводит к формированию мелкодисперсной поликристаллической пленки.

3. Дендритная полиморфная кристаллизация (ДПК). В приповерхностном слое аморфной пленки образуются дендритные кристаллы, состав которых соответствует составу аморфной фазы. Характерным структурно-морфологическим признаком ДПК является формирование ветвей первого и второго порядков. Развитие ДПК может происходить двумя путями [6].

В первом случае в аморфной матрице образуется монокристаллический зародыш (*cf* 1 на рис. 1, *c*) одной из полиморфных модификаций данного вещества. Однако по мере роста в результате действия размерного фактора он расщепляется на блоки с иным типом кристаллической решетки (*cf* 2 на рис. 1, *c*), являющиеся центрами роста дендритных ветвей первого и более высоких порядков. Пример ДПК под воздействием электронного луча на аморфную пленку HfO₂, полученную лазерным распылением Hf в атмосфере кислорода, приведен на рис. 2, *c*. Монокристаллический зародыш (*cf* 1) ромбической модификации HfO₂, достигнув критического размера, в результате мартенситного превращения расщепляется на блоки, часть которых имеет моноклинную кристаллическую решетку (*cf* 2). Блочный кристалл является центром формирования дендритных ветвей (*cf*) первого порядка моноклинной модификации HfO₂.

Во втором случае ДПК протекает без изменения типа кристаллической решетки растущего зародыша. В области воздействия электронного пучка формируется кристалл HfO₂, изначально имеющий моноклинную структуру, из которого по мере роста образуется дендрит. На рис. 2, *c* с цифрами 1 и 2 отмечены дендритные ветви первого и второго порядка соответственно. При термическом отжиге пленок в вакууме интенсивная кристаллизация HfO₂ протекает при $T_0 = 830$ K.

4. Жидкофазная кристаллизация (ЖФК). В этом случае в аморфном (сильнонеравновесном) слое в результате физического воздействия образуется жидкость (lf на рис. 1, d), которая быстро затвердевает. Тип ЖФК присущ газонасыщенным конденсатам, полученным лазерной абляцией благородных металлов в газовой среде [7]. На рис. 2, d приведен пример ЖФК кислородонасыщенной пленки Au ($t \approx 90$ nm). Снимок выполнен для центральной зоны так называемой „взрывной“ кристаллизации аморфной пленки, которая протекает со скоростью $v_{\tau} \approx 20 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Кислород, который в золоте не растворим, выделяется в расплаве в виде пузырьков. Впоследствии они оказываются замурованными внутри зерен Au. По данным измерения электросопротивления пленки, кристаллизация аморфного слоя Au–O происходит при $T_0 = 362$ K. Структурно-морфологическим признаком ЖФК аморфных газонасыщенных пленок является наличие в кристаллических зернах сферических пузырьков и пор.

Таким образом, по структурно-морфологическим признакам выделены следующие типы реакций кристаллизации аморфных пленок. Слоевая полиморфная кристаллизация (рис. 2, a), являющаяся аналогом слоевого роста пленки на подложке из паровой фазы (рост по Франку и Ван дер Мерве). Островковая полиморфная кристаллизация (рис. 2, b), являющаяся аналогом островкового роста пленки на подложке из паровой фазы (рост по Фольмеру и Веберу). Дендритная полиморфная кристаллизация (рис. 2, c), характерным признаком которой является наличие дендритных ветвей первого и второго порядка. Жидкофазная кристаллизация (рис. 2, d), структурно-морфологическим признаком которой является наличие в кристаллических зернах сферических пузырьков и пор. Первые три типа реакций кристаллизации происходят без изменения химического состава, соответствующего аморфной пленке. В случае жидкофазной кристаллизации имеет место расслоение среды на кристаллическую и газовую фазы.

Список литературы

- [1] Köster U., Herold U. Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981. 376 с.
- [2] Палатник Л.С., Папиров И.И. Ориентированная кристаллизация. М.: Металлургия, 1964. 408.

- [3] *Иевлев В.М.* Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного ун-та, 2008. 496 с.
- [4] *Сокол А.А., Косевич В.М., Багмут А.Г.* // Рост кристаллов. Т. 13. М.: Наука, 1980. С. 280–288.
- [5] *Багмут А.Г., Григоров С.Н., Колосов В.Ю., Косевич В.М., Николайчук Г.П.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 11. С. 68–73.
- [6] *Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Шевченко М.О.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 6. С. 122–126.
- [7] *Багмут А.Г.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 12. С. 56–59.