

11,13

## Кинетика электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок $ZrO_2$ , полученных ионно-плазменным и лазерным напылением

© А.Г. Багмут<sup>1</sup>, В.М. Береснев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

<sup>2</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 18 мая 2016 г.)

Проведено сопоставление структуры и кинетики электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок  $ZrO_2$ , полученных с помощью ионно-плазменного и лазерного напыления. Исследования выполнены методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии со съемками видео-фильмов *in situ*. Воздействие на аморфную пленку электронного луча в вакууме сопровождается образованием микрокристаллов диоксида циркония с решеткой ГЦК. При лазерном испарении плотность центров кристаллизации  $\beta \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ , а характерная единица длины  $D_0 \sim 0.48 \mu\text{м}$ . При ионно-плазменном испарении  $\beta \sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , а  $D_0 \sim 0.06 \mu\text{м}$ . Анализ кинетических кривых кристаллизации аморфных пленок проведен на основе  $\beta$ -варианта модели Колмогорова.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43965.195

### 1. Введение

Интерес к диоксиду циркония в тонкопленочном аморфном и нанокристаллическом состоянии обусловлен возможностью его использования в качестве барьерного слоя между пленкой высокотемпературного сверхпроводника и подложкой Si, покрытий, используемых в биомедицине и протезировании, а также в качестве составляющих твердотельных оксидных топливных элементов [1]. Аморфное тонкопленочное состояние вещества является метастабильным. Локальное физическое воздействие на аморфную пленку может инициировать ее кристаллизацию. Если таковым является воздействие пучка электронов, то речь идет об электронно-лучевой кристаллизации, которую можно осуществить в колонне просвечивающего электронного микроскопа, используя методику *in situ* [2,3]. Электронно-лучевая кристаллизация аморфного  $ZrO_2$ , полученного импульсным лазерным осаждением (ИЛО), частично исследована в [4]. Показано, что воздействие электронного луча на аморфную пленку  $ZrO_2$  инициирует ее кристаллизацию с образованием микрокристаллов, имеющих ГЦК-кристаллическую решетку. Средний диаметр микрокристаллов  $D$  монотонно увеличивается с увеличением степени кристалличности и достигает  $\sim 0.53 \mu\text{м}$  к моменту полной кристаллизации пленки. Рост микрокристаллов  $ZrO_2$  происходит в условиях растяжения, вызванного увеличением плотности вещества пленки при ее кристаллизации. Анализ и статистическая обработка результатов измерений относительного изменения плотности показали, что при уровне надежности 0.5 оно составляет  $10.27 \pm 2.14\%$ . Возникающие при этом растягивающие напряжения могут служить стабилизирующим фактором при формировании высокотемпературной кубической фазы  $ZrO_2$ .

Данные о кинетике электронно-лучевой кристаллизации аморфного  $ZrO_2$ , до сих пор не приведены.

Наряду с методом ИЛО для получения аморфных и нанокристаллических пленок и покрытий широко применяется метод ионно-плазменного осаждения (ИПО). Поэтому цель настоящей работы состоит в получении аморфных пленок  $ZrO_2$  методами ИЛО и ИПО, а также в исследовании их структуры и сопоставлении кинетики электронно-лучевой кристаллизации.

### 2. Методика эксперимента

Аморфные пленки диоксида циркония были получены как ионно-плазменным методом, так и методом лазерной абляции мишеней Zr. Продукты распыления мишеней осаждались на подложки (001) KCl при комнатной температуре. Толщина пленок составляла 30–40 nm. Ионно-плазменное осаждение осуществлялось на установке УРМ-3 [5] с магнетроном, оборудованном системой пассивной защиты от микродуг с целью уменьшения количества микрокапель Zr в осажденной пленке. Напыление пленки проводилось при токе разряда 7.7 А и напряжении источника питания магнетрона 650 V. Распыление мишени Zr осуществлялось в аргон-кислородной смеси при давлении 0.083 Pa. Парциальное давление Ar составляло 0.078 Pa, расход кислорода составлял  $24 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Лазерное распыление мишени Zr проводилось в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 0.13 \text{ Pa}$ . Использовалось импульсное излучение лазера ЛТИ-ПЧ-5, работающего в режиме модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов составля-

**Таблица 1.** Данные электронографического анализа пленок  $ZrO_2$ , осажденных с помощью лазерного и ионно-плазменного напыления, после частичной кристаллизации.

Номер линии	$hkl$	Лазерное напыление		Ионно-плазменное напыление		Данные таблиц JCPDS (Card 27-0997)	
		$d, nm$	$a_0, nm$	$d, nm$	$a_0, nm$	$d, nm$	$a_0, nm$
1	(111)	0.2931	0.5094	0.2937	0.5098	0.2930	0.509
2	(200)	0.2553		0.2558		0.2550	
3	(220)	0.1802		0.1809		0.1801	
4	(311)	0.1536		0.1529		0.1534	

ли  $1.06 \mu m$  и  $25 Hz$  соответственно. Подробности метода лазерного напыления изложены в [4].

Осажденные на (001) KCl пленки отделялись от подложки в дистиллированной воде и переносились на предметные сетки для микроскопических исследований. Кристаллизация пленки инициировалась электронно-лучевым воздействием в колонне микроскопа при токе пучка  $\sim 20 \mu A$ . Скорость кристаллизации задавалась изменением плотности тока электронов  $j$  через образец, который составлял  $1.1-6.5 A \cdot mm^{-2}$  в зависимости от фокусировки пучка.

Структурный анализ проводился методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ЭМ-100Л и ПЭМ-100-01, работавших при ускоряющем напряжении  $100 kV$ . Процесс кристаллизации пленки записывался с экрана электронного микроскопа камерой Canon Power Shot G15 в режиме съемки видеофильма при частоте кадров  $30 s^{-1}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

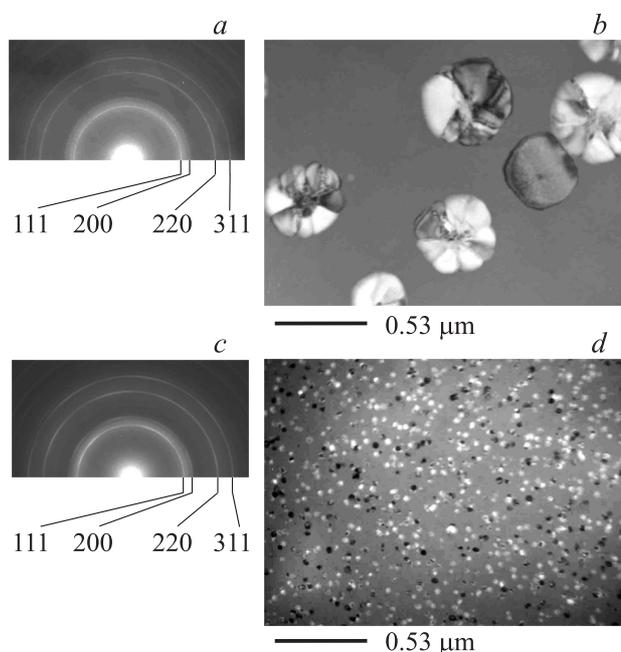
И лазерное, и ионно-плазменное испарение Zr в атмосфере кислорода приводят к формированию на подложках при комнатной температуре аморфных пленок  $ZrO_2$ . Воздействие электронного луча инициирует их кристаллизацию. На рис. 1 приведены электронограммы и электронно-микроскопические изображения пленок, осажденных с помощью лазерного (*a, b*) и ионно-плазменного (*c, d*) испарения, после частичной их кристаллизации электронным лучом. Установлено, что в области воздействия электронного пучка в аморфных пленках формируются и растут микрокристаллы  $ZrO_2$ . Данные, полученные в результате расшифровки электронограмм, сведены в табл. 1. Согласно данным этой таблицы, при кристаллизации аморфного слоя, полученного лазерным испарением, образуется кубическая ГЦК-фаза  $ZrO_2$  с постоянной кристаллической решетки  $a_0 = 0.5094 nm$ . При кристаллизации аморфного слоя, полученного ионно-плазменным испарением, также образуется кубическая ГЦК-фаза  $ZrO_2$  с близким значением постоянной кристаллической решетки  $a_0 = 0.5098 nm$ . Эти данные находятся в хорошем согласии с данными таблиц JCPDS (Card 27-0997).

Сопоставление электронно-микроскопических фотографий, приведенных на рис. 1, *b* и *d*, свидетельствует о том, что число микрокристаллов, отнесенное к единице площади пленки  $\beta$ , значительно выше в случае использования метода ИПО. В то же время средний диаметр микрокристаллов  $D$  в пленках, полученных методом ИЛО, значительно больше, чем диаметр микрокристаллов в пленках, осажденных методом ИПО.

Данные о кинетике кристаллизации аморфных пленок получались путем анализа отдельных кадров видеофильма, снятого *in situ* при фиксированной тангенциальной скорости роста кристаллов  $v$  (задаваемой  $j$ ), определяемой соотношением

$$v = \frac{\Delta D}{\Delta t}. \quad (1)$$

В выражении (1)  $\Delta D$  — приращение среднего (арифметического) значения диаметра  $D$  микрокристаллов



**Рис. 1.** Рост кристаллов кубической модификации  $ZrO_2$  в аморфных пленках под воздействием электронного луча: электронограммы (*a, c*) и электронно-микроскопические изображения (*b, d*) аморфно-кристаллической пленки, осажденной лазерным испарением (*a, b*), и аморфно-кристаллической пленки, осажденной ионно-плазменным напылением (*c, d*).

**Таблица 2.** Параметры электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок  $ZrO_2$ 

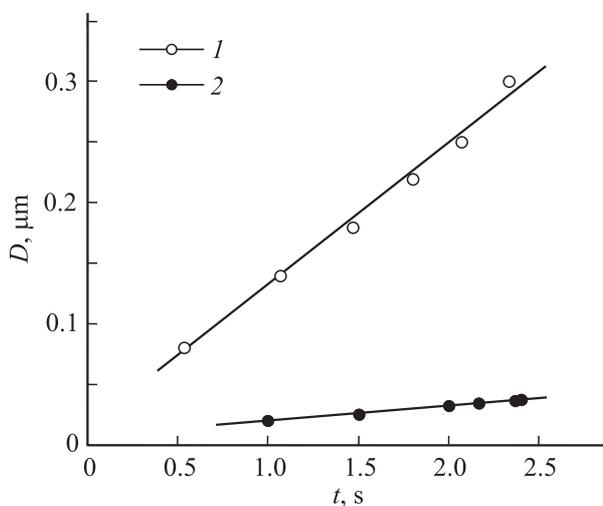
Параметр	Лазерное испарение				Ионно-плазменное испарение			
$v, \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.120	0.110	0.003	0.002	0.317	0.012	0.007	0.002
$\beta, \text{sm}^{-2}$	$8.0 \cdot 10^8$	$7.5 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	$7.6 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{10}$
$k$	1.8	2.0	1.1	1.3	4.5	3.6	1.3	1.5
$n$	0.097	0.051	0.004	0.001	235.851	0.015	0.056	0.012
$t_0, \text{s}$	3.63	4.32	161.54	198.96	0.30	3.17	8.52	20.33
$D_0, \mu\text{m}$	0.44	0.48	0.52	0.42	0.10	0.04	0.06	0.04

Примечание.  $v$  — тангенциальная скорость роста кристаллов  $ZrO_2$  в аморфной пленке,  $\beta$  — плотность центров кристаллизации,  $k, n$  — кинетические параметры кристаллизации,  $t_0$  — характерная единица времени,  $D_0$  — характерная единица длины.

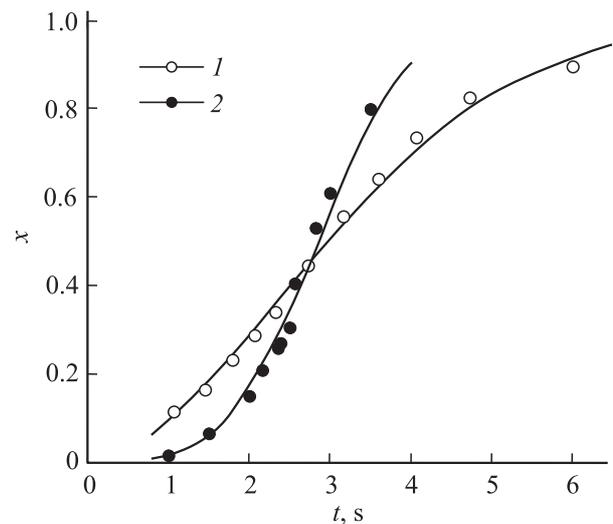
$ZrO_2$  за промежуток времени  $\Delta t$  между кадрами видеофильма, соответствующими временным моментам съемки  $t$  и  $t + \Delta t$ . Размер кристаллов определялся по контрасту их электронно-микроскопического изображения, поскольку он отличен от контраста изображения аморфной матрицы. В работе использовался электронно-микроскопический режим светлого поля. Поэтому темный контраст был присущ тем кристаллам, которые находились в отражающем положении. Остальные кристаллы выглядели светлыми на сером фоне (рис. 1, *b* и *d*).

На рис. 2 представлены зависимости  $D(t)$  при кристаллизации пленок, полученных лазерным (точки 1) и ионно-плазменным (точки 2) испарением. Прямые линии построены по данным измерений  $D$  с использованием метода наименьших квадратов. Для каждой линии коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между  $D$  и  $t$ , близок к единице. Скорость роста кристаллов определялась по наклону прямых к оси абсцисс. Прямой 1 (лазерное напыление) соответствует скорость роста  $v_1 = 0.120 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , а прямой 2 (ионно-плазменное напыление) — скорость роста  $v_2 = 0.012 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Для каждого значения  $v$  строились кинетические кривые кристаллизации аморфной фазы, т. е. зависимость

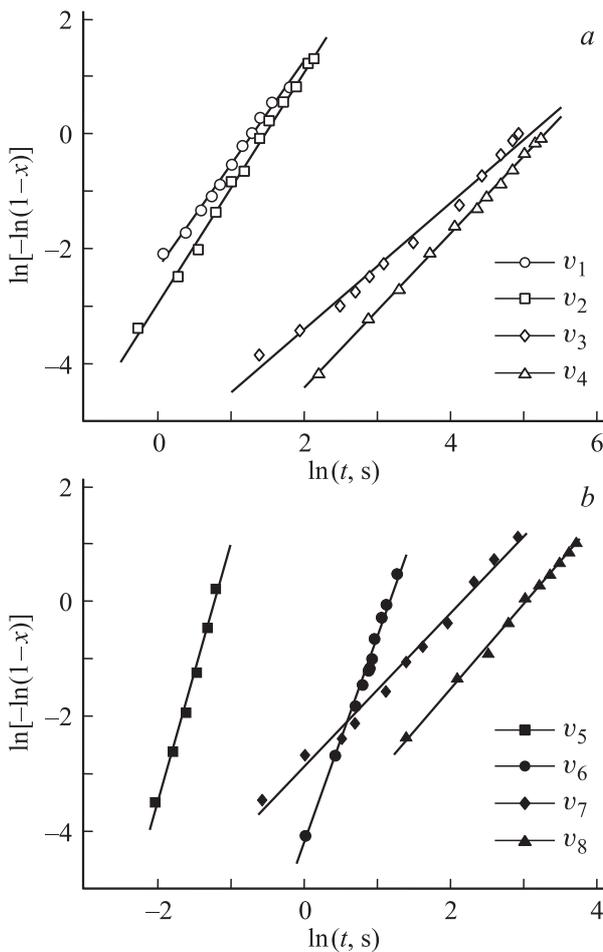


**Рис. 2.** Зависимость среднего диаметра кристаллов  $D$  от времени  $t$  при кристаллизации аморфных пленок  $ZrO_2$ , полученных лазерным (1) и ионно-плазменным (2) испарением.



**Рис. 3.** Зависимость доли кристаллической фазы  $x$  от времени  $t$  при кристаллизации пленок, полученных лазерным (1) и ионно-плазменным (2) испарением.

доли кристаллической фазы  $x$  от времени  $t$ , прошедшего с момента фиксации начала процесса кристаллообразования. Величина  $x$  определялась как отношение суммарной площади, занятой кристаллами, к общей площади микрофотографии. На рис. 3 представлены зависимости  $x(t)$  при кристаллизации пленок, полученных лазерным (данные 1,  $v_1 = 0.120 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) и ионно-плазменным (данные 2,  $v_2 = 0.012 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) испарением. Аналогичные кинетические кривые были построены и для ряда других значений скорости роста кристаллов (табл. 2). По этим данным для каждого значения  $v$  были построены зависимости  $\ln[-\ln(1-x)]$  от  $\ln t$ . Они представлены на рис. 4, *a* для случая лазерного осаждения и на рис. 4, *b* для случая ионно-плазменного осаждения пленок. Прямые линии построены по экспериментальным значениям  $\ln[-\ln(1-x)]$  с использованием метода наименьших квадратов. Для каждой линии коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между  $\ln[-\ln(1-x)]$  и  $\ln t$ , близок к единице. Тот факт, что кинетические кривые кристаллизации аморфной фазы  $ZrO_2$  в координатах  $\ln[-\ln(1-x)] - \ln t$  являются прямыми, указывает на применимость к процес-



**Рис. 4.** Кинетические кривые кристаллизации аморфного  $ZrO_2$ , представленные в виде зависимостей  $\ln[-\ln(1-x)]$  от  $\ln t$  для случаев лазерного (а) и ионно-плазменного (б) осаждения пленок. Скорости роста кристаллов  $v_1=0.120 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_2=0.110 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_3=0.003 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_4=0.002 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_5=0.317 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_6=0.012 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_7=0.007 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v_8=0.002 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

су кристаллизации формулы Джонсона–Мейла–Аврами–Колмогорова (ЖМАК) [6,7]

$$x = 1 - \exp(-nt^k), \tag{2}$$

где  $k$  и  $n$  — кинетические параметры кристаллизации.

Параметры  $k$  и  $n$  определялись по зависимостям, приведенным на рис. 4, а и б. Для этого выражение (2) записывалось в виде

$$\ln[-\ln(1-x)] = k \ln t + \ln n. \tag{3}$$

Согласно (3), коэффициент  $k$  определяется как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а  $\ln n$  — как точка пересечения прямой с осью ординат.

Значения кинетических параметров кристаллизации  $k$  и  $n$  при разных скоростях роста кристаллов в аморфных пленках  $ZrO_2$  приведены в табл. 2. Там же указана плотность центров кристаллизации  $\beta$ , равная числу

микрокристаллов, приходящихся на единицу площади пленки. Согласно данным табл. 2, при ионно-плазменном напылении величина  $\beta$  более чем на порядок превышает значения при лазерном напылении. Кадры видеопленки, снятого для каждого сеанса кристаллизации пленки, в целом свидетельствуют о постоянстве  $\beta$ . Следовательно, интенсивность зарождения кристаллов  $\alpha(t)$  формально можно записать как

$$\alpha(t) = \beta\delta(t), \tag{4}$$

где  $\delta$  — функция Дирака. Поэтому кинетические параметры кристаллизации  $k$  и  $n$  целесообразно трактовать, руководствуясь  $\beta$ -вариантом модели Колмогорова (так называемой  $K$ -модели) [8,9]. В этом случае  $k$  есть размерность модели, а

$$n = c\beta v^k, \tag{5}$$

где  $c$  — константа формы. Согласно [8,9], характерная единица времени  $t_0$  (время, по прошествии которого  $x = 0.632$ ) и характерная единица длины  $D_0$  (размер кристалла к моменту  $t_0$ ) в  $K$ -модели определяются как

$$t_0 = n^{-\frac{1}{k}} = (c\beta v^k)^{-\frac{1}{k}}, \tag{6}$$

$$D_0 = vt_0 = (c\beta)^{-\frac{1}{k}}. \tag{7}$$

Значения  $t_0$  и  $D_0$ , вычисленные согласно (6) и (7) для пленок, осажденных методами ИЛО и ИПО, при разных значениях  $v$  приведены в табл. 2.

#### 4. Заключение

При ионно-плазменном и лазерном осаждении на подложках при комнатной температуре формируются аморфные пленки  $ZrO_2$ . Воздействие электронного луча инициирует их кристаллизацию с образованием микрокристаллов  $ZrO_2$ , имеющих ГЦК-кристаллическую решетку с близкими периодами. Кристаллизация происходит полиморфно (согласно классификации [10]): аморфное вещество переходит в кристаллическое без изменения состава, что характерно для стехиометрических химических соединений.

Во всем исследованном интервале скоростей роста кристаллов  $v$  (от  $0.002$  до  $0.317 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) параметры электронно-лучевой кристаллизации пленок, полученных при лазерном испарении, существенно отличаются от параметров кристаллизации пленок, полученных методом ионно-плазменного осаждения. Согласно данным табл. 2, плотность центров кристаллизации  $\beta \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$  при лазерном испарении. В случае ионно-плазменного осаждения  $\beta$  на порядок выше и составляет  $\sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ . В рамках каждого сеанса кристаллизации пленок с фиксированной скоростью роста плотность центров кристаллизации остается практически неизменной, что соответствует  $\beta$ -варианту модели Колмогорова [8,9].

Размеры кристаллов  $ZrO_2$ , растущих в аморфных пленках, осажденных лазерным и ионно-плазменным напылением, также сильно различаются. В первом случае характерная единица длины процесса кристаллизации  $D_0 \sim 0.48 \mu m$ . Во втором случае  $D_0 \sim 0.06 \mu m$ , что почти на порядок меньше.

Кинетический параметр кристаллизации  $k$  (показатель степени в формуле (2)), зависит от скорости роста кристаллов (табл. 2). Имеет место тенденция к уменьшению  $k$  с уменьшением  $v$  при кристаллизации аморфных пленок, осажденных обоими методами. Если  $k$  трактовать как размерность модели процесса кристаллизации (в теории ЖМАК), то с уменьшением  $v$  от  $0.120$  до  $0.002 \mu m \cdot s^{-1}$  имеет место переход от двумерного ( $k = 1.8-2$ ) к одномерному ( $k = 1.1-1.3$ ) росту кристаллов  $ZrO_2$  в пленках, осажденных с помощью лазерного испарения. В пленках, осажденных методом ионно-плазменного испарения, с уменьшением  $v$  от  $0.317$  до  $0.002 \mu m \cdot s^{-1}$  происходит переход от трехмерного ( $k = 4.5$ ) к одномерному ( $k = 1.3-1.5$ ) росту кристаллов  $ZrO_2$ . В то же время электронно-микроскопические исследования показали, что изменение скорости роста практически не влияет на морфологию кристаллов  $ZrO_2$ .

## Список литературы

- [1] I.P. Studenyak, M. Kranjcec, O.T. Nahusko, O.M. Borets. *Thin Solid Films* **476**, 137 (2005).
- [2] С.М. Жарков, Л.И. Квеглис. *ФТТ* **46**, 938 (2004).
- [3] А.Г. Багмут. Электронная микроскопия пленок, осажденных лазерным испарением. Изд-во НТУ „ХПИ“, Харьков. (2014). 304 с.
- [4] А.Г. Багмут, И.А. Багмут, Н.А. Резник. *ФТТ* **58**, 1221 (2016).
- [5] V.M. Beresnev, S.A. Klimenko, I.N. Toryanik, A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol, P.V. Turbin, S.S. Grankin. *J. Superhard Mater.* **36**, 29 (2014).
- [6] G. Ruitenbergh, A.K. Petford-Long, R.C. Doole. *J. Appl. Phys.* **92**, 3116 (2002).
- [7] Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мадададе, Д.И. Исмаилов. *ФТП* **43**, 1534 (2009).
- [8] А.Н. Колмогоров. *Изв. АН СССР. Сер. мат.* **3**, 355 (1937).
- [9] В.З. Беленький. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. Наука, М. (1980). 84 с.
- [10] U. Köster, U. Herold. *Glassy metals I. Ionic structure, electronic transport and crystallization*. Springer-Verlag, N.Y. (1981). 376 p.