

УДК @@@

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ, РАСТУЩИХ В АМОРФНЫХ ЛАЗЕРНЫХ КОНДЕНСАТАХ Cr₂O₃

© 2003 г. А. Г. Багмут¹, С. Н. Григоров¹, В. Ю. Колосов²,
В. М. Косевич¹, Г. П. Николайчук¹

¹Национальный технический университет “ХПИ”, Харьков, Украина

²Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27.01.2003 г.

Исследованы структурные и морфологические особенности кристаллизации аморфных пленок, полученных лазерным распылением хрома. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние изучали как при радиационном нагреве пленки электронным лучом в колонне микроскопа (методика “in situ”), так и при термическом отжиге на воздухе в печи. В обоих случаях аморфные пленки, состав которых был близок к Cr₂O₃, кристаллизовались полиморфно (без изменения состава). Энергия активации роста кристаллов составляла ~106 кДж/моль. Показано, что при кристаллизации имеет место сложный изгиб кристаллической решетки, носящий характер упругой ротационной дисторсии. Изгиб кристаллической решетки выявляли методом изгибных контуров.

ВВЕДЕНИЕ

Структурное и фазовое состояние пленок, осажденных импульсным лазерным распылением металлической мишени, зависит от многих факторов, среди которых первоопределяющими являются следующие: плотность паро-плазменного потока металла в плоскости подложки J_1 ; плотность потока газовых частиц атмосферы испарительной камеры J_2 ; способность металла к адсорбции газовых примесей и к образованию с ними химических соединений; тип, ориентация и температура подложки T_s . В [1] приведена диаграмма (рис. 1), обобщающая результаты структурных исследований пленок, полученных импульсным лазерным испарением различных металлических мишеней при $T_s = 293$ К. На диаграмме по оси абсцисс отложена величина начальной теплоты адсорбции кислорода Q_0 на металлических пленках, осажденных при 298 К, по оси ординат – безразмерный параметр:

$$\Gamma_U = \int_0^{\tau} J_2(t) dt / \int_0^{\tau_1} J_1(t) dt,$$

где τ и τ_1 – период следования и длительность импульсов конденсации вещества. На диаграмме выделены следующие области: I – кристаллический металл; подобласть I' – частный случай образования ориентированных и эпитаксиальных структур; область II – поликристаллическая структура с аморфной составляющей между зернами металла; III – аморфная конгломератная структура, в которой некристаллические кластеры металла разделены аморфными прослойками, обогащенными кислородом; IV – область, где состав

аморфного конденсата близок к стехиометрическому оксиду; подобласть IV' соответствует кристаллическим оксидам.

Структурообразование и поведение при отжиге пленок, осажденных импульсным лазерным распылением мишеней хрома в условиях, соответствующих области IV диаграммы на рис. 1, в настоящее время практически не изучено. Поэтому цель данной работы состояла в электронно-микроскопическом исследовании структуры и

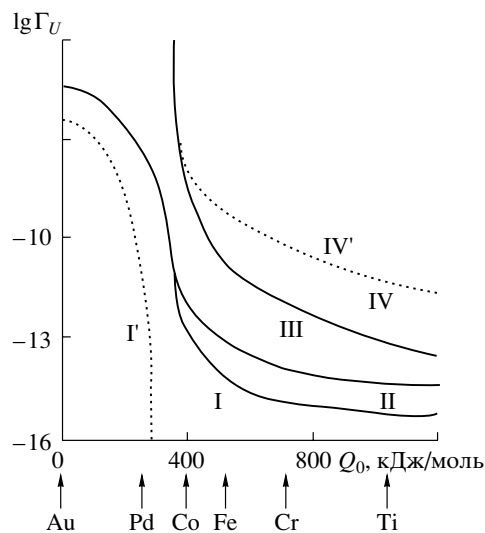


Рис. 1. Диаграмма структурных состояний пленок, осажденных импульсным лазерным распылением металлических мишеней в атмосфере кислорода.

фазовых превращений при отжиге пленок, осажденных импульсным лазерным испарением мишени Cr в вакууме и в атмосфере кислорода.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК

Мишени высокочистого хрома распыляли импульсами наносекундной длительности (ИНД) светового излучения лазера на АИГ: Nd^{3+} в режиме модулированной добротности. Частота следования импульсов $\nu = 12.5\text{--}50$ Гц. Продукты лазерной эрозии конденсировали на подложках KCl при комнатной температуре. Первоначально испарительную камеру откачивали до давления $P \approx 10^{-5}$ Па, после чего с помощью системы напуска СНА-2 вводили кислород до требуемого давления $P(\text{O}_2)$. Распыление мишени Cr проводили в атмосфере кислорода при давлении $\sim 10^{-3}$ Па. Пленки отделяли в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки. Структурные исследования проводили методами просвечивающей электрографии и электронной микроскопии с использованием техники анализа изгибных экстинкционных контуров [2, 3]. По электронно-микроскопическим изображениям определяли характеристики изгиба кристаллической решетки кристаллов, растущих в аморфных пленках. Радиус кривизны R оценивали по формуле [4]:

$$R = W d_{hkl} / \lambda, \quad (1)$$

где W – расстояние между парой изгибных экстинкционных контуров, соответствующих дифракционным векторам \mathbf{g}_{hkl} и $\mathbf{g}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, d_{hkl} – межплоскостное расстояние, λ – длина волны электронов. Каждой паре таких контуров можно сопоставить удельный локальный угол поворота θ_{loc} , который описывает вращение кристаллических плоскостей на единице длины кристалла и выражается в град/мкм. Его определяли согласно соотношению:

$$\theta_{\text{loc}} = \frac{360}{\pi W} \arcsin(\lambda / 2d_{hkl}). \quad (2)$$

Удельный интегральный угол поворота Θ_{int} оценивали как:

$$\Theta_{\text{int}} = \phi / L, \quad (3)$$

где L – расстояние между центрами зонно-осевых картин с осями зон, направленными вдоль $[u_1 v_1 w_1]$ и $[u_2 v_2 w_2]$; ϕ – угол между этими осями зон.

Изучали как свежесаженные пленки, так и пленки после многолетнего естественного старения на воздухе (9–10 лет) на подложке KCl или в свободном состоянии (на предметных электронно-микроскопических сетках).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллизация аморфных пленок Cr_2O_3 при отжиге электронным лучом. Структура и морфология кристаллов. Аморфная структура лазерных конденсатов с составом, близким к стехиометрическому оксиду (Cr_2O_3 , область IV диаграммы на рис. 1), сохранялась при длительной выдержке пленок (более 10 лет) при комнатной температуре как в свободном состоянии, так и на кристаллической подложке. Фазовое превращение из аморфного состояния в кристаллическое осуществляли путем нагрева аморфной пленки электронным лучом непосредственно в колонне электронного микроскопа (методика “in situ”). Установлено, что пленки кристаллизуются полиморфно без изменения состава. В аморфной матрице зарождались кристаллы Cr_2O_3 (гексагональная решетка с параметрами $a_0 = 0.4958$ нм, $c_0 = 1.3593$ нм, $(c_0/a_0) = 2.7416$ [5]), которые за несколько секунд вырастали до размера в 1–5 мкм. Дальнейший их рост происходил по сферолитному типу.

На начальной стадии превращения росли кристаллы трех основных морфологических видов. Их электронно-микроскопические снимки представлены на рис. 2. Расшифровка электронограмм проведена в гексагональной установке решетки Cr_2O_3 . Кристаллы округлой формы (рис. 2а) ориентированы базисной плоскостью (001) параллельно поверхности пленки. Ленточные (рис. 2б) и серповидные (рис. 2в) кристаллы ориентированы так, что вектор обратной решетки $\mathbf{g}_{01\bar{2}}$ в направлении [5 10 $\bar{2}$] был параллелен плоскости пленки. Кристаллографические плоскости, параллельные поверхности пленки, были различными. Во всех случаях на изображениях кристаллов наблюдается большое количество изгибных экстинкционных контуров, что указывает на сложный изгиб их кристаллической решетки. Кристаллы с базисной ориентировкой испытывают куполообразный изгиб. Для кристалла на рис. 2а радиус кривизны кристаллической решетки R , оцененный по формуле (1), равен ~ 1.5 мкм. Для кристаллов размером 1 мкм такой радиус кривизны соответствует стреле прогиба 0.25 мкм. Кристаллы ленточной и серповидной форм обнаруживали более сложную организацию кристаллической решетки. На рис. 2в в пределах кристалла наблюдается несколько зонно-осевых картин из изгибных экстинкционных контуров. Их расположение указывает на то, что изгиб кристаллической решетки соответствует более сложной поверхности, чем сферическая или цилиндрическая.

Методом микродифракции установлено, что для зонно-осевой картины в точке А на рис. 2в ось зоны

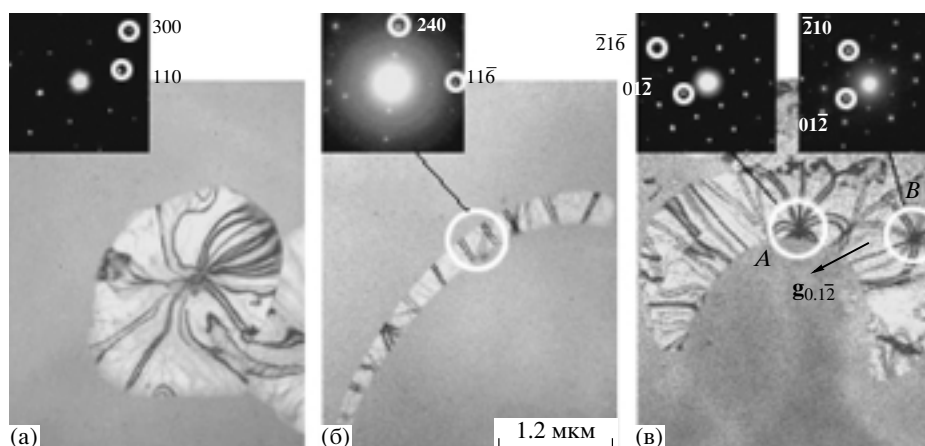


Рис. 2. Кристаллизация аморфных лазерных конденсатов Cr_2O_3 при прогреве пленки электронным лучом в колонне микроскопа: а – кристаллы округлой формы, б и в – игольчатые и серповидные кристаллы. Соответствующие картины микродифракции приведены в верхней части каждой микрофотографии.

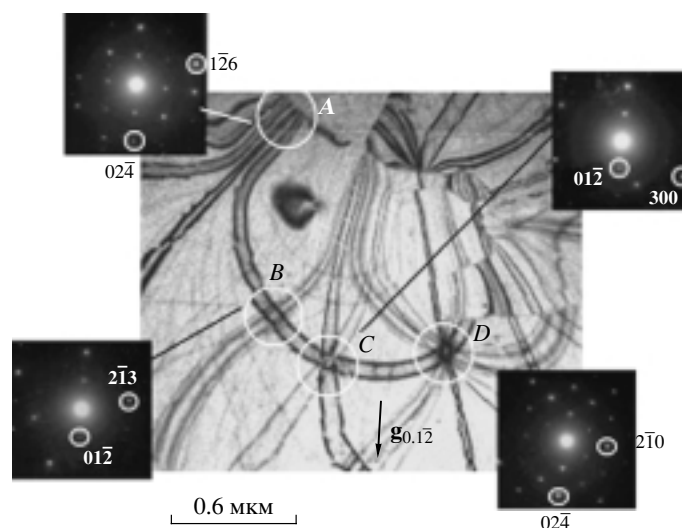


Рис. 3. Изображения изгибных экстинкционных контуров на участке серповидного кристалла Cr_2O_3 на более поздней стадии его роста. Кружками выделены зонно-осевые картины: А – ось зоны $[\bar{2} \ 2 \ 1]$, В – $[\bar{1} \ 4 \ 2]$, С – $[0 \ 2 \ 1]$, D – $[1 \ 2 \ 1]$.

отражающих плоскостей совпадает с кристаллографическим направлением $[\bar{2} \ 2 \ 1]$, а в точке В – с направлением $[1 \ 2 \ 1]$. Угол между этими направлениями составляет 42° . Расстояние L между точками А и В равно 1.2 мкм. Направление вектора $\mathbf{g}_{01\bar{2}}$ в обеих точках одинаково. Следовательно, в данном случае мы имеем дело с закручиванием кристаллической решетки вокруг оси, совпадающей с $\mathbf{g}_{01\bar{2}}$. Согласно (3), удельный интегральный угол поворота $\Theta_{\text{int}} = 35$ град/мкм. Подобное явление, имеющее характер упругой ротационной дисторсии

кристаллической решетки, наблюдали ранее при кристаллизации аморфных пленок Se, Te, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и др. [2, 3]. В [2] показано, что закручивание кристаллической решетки происходит без изменения морфологической формы кристалла: он остается плоским.

На рис. 3 показана более поздняя стадия кристаллизации аморфной пленки. На изображении участка серповидного кристалла также наблюдаются несколько зонно-осевых картин. Для четырех зонно-осевых картин с центрами в точках А, В, С и D приведены картины микродифракции и

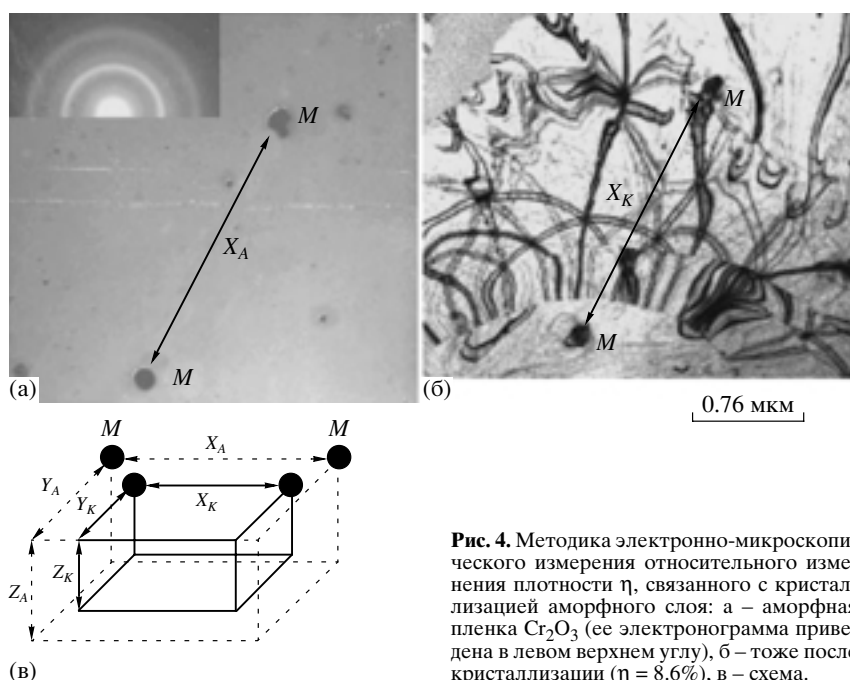


Рис. 4. Методика электронно-микроскопического измерения относительного изменения плотности η , связанного с кристаллизацией аморфного слоя: а – аморфная пленка Cr_2O_3 (ее электронограмма приведена в левом верхнем углу), б – тоже после кристаллизации ($\eta = 8.6\%$), в – схема.

указаны соответствующие им оси зон. Здесь также наблюдается закручивание кристаллической решетки $\Theta_{\text{int}} = 28$ град/мкм.

Объемные изменения. В работе установлено относительное изменение плотности η пленок Cr_2O_3 в аморфном и кристаллическом состояниях. Согласно [6], η определяли как

$$\eta = \frac{\Delta\rho}{\rho_A} = \left(\frac{X_A}{X_K}\right)^3 - 1. \quad (4)$$

В выражении (4) $\Delta\rho = \rho_K - \rho_A$, где ρ_A и ρ_K – плотность вещества в аморфном и кристаллическом состояниях, X_A и X_K – расстояния между фиксированным метками M на одном и том же участке пленки на фотоснимках до и после кристаллизации (рис. 4). В качестве меток использовали затвердевшие микрокапли расплава, наблюдающиеся при лазерном испарении мишени (“брызговой

эффект”) и тесно связанные с пленкой. Высокая точность и локальность метода предопределяли значительный разброс измеренных значений η по площади образца, что является следствием микронеоднородности и гетерогенности аморфного состояния, а также анизотропии образовавшихся кристаллов.

В табл. 1 приведены результаты измерений и статистической обработки, проведенные на 10 парах снимков для лазерных конденсатов Cr_2O_3 . Как следует из таблицы, во всех случаях плотность вещества при кристаллизации возрастает (т.е. происходит уменьшение свободного объема). С надежностью 0.95 значение η заключено в доверительном интервале $7.2-1.4 < \eta < 7.2 + 1.4$ (%).

Кристаллизация аморфных пленок Cr_2O_3 при отжиге в печи. Исследован рост кристаллов Cr_2O_3 в процессе изотермического отжига аморфных

Таблица 1. Относительное изменение плотности при кристаллизации аморфных пленок Cr_2O_3

$\eta_i, \%$										n	$\langle \eta \rangle, \%$	S	γ	t_χ	$\Delta\eta, \%$
8.2	5.5	10.3	5.2	6.7	9.8	7.4	4.8	5.4	8.9	10	7.2	2.01	0.95	2.26	1.4

Примечание: n – объем выборки; $\langle \eta \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i$ – (выборочное среднее); γ – доверительная вероятность; t_χ – табличный коэффициент;

$S = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n \eta_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \eta_i \right)^2 \right) / (n-1)}$ – исправленное среднее квадратичное отклонение; $\Delta\eta = t_\chi S / \sqrt{n}$ – точность оценки.

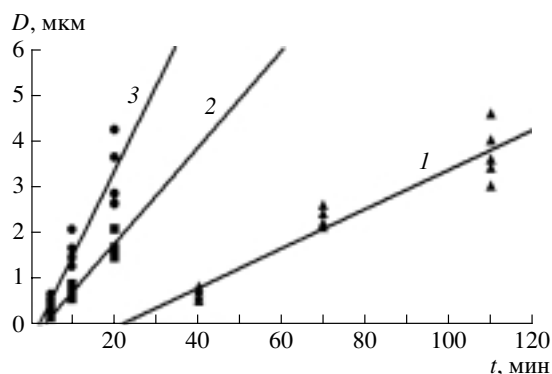


Рис. 5. Зависимость среднего размера кристаллов D от времени t и температуры отжига T : 1 – отжиг при 350, 2 – при 375, 3 – при 400°C.

пленок в воздушной атмосфере. Пленки на предметных электронно-микроскопических сетках отжигали в керамической муфельной печи СШОЛ-1.1.6/11-М1 с автоматической регулировкой температуры. Зависимость среднего размера кристаллов D от времени t и температуры отжига T представлена на рис. 5. Были определены скорости роста кристаллов V и времена индукционного периода τ_c , значения которых сведены в таблицу 2. Графическое построение результатов эксперимента в координатах $\ln V - T^{-1}$ показало, что температурная зависимость скорости роста кристаллов удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса:

$$V = V_0 \exp(-E_p/R_p T). \quad (5)$$

В выражении (5) V_0 – предэкспоненциальный множитель, R_p – газовая постоянная, E_p – энергия активации роста кристаллов, равная 106 кДж/моль.

Один из видов зародышей кристаллической фазы, возникающих при термическом отжиге аморфного оксида, показан на рис. 6. Длинная ось кристалла параллельна направлению $[120] \text{Cr}_2\text{O}_3$, кристалл изогнут. Согласно (2), удельный локальный угол поворота кристаллических плоскостей (030) вокруг направления $[001]$ составляет $\theta_{\text{loc}} = 49.4$ град/мкм.

На рис. 7. представлены серповидный кристалл А, ориентированный плоскостью (001) параллельно подложке, и кольцеобразный кристалл БВГД, который вырос из такого же зародыша, как и кристалл типа А. Определены оси зон отражающих плоскостей для участков Б, В, Г и Д кольцеобразного кристалла. Участку Б соответствует ось зоны $[0\ 0\ 1]$. Затем решетка кристалла начинает закручиваться. На микродифракционной картине от участка В наблюдаются два мотива рефлексов, которые соответствуют осям зон $[0\ 0\ 1]$ и $[1\ 2\ 2]$. Угол между этими направлениями $\varphi = 17.5^\circ$. Расстояние L между участками Б и В равно 0.77 мкм. Согласно (3), интегральный угол поворота решетки $\Theta_{\text{int}} = 22.7$ град/мкм. Локальный изгиб, определенный по расстоянию W между экстинкционными контурами $\theta_{\text{loc}} = 28.5$ град/мкм. На микроэлектронограмме от участка Г также присутствуют два мотива рефлексов, соответствующих осям зон $[\bar{2}\ \bar{2}\ 1]$ и $[\bar{4}\ \bar{4}\ 3]$, угол между которыми $\varphi = 10^\circ$. От В к Г интегральный угол поворота $\Theta_{\text{int}} = 35$ град/мкм. На участке Д ось зоны $[\bar{1}\ \bar{2}\ 1]$. От участка Г к участку Д интегральный поворот $\Theta_{\text{int}} = 25.6$ град/мкм. На участке Д локальный по-

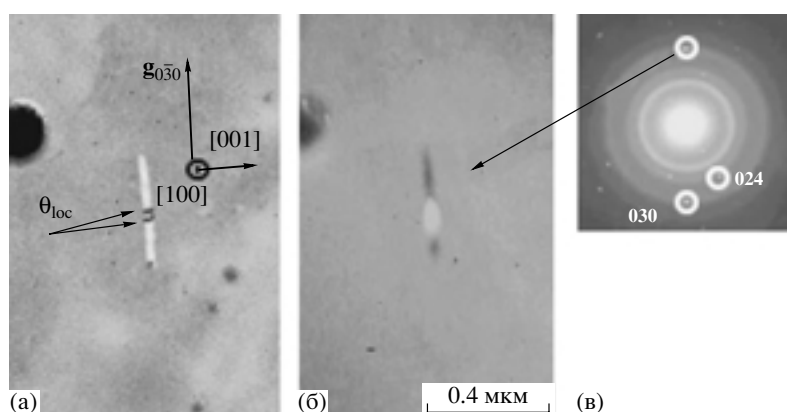


Рис. 6. Зародыш кристаллической фазы в аморфном слое Cr_2O_3 : а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в свете отражения $0\ \bar{3}\ 0$; в – картина микродифракции (ось зоны отражающих плоскостей $[100]$). Длинная ось кристалла ориентирована параллельно направлению $[010] \text{Cr}_2\text{O}_3$. Удельный локальный угол поворота кристаллических плоскостей (030) вокруг направления $[001]$ составляет $\theta_{\text{loc}} = 49.4$ град/мкм.

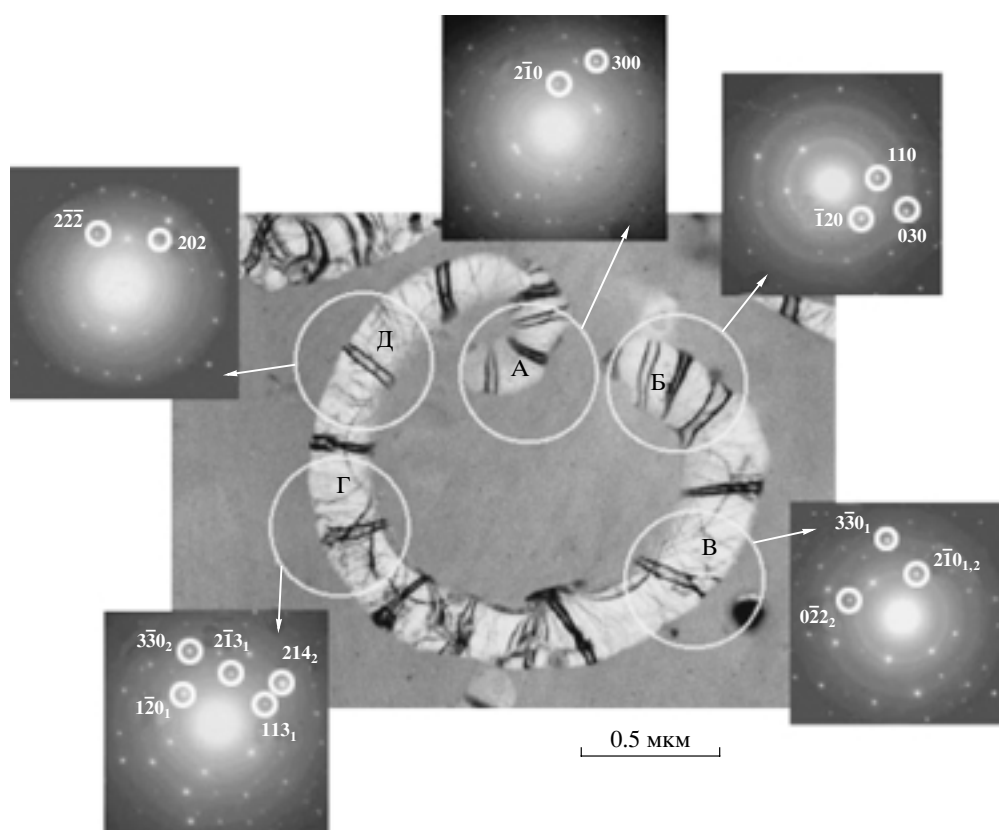


Рис. 7. Кристаллизация аморфной пленки Cr_2O_3 : отжиг на воздухе при 400°C длительностью 20 мин: А – кристаллический зародыш, ориентированный плоскостью (001) Cr_2O_3 параллельно плоскости пленки; БВГД – кольцообразный кристалл со сложным трансротационным изгибом кристаллических плоскостей. Выделенным участкам кристалла соответствуют следующие оси зон: Б – $[0\ 0\ 1]$; В – $[0\ 0\ 1]_1$ и $[1\ 2\ 2]_2$; Г – $[\bar{2}\ \bar{2}\ 1]_1$ и $[\bar{4}\ \bar{4}\ 3]_2$; Д – $[\bar{1}\ \bar{2}\ 1]$.

ворот $\theta_{\text{loc}} = 29.6$ град/мкм. Установленные оси зон лежат на образующих сложной конической поверхности, осью которой является направление $[0\ 0\ 1]$. Это выявляет сложный трансротационный изгиб кристаллических плоскостей, свойственный сферолитам, образующимся при кристаллизации аморфных фаз [2].

Таблица 2. Значения скоростей роста кристаллов V и времен индукционных периодов τ_c при различных температурах отжига T аморфных пленок Cr_2O_3

$T, ^\circ\text{C}$	$V, \text{мкм/мин}$	$\tau_c, \text{мин}$
350	0.043	24
375	0.106	4
400	0.188	2.5

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что при отжиге аморфных кислородсодержащих пленок хрома, состав которых был близок к оксиду Cr_2O_3 , происходит их полиморфная кристаллизация. Относительное увеличение плотности при кристаллизации аморфного Cr_2O_3 составляет в среднем 7.2 %. Энергия активации роста кристаллов Cr_2O_3 равна 106 кДж/моль.

При разрастании кристаллических зародышей Cr_2O_3 имеет место сложное трансротационное искажение кристаллической решетки. Это явление свойственно сферолитам, образующимся при кристаллизации аморфных пленок. Определены интегральный и локальный изгибы кристаллических решеток кристаллов Cr_2O_3 различной конфигурации.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 00-100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagmut A.G.* // Functional Materials. 1999. V. 6. P. 357.
2. *Kolosov V.Yu., Tholen A.R.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1829.
3. *Kolosov V.Yu., Tholen A.R.* // Proc. ICSEM-15. 2002. V. 1. P. 957.
4. *Rozhanskii V.N., Berezhkova G.V.* // Phys. Status Solidi. 1964. V. 6. P. 185.
5. International Centre for Diffraction Data – JCPDC. 1996. Card № 06-0504.
6. *Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 1999. Т. 2. С. 85.

Structure and Morphology of Crystals, Grown in Amorphous Laser Condensates of Cr_2O_3

A. G. Bagmut, S. N. Grigorov, V. Yu. Kolosov, V. M. Kosevich, G. P. Nikolaychuk

The structural and morphological features of crystallization of amorphous obtained by laser sputtering of chromium targets in oxygen atmosphere are investigated. Phase transition of amorphous film to a crystalline state was studied at heating film by an electron beam in electron microscope (in situ technique), and at thermal annealing in air. In both cases the amorphous films, which composition was close to Cr_2O_3 , were crystallized in polymorphous way (without change of its composition). The activation energy spherulite crystal of growth was ~ 106 kJ/mol. The crystal lattice complex bend having character of elastic rotational distortion, is revealed by method of bend contours.