УДК 539.548

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВОЙ, ОСТРОВКОВОЙ И ДЕНДРИТНОЙ ПОЛИМОРФНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК

© 2013 г. А. Г. Багмут

Харьковский политехнический институт (Национальный технический университет), Харьков, Украина

Поступила в редакцию 26.02.2013 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии исследованы структурно-морфологические особенности кристаллизации тонких аморфных пленок, происходящей без изменения состава. Продemonстрирована целесообразность классификации по ряду структурно-морфологических признаков и выделения трех типов полиморфной кристаллизации: слоевой, островковой и дендритной. Показано, что в случае слоевой полиморфной кристаллизации продвижение линии кристаллизации в область аморфной фазы можно рассматривать по аналогии с продвижением фронта световой волны по принципу Гюйгенса.

DOI: 10.7868/S0207352813090059

ВВЕДЕНИЕ

Аморфное состояние вещества по своей природе метастабильно, поэтому аморфные пленки самопроизвольно или под влиянием физических воздействий могут кристаллизоваться, т.е. переходить в более устойчивое кристаллическое состояние. Переход из аморфного в кристаллическое состояние не имеет фиксированной температуры превращения (в отличие от температуры плавления или кипения) и может с различными скоростями осуществляться в широком интервале температур. Кристаллизация аморфных пленок металлических сплавов определяется характером зависимости свободной энергии различных фаз от концентрации химических элементов. Согласно [1], она может происходить по одной из следующих схем: 1) полиморфная кристаллизация (когда аморфное вещество переходит в кристаллическое без изменения состава), характерная как для чистых элементов, так и для химических соединений стехиометрического 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.

В [2] предложено подразделять фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние на кристаллизацию, управляемую ростом (образование монокристаллических областей), и на кристаллизацию, управляемую зарождением кристаллов (образование поликристаллических областей). В [3] рассмотрена возможность классификации реакций кристаллизации аморфных пленок по

структурно-морфологическим признакам, выявляемым методами просвечивающей электронной микроскопии. Выделены следующие типы реакций кристаллизации аморфных пленок:

1. Слойная полиморфная кристаллизация (СПК), являющаяся аналогом слоевого роста пленки на подложке из паровой фазы (рост по механизму Франка и ван дер Мерве [4]).

2. Островковая полиморфная кристаллизация (ОПК), являющаяся аналогом островкового роста пленки на подложке из паровой фазы (рост по механизму Фольмера и Вебера).

3. Дендритная полиморфная кристаллизация (ДПК), характерным признаком которой является наличие дендритных ветвей первого и более высоких порядков.

4. Жидкофазная кристаллизация (ЖФК), структурно-морфологическим признаком которой является наличие концентрических швов, связанных с периодическим торможением фронта кристаллизации, и присутствие в кристаллических зернах сферических пузырьков и пор.

Реакции кристаллизации первых трех типов происходят без изменения химического состава, соответствующего аморфной пленке. В случае жидкофазной кристаллизации имеет место расслоение среды на кристаллическую и газовую фазы.

Цель данной работы состояла в электронно-микроскопическом исследовании слоевой, островковой и дендритной полиморфной кристаллизации аморфных пленок различных веществ, полученных лазерным или термическим испарением.

Рис. 1. Слойная полиморфная кристаллизация аморфных пленок: а – кристаллизация HfO_2 при отжиге пленки в муфельной печи на воздухе; б – схема “когерентной” кристаллизации, выполненная по аналогии с оптическим принципом Гюйгенса; в, г – кристаллизация аморфной пленки Cr_2O_3 под воздействием электронного пучка в вакууме: огибание препятствий (отверстий h и h') движущейся линией кристаллизации $g-g'$; af – аморфная фаза; cf – кристаллическая фаза. Стрелки указывают направление движения участков линии кристаллизации. В левом верхнем углу микрофотографий (а) и (г) приведены картины микродифракции (контраст инвертирован).

МЕТОДИКА

Пленки осаждали на подложки КСІ при температуре 20°C термическим или импульсным лазерным испарением металлических и полупроводниковых мишеней в вакууме или в атмосфере кислорода. Исследовали сплошные пленки толщиной d от 20 до 100 нм, размещенные на медных сетках для электронно-микроскопических исследований. Толщину пленок определяли по числу импульсов лазерного излучения, воздействовавших на распыляемую мишень. Дополнительный локальный контроль толщины проводили после кристаллизации пленки по расстоянию между интерференционными изображениями экстинкционных контуров в темном поле [5].

Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии. Использовали электронные микроскопы ПЭМ-100-01 и ЭМВ-100 ЛМ производства ОАО “SELMI” (г. Сумы, Украина). Фазовые превращения инициировали локальным радиационным воздействием электронного луча

на аморфную пленку или посредством интегрального термического нагрева всей пленки в специализированной приставке ПРОН-1 в колонне электронного микроскопа ЭМВ-100 ЛМ. Во втором случае температуру образца определяли по измеренной мощности электрического тока, подводимого к печи сопротивления приставки для нагрева. При обоих способах физического воздействия на вещество характерные структурно-морфологические признаки кристаллизации были практически одинаковы. Кристаллизацию оксидных аморфных пленок в отдельных случаях инициировали нагревом на воздухе в муфельной печи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Слойная полиморфная кристаллизация. Электронно-микроскопическое изображение кристалла HfO_2 моноклинной модификации, растущего в аморфной пленке того же состава, приведено на рис. 1а. Аморфная пленка HfO_2 получена лазерным распылением мишени Hf в атмосфере кисло-

рода при давлении $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ мм рт. ст. Частичная кристаллизация инициирована последующим отжигом пленки на воздухе в свободном состоянии в муфельной печи при температуре $T_0 = 500^\circ\text{C}$ в течение $t = 20$ мин. Образование кристалла, приведенного на рис. 1а, следует рассматривать как проявление слоевой полиморфной кристаллизации. В соответствии с [3], структурно-морфологическими признаками СПК являются образование и латеральный рост тонкого кристалла на свободной поверхности. Размер кристалла в радиальном направлении R значительно превышает толщину пленки d . Для данного образца $R \approx 0.8$ мкм, $d \approx 30$ нм. Скорость v_τ движения фронта кристаллизации в тангенциальном направлении значительно превышает скорость v_n его движения по нормали к поверхности пленки. Кристаллический слой как бы “растекается” по поверхности образца.

Движению фронта кристаллизации можно сопоставить перемещение со скоростью v_τ линии, отвечающей контакту аморфной фазы, кристаллической фазы и воздуха (или вакуума): это линия $g-g'$ на рис. 1а, б. По мере роста кристалла линия $g-g'$ (линия кристаллизации) перемещается аналогично тому, как, в соответствии с принципом Гюйгенса [6], перемещается фронт световой волны. Каждая точка линии кристаллизации является источником “плоских” вторичных центров кристаллизации. Эти вторичные центры расширяются только вперед, т.е. в направлениях, составляющих острые углы с внешней нормалью к линии кристаллизации. Они имеют одинаковую ориентировку, совпадающую с ориентировкой первичного кристалла (т.е. “когерентны” между собой). Срастая (“интерферируя”), за время Δt они обеспечивают перемещение каждой точки линии кристаллизации на величину $v_\tau \Delta t$. Новое положение линии кристаллизации (пунктирная линия на рис. 1б) соответствует огибающей вторичных центров кристаллизации.

Аналогом механизма СПК для случая роста пленки на подложке из паровой фазы является слоевой рост по механизму Франка и ван дер Мерве. В соответствии с [4], энергетическим критерием механизма СПК может служить соотношение

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

Здесь 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”).

Пример СПК в результате локального воздействия электронного луча на аморфную пленку Cr_2O_3 , полученную лазерным распылением Cr в атмосфере кислорода, приведен на рис. 1в, г. Толщина пленки $t \approx 22$ нм. В области воздействия электронного луча на поверхности аморфной пленки зарождается и растет со скоростью $v_\tau \approx 1.2$ мкм $\cdot$ с $^{-1}$ единственный плоский кристалл Cr_2O_3 . Такая же скорость роста и аналогичный механизм СПК имеют место при отжиге аморфной пленки в вакууме при температуре $T_0 = 930$ К.

Принцип Гюйгенса объясняет проникновение света в область геометрической тени, создаваемой препятствием, находящимся на пути распространения световой волны. По аналогии с принципом Гюйгенса можно объяснить явление огибания линией кристаллизации препятствия в виде отверстия h (и h') в аморфной пленке (рис. 1б—г). Построив огибающую вторичных центров кристаллизации, можно обнаружить проникновение линии кристаллизации в аморфную область, находящуюся за отверстием, т.е. огибание края отверстия. Экспериментальным подтверждением сказанному служат микрофотографии огибания линией кристаллизации отверстий h и h' в аморфной пленке Cr_2O_3 и последующее продвижение монокристаллического слоя за этими отверстиями (рис. 1в, г).

Как правило, плотность кристаллической фазы выше плотности аморфной фазы. Поэтому в процессе роста монокристалл испытывает действие растягивающих напряжений и закономерным образом искажается. По мере роста, вследствие действия растягивающих напряжений, кристалл искривляется, и на его изображении появляются изгибные экстинкционные контуры. В дальнейшем он разбивается на ленточные блоки и превращается в сферолит [7]. На рис. 2а приведен случай слоевой полиморфной кристаллизации сульфида сурьмы Sb_2S_3 . Граница между блоками 1 и 2 выявляется по смещению контрастных полос — изгибных контуров экстинкции. Между собой ленточные блоки разделены малоугловыми дислокационными границами. Дислокации формируются на линии кристаллизации и вводятся в кристалл по мере его роста. Подобная малоугловая дислокационная граница наклона, разделяющая ленточные блоки 1 и 2 в Sb_2S_3 , показана на рис. 2б. Снимок сделан при прямом разрешении кристаллических плоскостей (010), для которых межплоскостное расстояние $d = 1.13$ нм. Частичные дислокации имеют вектор Бюргерса $\mathbf{b} = 1/2 [010]$ и связаны между собой дефектами упаковки.

Островковая полиморфная кристаллизация. Рисунок 3 иллюстрирует результат электронно-микроскопического исследования кристаллизации аморфной пленки, полученной лазерным распылением Ni в вакууме. Ее кристаллизация

Рис. 2. Кристаллизация аморфной пленки Sb_2S_3 : а – изображение границы, разделяющей ленточные блоки 1 и 2 при СПК; б – дислокационная структура границы при прямом разрешении кристаллических плоскостей Sb_2S_3 ; в – изменение механизма кристаллизации СПК $\rightarrow$ ОПК под влиянием микрочастиц Au на поверхности пленки.

Рис. 3. Островковая полиморфная кристаллизация при термическом нагреве аморфной пленки Ni в вакууме: а – картина микродифракции; б – электронно-микроскопическое изображение микрокристаллов и аморфной матрицы Ni; в – гистограмма частот измеренных значений диаметров микрокристаллов Ni. Пунктирная линия – нормальная кривая, построенная по результатам статистической обработки приведенной микрофотографии.

инициирована постконденсационным отжигом в вакууме пленки на подложке при $T_0 = 440^\circ\text{C}$ в течение $t = 190$ мин. Картина микродифракции, приведенная на рис. 3а, свидетельствует о том, что пленка является двухфазной: присутствуют аморфная фаза (диффузное гало на электронограмме) и мелкодисперсные кристаллы Ni с ГЦК-структурой (размытые кольца). Ранее образование аморфных лазерных конденсатов никеля и особенности их кристаллизации были исследованы в [8].

Результаты статистической обработки микрофотографии, отражающей начало кристаллизации аморфной пленки никеля (рис. 3б), иллюстрирует гистограмма частот на рис. 3в. По оси абсцисс гистограммы отложены значения диаметров D микрочастиц Ni, а по оси ординат – значения относительных частот W , определяемых как

$$W_i = \frac{n_i}{n}, \quad (2)$$

где n_i – число наблюдений значения D_i ; n – объем выборки. Средний диаметр микрочастиц $\langle D \rangle =$

$= 14.0$ нм, а стандартное отклонение $\sigma = 4.5$ нм. Пунктирной линии на рис. 3в соответствует “нормальная” кривая, построенная по приведенным значениям $\langle D \rangle$ и σ . Положительная асимметрия распределения размеров микрочастиц $a_s = 0.31$ отражает тот факт, что его “длинная часть” расположена справа от математического ожидания.

Высокая плотность центров кристаллизации $\rho_c \approx 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 3б), приводящая к формированию мелкодисперсной поликристаллической структуры, в соответствии с [3], позволяет этот случай рассматривать как проявление островковой полиморфной кристаллизации.

При ОПК кристаллическая фаза образуется в приповерхностном слое и, как в случае СПК, соответствует составу аморфной фазы. Однако вследствие высокой скорости образования разориентированных (некогерентных) центров кристаллизации и примерного равенства скоростей ($v_\tau \approx v_n$) на заключительной стадии процесса формируется мелкодисперсный поликристаллический

Рис. 4. Кристаллизация лазерных конденсатов Re под воздействием электронного пучка в вакууме: а, б — электронно-микроскопические изображения пленки Re до и после кристаллизации по механизму ОПК; в — кристаллизация поверхностного оксидного слоя ReO_3 по механизму СПК.

слой (“некогерентная” кристаллизация аморфной пленки). Аналогом механизма ОПК в случае роста пленки на подложке из паровой фазы является островковый рост по механизму Фольмера–Вебера [4]. Энергетическим критерием механизма ОПК может служить соотношение

$$\sigma_a < \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d. \quad (3)$$

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

Пример ОПК под воздействием электронного пучка на аморфную пленку, полученную лазерным распылением Re в вакууме, приведен на рис. 4а, б. В результате островковой кристаллизации аморфного слоя (рис. 4а) формируется слой поликристаллического Re с ГПУ-структурой. Относительное изменение плотности рения γ в результате фазового перехода из аморфного состояния с плотностью ρ_{af} в кристаллическое состояние с плотностью ρ_{cf} определяли *in situ* непосредственно в колонне электронного микроскопа согласно [8]. Использовали соотношение

$$\gamma = \frac{\rho_{cf} - \rho_{af}}{\rho_{af}} = \left(\frac{L_{af}}{L_{cf}} \right)^3 - 1. \quad (4)$$

Здесь L_{af} и L_{cf} — расстояние между метками в пленке Re в исходном (аморфном) и конечном (кристаллическом) состояниях соответственно (рис. 4а, б). В качестве меток использовали жестко закрепленные в пленке микрокапли Re (так называемый “брызговой” эффект). Установлено, что кристаллизация пленки Re сопровождается относительным изменением плотности $\gamma = 25.9 \pm 7.7\%$ (с уровнем надежности 95%).

Изменение химического состава аморфной пленки может кардинально изменить характер ее кристаллизации. Например, естественное

старение на воздухе пленки аморфного Re на подложке KCl в течение 95 суток приводит к насыщению пленки кислородом и к образованию оксидного слоя. Окисление не захватывает всю пленку по толщине. Аморфный оксид формируется на той стороне пленки, которая контактирует с воздушной средой. Электронно-микроскопическое изображение оксидного слоя на поверхности пленки аморфного рения приведено на рис. 4в. Оксидный слой имеет аморфную структуру и содержит поры диаметром $D \approx 50$ нм. Кристаллизация оксидного слоя, в отличие от кристаллизации аморфного Re, происходит когерентно по механизму СПК. Анализ электронограммы, приведенной в левом верхнем углу рис. 4в, свидетельствует об образовании гексагональной модификации оксида рения — ReO_3 . Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data — JCPDC: $a = 1.0721$ нм, $c = 0.9735$ нм (файл 40-1155). Ось зоны кристаллических плоскостей ReO_3 на рис. 4в ориентирована по направлению $[\bar{9}62]$.

Присутствие активного вещества на поверхности аморфного слоя также может изменить механизм кристаллизации. Например, при кристаллизации аморфных пленок Sb_2S_3 отчетливо проявляется слоевой механизм (рис. 2а). Нанесение на поверхность аморфного Sb_2S_3 островков Au тормозит перемещение линии кристаллизации, поскольку теперь вместе с ней вынуждены перемещаться и частицы золота (рис. 2в). Происходит замена механизма СПК на механизм ОПК, что сопровождается формированием мелкодисперсной поликристаллической структуры Sb_2S_3 .

Дендритная полиморфная кристаллизация. На рис. 5а приведено электронно-микроскопическое изображение участка аморфной пленки, закристаллизованного в результате воздействия электронного пучка в колонне микроскопа.

Рис. 5. Дендритная полиморфная кристаллизация пленок под воздействием электронного пучка в вакууме: а — кристаллизация пленки, осажденной лазерным распылением V в атмосфере кислорода; б — кристаллические зародыши в аморфной матрице HfO_2 ; в, г, д — структура ветвей первого порядка дендритного кристалла HfO_2 .

Аморфная пленка была получена лазерным распылением мишени V в атмосфере кислорода при давлении $P(\text{O}_2) = 0.1$ мм рт. ст. Продукты лазерной эрозии осаждали на подложки KCl при комнатной температуре. Характерным структурно-морфологическим признаком дендритной полиморфной кристаллизации является формирование ветвей первого и более высоких порядков [3]. Анализ кристаллического образования на рис. 5а однозначно позволяет выявить в пленке признаки механизма ДПК: на радиально расходящихся дендритных ветвях первого порядка содержатся ветви второго и более высоких порядков (указаны стрелками 1 и 2). Как уже было отмечено, характер кристаллизации аморфной фазы может изменяться в зависимости от содержания кислорода в пленке. В случае лазерного распыления V при $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ мм рт. ст. кристаллизация аморфной пленки V_2O_3 происходит по механизму СПК [3].

Механизм дендритной кристаллизации аморфных пленок HfO_2 наблюдали, когда фазовый переход инициировался электронным пучком в колонне микроскопа (рис. 5б–д). В этом случае морфология растущих кристаллов была отличной от той, которая имела место при СПК, инициированной отжигом пленки на воздухе (рис. 1а). В случае ден-

дритной полиморфной кристаллизации в приповерхностном слое аморфной пленки образуются дендритные кристаллы, состав которых соответствует составу аморфной фазы. Характерным морфологическим признаком является наличие ветвей первого и второго порядков. Развитие ДПК может происходить двумя путями [3, 9]. В первом случае в аморфной матрице образуется монокристаллический зародыш (cf_1 на рис. 5б) одной из полиморфных модификаций данного вещества. По мере роста, в результате действия размерного фактора, зародыш расщепляется на блоки с иным типом кристаллической решетки, которые являются центрами роста дендритных ветвей первого и более высоких порядков. В дальнейшем доминирующее разрастание дендритных ветвей первого порядка можно рассматривать как проявление слоевой полиморфной кристаллизации. Во втором случае ДПК протекает без изменения типа кристаллической решетки растущего зародыша. Так, кристаллический зародыш cf_2 на рис. 5б с моноклинной кристаллической решеткой изначально имеет дендритоподобную морфологию. Цифрами 1 и 2 на рис. 5б отмечены дендритные ветви первого и второго порядка соответственно.

На рис. 5г, д представлены результаты электронографического анализа двух соприкасающихся дендритных ветвей первого порядка, обозначен-

ных как α и β . Картина микродифракции от левой дендритной ветви α представлена на рис. 5в. Расшифровка электронограммы показала, что эта область соответствует моноклинной модификации HfO_2 . Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data – JCPDC: $a = 0.51157$ нм, $b = 0.51819$ нм, $c = 0.52851$ нм, $\beta = 99.259^\circ$ (файл 43-1017). Ось зоны кристаллических плоскостей HfO_2 ветви α ориентирована по направлению $[\bar{1}1\bar{1}]$. Картина микродифракции от правой дендритной ветви β представлена на рис. 5д. Расшифровка электронограммы показала, что эта область также соответствует моноклинной модификации HfO_2 . Она незначительно разориентирована относительно α ветви, о чем свидетельствует ослабление отражений $2\bar{3}\bar{5}$ и 121.

При термическом отжиге пленок в вакууме с использованием специализированной приставки для нагрева интенсивная кристаллизация HfO_2 протекает при $T_0 = 830$ К также по механизму ДПК.

Предложенная классификация реакций по структурно-морфологическим признакам охватывает широкий круг фазовых превращений из аморфного в кристаллическое состояние, протекающих без изменения химического состава тонких пленок (т.е. полиморфно). Слойная полиморфная кристаллизация, с одной стороны, во многом подобна слоевому росту пленки на подложке из паровой фазы, т.е. росту по механизму Франка и ван дер Мерве, когда выполняется соотношение (1). Отличительными структурно-морфологическими признаками СПК являются поверхностное зарождение плоских кристаллов и последующий их рост преимущественно параллельно поверхности пленки. В результате фазового превращения формируется кристаллический слой, в котором размеры плоских зерен в тангенциальном направлении на порядки превышают толщину пленки.

С другой стороны, следует отметить некоторую аналогию между распространением фронта (“линии”) кристаллизации и фронта перемещения световой волны в соответствии с принципом Гюйгенса. Огибание препятствия линией кристаллизации (рис. 1в, г) и последующее формирование монокристаллического слоя за препятствием в той же ориентации, что и до препятствия, свидетельствуют в пользу приведенной аналогии. Монокристаллическость слоя обеспечивается одинаковой ориентировкой (“когерентностью”) вторичных центров кристаллизации. В силу отмеченной аналогии к кристаллизации тонких пленок по механизму СПК применим термин “когерентная” кристаллизация.

В том случае, когда вторичные центры кристаллизации между собой разориентированы (“некогерентны”), реализуется островковая полиморфная

кристаллизация, являющаяся аналогом островкового роста пленки на подложке из паровой фазы по механизму Фольмера–Вебера, когда выполняется соотношение (2). Для ОПК применим термин “некогерентная” кристаллизация. В этом случае в результате фазового превращения формируется мелкодисперсная поликристаллическая пленка (рис. 4б).

В таблице приведены данные о структуре и характере кристаллизации некоторых аморфных пленок, полученных и закристаллизованных разными методами. Из них следует, что механизм СПК в значительной степени присущ чистым полупроводникам (Se, Sb, Te и другим), и их соединениям (Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 и другим) и оксидам (Cr_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , ReO_3 , Nb_2O_5 и другим). ОПК характерна для аморфных металлов (Ni, Re и других) и их оксидов (Al_2O_3 и других).

Одной из причин разного характера кристаллизации может служить различие в силах связи между атомами элементов. Вещества, образующие ковалентные связи, в конденсированном состоянии легко образуют аморфные и стеклообразные фазы. Ковалентная связь является направленной и насыщаемой. Насыщаемость выражается в том, что каждый атом способен образовывать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей. Она образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака, соответствующего валентным электронам. Поэтому на фронте кристаллизации частица ориентируется так, что образуется наибольшее число связей с соседями с соблюдением требуемых величин валентных углов. Это обеспечивает одинаковую ориентировку (т.е. “когерентность”) вторичных центров кристаллизации и реализуется механизм СПК.

Слойная полиморфная кристаллизация характерна для веществ с цепочечной и ленточной структурой, где анизотропия химических связей резко выражена. Например, кристаллы селена состоят из спиральных цепей (Se_∞), параллельных оси c . Внутри цепей связь между атомами является ковалентной, а между цепями частично металлической и молекулярной (типа Ван-дер-Ваальса). В структуре тригонального Se винтовые цепи связаны в кристаллическую решетку тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0.4368$ нм и $c = 0.4958$ нм. Валентный угол $\theta = 103.1^\circ$ [10]. У теллура спиральные цепи образуют тригональную кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки $a = 0.4445$ нм и $c = 0.5926$ нм. [10]. А сульфид сурьмы Sb_2S_3 имеет орторомбическую решетку с периодами $a = 1.123$, $b = 1.131$ и $c = 0.384$ нм. Структура Sb_2S_3 построена из двойных лент атомов сурьмы и серы, вытянутых вдоль оси c .

В случае аморфных металлов на фронте кристаллизации не возникает какой-либо преимуще-

Полиморфная кристаллизация тонких аморфных пленок

Тип	Вещество	Решетка	Метод получения	Инициация кристаллизации	Источник
СПК	Se*, Te*	Тригональная (Гексагональная)	Термическое напыление	Отжиг на подложке; воздействие электронного пучка	[13]
	Se*	Гексагональная	Лазерное испарение	Отжиг на подложке; воздействие электронного пучка	[14]
	Sb	Гексагональная	Лазерное испарение	Воздействие электронного пучка	[15]
	Sb ₂ S ₃ **, Sb ₂ Se ₃ **	Орторомбическая	Термическое напыление	Воздействие электронного пучка	[7]
	V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ ,	Гексагональная	Лазерное испарение	Воздействие электронного пучка	[3, 5]
	HfO ₂	Моноклинная	Лазерное испарение	Отжиг в муфельной печи	Работа
	ReO ₃	Гексагональная	Окисление поверхности Re	Воздействие электронного пучка	Работа
	Fe ₂ O ₃	Гексагональная	Окисление Fe(CO) ₅	Воздействие электронного пучка	[16]
ОПК	Nb ₂ O ₅	Гексагональная	Окисление поверхности Nb	Отжиг на подложке; воздействие электронного пучка	[17]
	Ni	ГЦК	Лазерное испарение	Отжиг в вакууме; воздействие электронного пучка	[8]
	Re	ГПУ	Лазерное испарение	Отжиг в вакууме; воздействие электронного пучка	Работа
ДПК	Al ₂ O ₃	Кубическая	Лазерное испарение	Отжиг в вакууме; воздействие электронного пучка	[3]
	V—O	—	Лазерное испарение	Воздействие электронного пучка	Работа
	HfO ₂	Моноклинная	Лазерное испарение	Воздействие электронного пучка	[9]
	Co	ГПУ, ГЦК	Плазменное испарение	Воздействие электронного пучка	[12]
	Co—Pd	ГПУ, ГЦК	Термическое напыление	Воздействие электронного пучка	[12]

Примечание: * — цепочечное строение кристалла, ** — ленточное строение кристалла. ГЦК — гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка, ГПУ — гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка.

ственной ориентации частиц, поскольку металлическая связь является ненаправленной и насыщенной. Вторичные центры кристаллизации оказываются разориентированными друг относительно друга (т.е. “некогерентными”). В этом случае реализуется механизм ОПК.

При дендритной полиморфной кристаллизации в приповерхностном слое аморфной пленки образуются дендритные кристаллы, состав которых соответствует составу аморфной фазы. Характерным структурно-морфологическим признаком ДПК является формирование дендритных ветвей первого и более высоких порядков (рис. 5). Формирование дендритов при кристаллизации расплава вызвано нестабильностью округлой фор-

мы растущего кристалла при определенном значении переохлаждения среды. Поэтому одной из возможных причин дендритного роста может быть наличие переходного жидкого слоя между аморфной и кристаллической фазами. Жидкофазную кристаллизацию аморфных газонасыщенных пленок золота наблюдали в [3, 11]. Однако электронно-микроскопические исследования ДПК, проведенные в данной работе, переходного жидкого слоя не выявили.

Формирование дендритных структур в процессе взрывной кристаллизации аморфных пленок Co и Co—Pd наблюдали в [12]. Сделано заключение, что формирование дендритов есть проявление модульной “самоорганизации”, при которой

кристаллические модули подстраиваются грань к грани с помощью механизма двойникования.

ВЫВОДЫ

Распределение видов кристаллизации тонких аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам между слоевой, островковой и дендритной полиморфной кристаллизацией позволяет адекватно классифицировать многообразие кристаллизационных процессов, протекающих в пленках без изменения состава.

Одной из причин осуществления того или иного вида кристаллизации является характер сил связи между атомами. Там, где преобладают ковалентные связи, чаще реализуется механизм СПК. Металлическая связь инициирует действие механизма ОПК. Дендритная кристаллизация может протекать в веществах с обоими типами межатомной связи и обусловлена нестабильностью округлой формы растущего кристалла.

В случае СПК продвижение линии кристаллизации можно рассматривать по аналогии с продвижением фронта световой волны по принципу Гюйгенса. К кристаллизации тонких пленок по механизму СПК применим термин “когерентная” кристаллизация, поскольку монокристаллическая структура слоя обеспечивается одинаковой ориентировкой (т.е. “когерентностью”) вторичных центров кристаллизации. В то же время СПК является аналогом слоевого роста пленки из паровой фазы на подложке (рост по механизму Франка и ван дер Мерве). В результате фазового превращения формируется кристаллическая пленка, где размеры плоских зерен в тангенциальном направлении на порядки превышают ее толщину.

Островковая полиморфная кристаллизация не является “когерентной”. Она служит аналогом островкового роста пленки из паровой фазы на подложке (рост по механизму Фольмера–Вебера). В результате фазового превращения формируется мелкодисперсная поликристаллическая пленка.

Характерным структурно-морфологическим признаком дендритной полиморфной кристаллизации является формирование дендритных ветвей первого и более высоких порядков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Köster U., Herold U. *Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization*. New York: Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1981. 376 p.
2. Zhou G.-F. // *Materials Sci. Eng. A*. 2001. V. 304–306. P. 73.
3. Багмут А.Г. // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. Вып. 10. С. 79.
4. Иевлев В.М. *Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура*. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета. 2008. 496 с.
5. Багмут А.Г., Григоров С.Н., Колосов В.Ю., Косевич В.М., Николайчук Г.П. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2005. № 11. С. 68.
6. Матвеев А.Н. *Оптика*. М.: Высшая школа, 1985. 351 с.
7. Сокол А.А., Косевич В.М., Багмут А.Г. // *Рост кристаллов*. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 280.
8. Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г., Олейник Е.Е. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2009. № 10. С. 54.
9. Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Шевченко М.О. // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 122.
10. Фельц А. // *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. М.: Мир, 1986. 556 с.
11. Багмут А.Г. // *Письма в ЖТФ*. 1991. Т. 17. № 12. С. 56.
12. Квеглис Л.И., Жарков С.М., Староверова И.В., Басько А.Л., Вершинин Ю.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2001. № 3. С. 25.
13. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu., Kozhyn A.V. // *Phys. Status Solidi. (a)*. 1982. V. 72. № 1. P. 645.
14. Bagmut A.G. // *Functional Materials*. 1996. V. 7. № 6. P. 42.
15. Bagmut A.G. // *Functional Materials*. 2001. V. 8. № 2. P. 361.
16. Kolosov V.Yu., Thölén A.R. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 1829.
17. Сокол А.А., Дьяконенко Ю.П. // *Физика и химия обработки материалов*. 1984. № 6. С. 86.

Electron Microscopy Investigations of Layer, Island and Dendritic Polymorphic Crystallization of Amorphous Films

A. G. Bagmut

The structural and morphological characteristics of crystallization of thin amorphous films, taking place without the composition change, are investigated by methods of transmission electron microscopy and electron diffraction. The advisability of classification according to the number of structural and morphological features and of separation of three modes of polymorphic crystallization — layer, island and dendritic was demonstrated. It was shown, that in the case of layer polymorphic crystallization, the propagation of the crystallization line towards the amorphous phase can be analyzed by analogy with the propagation of the light front according to the Huygens law.