

13,11

Электронно-микроскопическое исследование кинетики слоевой и островковой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3 , осажденных импульсным лазерным напылением

© А.Г. Багмут

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

E-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 10 октября 2016 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2016 г.)

Проведено электронно-микроскопическое исследование кинетики слоевой и островковой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3 , осажденных лазерным распылением V в атмосфере кислорода. Кристаллизацию инициировали воздействием электронного луча на аморфную пленку в колонне микроскопа. Кинетические кривые строили на основании покадрового анализа видеофильма, снятого в процессе кристаллизации пленки. Установлено, что при слоевой кристаллизации имеет место квадратичная зависимость доли кристаллической фазы x от времени t . При островковой кристаллизации зависимость x от t экспоненциальная. Анализ кинетических кривых островковой кристаллизации проведен на основе α -варианта модели Колмогорова. Типу кристаллизации ставится в соответствие безразмерная относительная единица длины δ_0 , равная отношению характерной единицы длины к параметру, характеризующему элементарную ячейку кристалла. Для слоевой кристаллизации $\delta_0 \sim 4300\text{--}4700$. Для мелкокристаллической островковой кристаллизации $\delta_0 \sim 110$.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44493.376

1. Введение

Проводимые в настоящее время многочисленные теоретические и экспериментальные исследования структуры и свойств полупроводниковой окиси ванадия (V_2O_3) обусловлены наличием фазовых переходов типа металл–изолятор и металл–полупроводник, зависящих от температуры, давления и концентрации легирующих примесей [1–3]. Так, выше 150 К проводимость V_2O_3 возрастает на 7 порядков вследствие перехода изолятор (антиферромагнетик) с моноклинной структурой — металл с ромбоэдрической структурой. Широкий фазовый переход второго рода металл–полупроводник имеет место в интервале температур $\sim 450\text{--}500$ К [3].

Одним из эффективных методов получения пленок V_2O_3 стехиометрического состава является метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Лазерным распылением в вакууме мишени из спрессованного порошка V_2O_3 были получены эпитаксиальные пленки на подложках (110) и (001) Al_2O_3 при 1023 К [3]. При лазерном распылении мишени в атмосфере Ar также были получены эпитаксиальные пленки V_2O_3 на подложках Al_2O_3 при температуре 873 К [4].

Структура и состав пленок, осажденных импульсным лазерным распылением мишени ванадия в атмосфере кислорода, зависели от угла φ (отсчитываемого от нормали к поверхности подложки) конденсации паро-плазменного потока. Однофазные аморфные пленки V_2O_3 на подложках (001) KCl при температуре $T_s = 293$ К и давлении кислорода $P(O_2) = 0.13$ Pa формировались тогда, когда $\varphi \geq 19^\circ$. Электронно-лучевая кристаллизация таких пленок приводила к образованию

кристаллов V_2O_3 , имеющих ромбоэдрическую решетку [5]. Фазовый переход сопровождался увеличением плотности вещества пленки на 9.2%, что инициировало формирование растягивающих напряжений и, как следствие, сферолитный рост кристаллов. Относительное искривление кристаллической решетки растущих в пленке сферолитов V_2O_3 достигало $42 \text{ deg} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

На основании электронно-микроскопических исследований и анализа литературных данных в [6,7] 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. Слоеая полиморфная кристаллизация (СПК) аморфной пленки является аналогом слоевого роста на подложке конденсата из паровой фазы (рост по Франку и Ван дер Мерве). В области воздействия электронного луча на поверхности аморфной пленки зарождается и растет единственный плоский кристалл. Островковая полиморфная кристаллизация (ОПК) является аналогом островкового роста пленки на подложке из паровой фазы (рост по Фольмеру и Веберу).

Оба типа реакций кристаллизации происходят без изменения химического состава, соответствующего аморфной пленке. Реализация того или иного механизма определяется соотношением между величинами свободной энергии поверхности раздела аморфная фаза–вакуум (σ_a), свободной энергии поверхности раздела кристаллическая фаза–вакуум (σ_c), свободной энергии поверхности раздела аморфная–кристаллическая фаза (σ_{ac}) и энергией деформации растущего кристаллического слоя

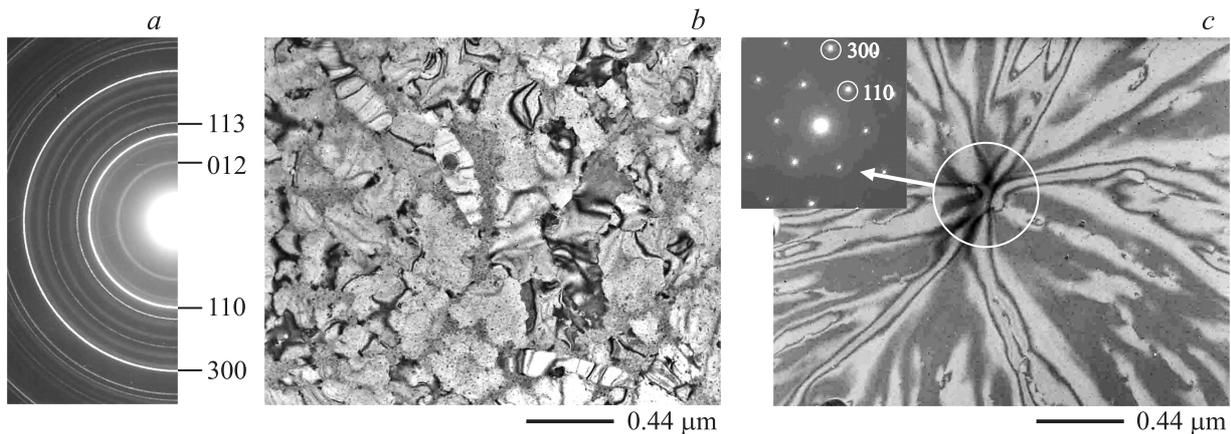


Рис. 1. Электронограмма (а), электронно-микроскопическое изображение островковой (b) и слоевой (c) полиморфной кристаллизации аморфной пленки V_2O_5 . На вставке (c) приведена картина микродифракции от центра сферолита V_2O_5 .

(ε_d) [8]. При выполнении соотношения

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

аморфная пленка кристаллизуется по механизму СПК. В случае выполнения противоположного соотношения

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

реализуется механизм ОПК.

Численные значения σ_a , σ_c , σ_{ac} и ε_d определяются не только природой вещества пленки, но и технологическими условиями в процессе их формирования [9]. Это приводит к тому, что в разных пленках или даже в пределах одной пленки электронно-лучевая кристаллизация может протекать поразному (т.е. по механизму СПК или ОПК). Количественные данные о характере и кинетике электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок V_2O_5 отсутствуют. Поэтому цель данной работы состояла в получении аморфных пленок V_2O_5 методом ИЛЮ, в исследовании их структуры и в сопоставлении кинетики электронно-лучевой кристаллизации при слоевом и островковом росте кристаллов.

2. Методика эксперимента

Для получения аморфных пленок полуторной окиси ванадия использовали метод ИЛЮ. Распыление мишени высокочистого V проводили в атмосфере кислорода при давлении ~ 0.13 Па. Использовали импульсное излучение лазера ЛТИ–ПЧ-5, работавшего в режиме модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов составляли $1.06 \mu\text{m}$ и 25 Hz соответственно. Продукты лазерной эрозии мишени осаждали на подложках (001) KCl при комнатной температуре. Толщина пленок составляла $25\text{--}30$ nm. Подробности метода лазерного напыления изложены в [5].

Пленки отделяли от подложки в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для микроскопических исследований. Кристаллизацию пленки

инициировали электронно-лучевым воздействием в колонне микроскопа при токе пучка $\sim 20 \mu\text{A}$. Скорость кристаллизации задавали изменением плотности тока электронов j через образец, который составлял $1.1\text{--}6.5 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ в зависимости от фокусировки пучка.

Структурный анализ проводили 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 записывали с экрана электронного микроскопа камерой Canon Power Shot G15 в режиме съемки видеофильма при частоте кадров 30 s^{-1} [10]. Данные о кинетике процесса кристаллизации получали путем анализа отдельных кадров видеофильма, снятого *in situ* при фиксированной тангенциальной скорости роста кристаллов v (задаваемой j), определяемой соотношением

$$v = \frac{\Delta D}{\Delta t}. \quad (3)$$

В выражении (3) ΔD есть приращение среднего (арифметического) значения диаметра D микрокристаллов V_2O_5 за промежуток времени Δt между кадрами видеофильма, соответствующим временным моментам съемки t и $t + \Delta t$. Размер кристаллов определяли по контрасту их электронно-микроскопического изображения, поскольку он отличен от контраста изображения аморфной матрицы.

3. Результаты исследований

Лазерное испарение V в атмосфере кислорода приводило к формированию на подложке при комнатной температуре аморфной пленки V_2O_5 . Воздействие электронного луча инициировало ее кристаллизацию. На рис. 1, а приведена электронограмма участка пленки после его полной кристаллизации. Данные расшифровки электронограммы находятся в хорошем согласии с данными таблиц [11] для ромбоэдрической фазы V_2O_5 с параметрами $a_0 = 0.4920$ nm, $c_0 = 1.3883$ nm и $c_0/a_0 = 2.8217$.

Электронно-микроскопическое изображение участка пленки V_2O_3 , где фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое состояние произошел по механизму ОПК, дано на рис. 1, *b*, а по механизму СПК, дано на рис. 1, *c*. В первом случае область закристаллизованной пленки является поликристаллом, а во втором случае — кристаллом (сферолитом). Начало образования сферолита соответствует точке пересечения его изгибных экстинкционных контуров (отмечено кружком на рис. 1, *c*). В этом месте ось зоны направлена по $[001] V_2O_3$.

На рис. 2 представлены зависимости среднего диаметра D кристаллов V_2O_3 от времени t при островковой (1) и слоевой (2) полиморфной кристаллизации аморфной пленки V_2O_3 . Прямой 1 соответствует скорость роста кристаллов $1.076 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; прямой 2 — $7.321 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

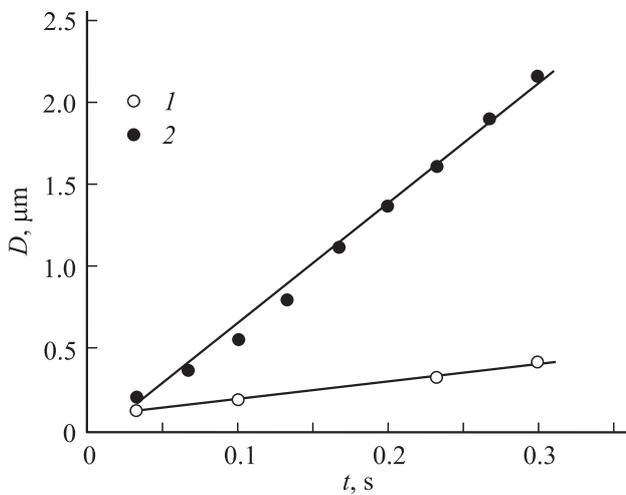


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра кристаллов D от времени t при островковой (1) и слоевой (2) полиморфной кристаллизации аморфной пленки V_2O_3 . Прямой 1 соответствует скорость роста кристаллов $1.076 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; прямой 2 — $7.321 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

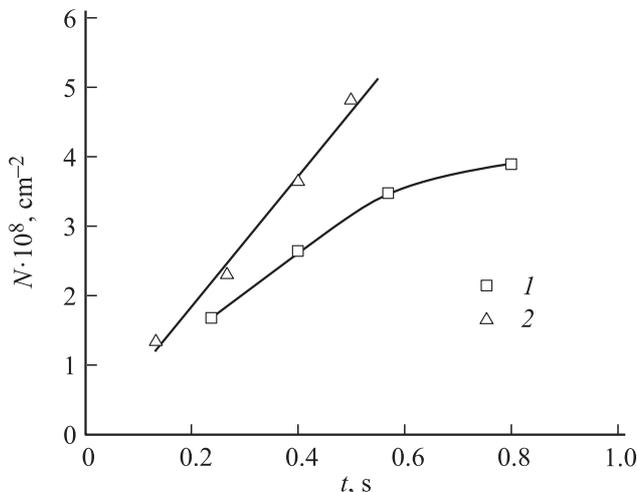


Рис. 3. Зависимость плотности центров зарождения кристаллов N от времени t при ОПК аморфной пленки V_2O_3 . Линии 1 соответствует скорость роста кристаллов $v = 0.297 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Линии 2 соответствует $v = 0.479 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Таблица 1. Параметры островковой электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3

| | | | |
|--|-------------------|-------------------|-------|
| $v, \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 0.297 | 0.479 | 1.076 |
| $\alpha, \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $5.51 \cdot 10^8$ | $9.38 \cdot 10^8$ | — |
| k | 1.8 | 2.0 | 1.5 |
| n | 0.496 | 0.576 | 1.165 |
| t_0, s | 1.48 | 1.32 | 0.90 |
| $D_0, \mu\text{m}$ | 0.44 | 0.63 | 0.97 |
| δ_0 | 663 | 949 | 1461 |

Примечание. v — тангенциальная скорость роста кристаллов V_2O_3 в аморфной пленке, α — интенсивность зарождения центров кристаллизации, k, n — кинетические параметры кристаллизации, t_0 — характерная единица времени, D_0 — характерная единица длины, δ_0 — относительная единица длины.

и слоевой (2) полиморфной кристаллизации аморфной пленки V_2O_3 . Прямые линии построены по данным измерений D с использованием метода наименьших квадратов. Скорость роста кристаллов определяли по наклону прямых к оси абсцисс. Прямой 1 (рост по механизму ОПК) соответствует скорость роста $1.076 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, а прямой 2 (рост по механизму СПК) соответствует скорость роста $7.321 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

В процессе ОПК V_2O_3 (рис. 1, *b*), плотность центров зарождения кристаллов N увеличивалась с ростом времени наблюдения t . На рис. 3 представлены зависимости N от t при скорости роста кристаллов $v = 0.297 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (кривая 1) и $v = 0.479 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (прямая 2). Интенсивность зарождения центров кристаллизации α ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) определяли по наклону начального линейного участка линии 1 и по наклону прямой 2 к оси абсцисс. Прямолинейному участку линии 1 соответствует $\alpha = 5.51 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; прямой 2 соответствует $\alpha = 9.38 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (табл. 1). В процессе слоевой полиморфной кристаллизации V_2O_3 новая фаза образовывалась из одного центра и со временем распространялась на всю область наблюдения (рис. 1, *c*).

Для каждого значения скорости роста кристаллов строили кинетические кривые кристаллизации аморфной фазы, т.е. зависимость доли кристаллической фазы x от времени t , прошедшего с момента фиксации начала процесса кристаллообразования. Величину x определяли как отношение суммарной площади, занятой кристаллической фазой, к общей площади микрофотографии.

На рис. 4, *a* представлены зависимости $x(t)$ для тех участков пленки V_2O_3 , которые кристаллизовались по механизму ОПК. Линии 1 соответствует скорость роста кристаллов $v = 0.297 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линии 2 соответствует $v = 0.479 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линии 3 соответствует $v = 1.076 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. По этим данным для каждого значения v были построены графики зависимости $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$. Они представлены на рис. 4, *b*. 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

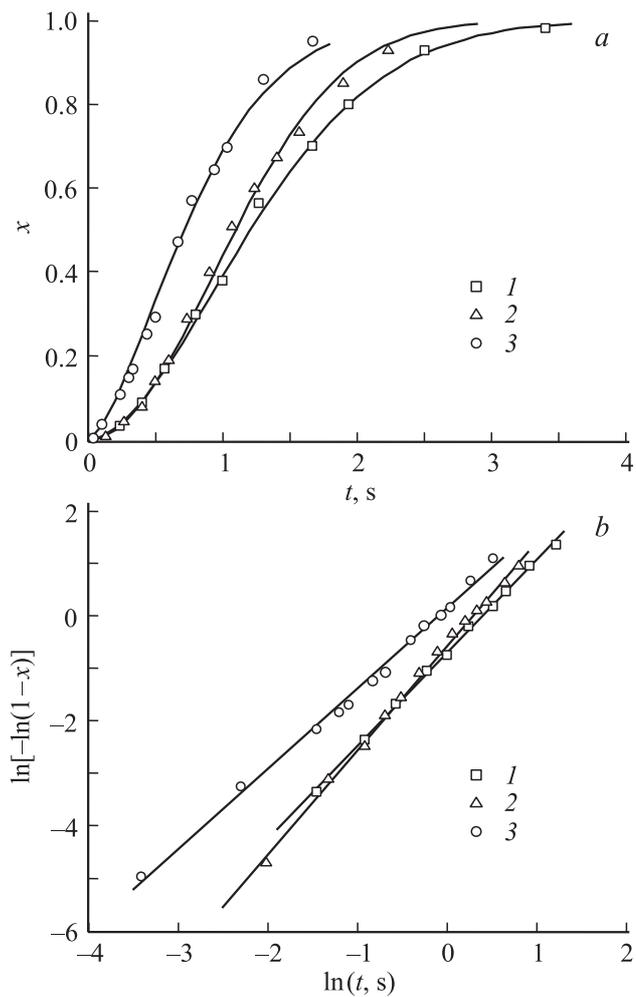


Рис. 4. Островковая кристаллизация аморфных пленок V_2O_3 . а) Зависимость доли кристаллической фазы x от времени t . б) Кинетические кривые кристаллизации, представленные как зависимости $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$. Линиям 1 соответствует скорость роста кристаллов $v = 0.297 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линиям 2 соответствует $v = 0.479 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линиям 3 соответствует $v = 1.076 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

кинетические кривые кристаллизации аморфной фазы V_2O_3 в координатах $\ln[-\ln(1-x)] - \ln t$ являются прямыми, указывает на применимость к процессу кристаллизации формулы Джонсона–Мейла–Аврами–Колмогорова (ЖМАК) [12,13]:

$$x = 1 - \exp(-nt^k), \quad (4)$$

где k и n есть кинетические параметры кристаллизации.

Параметры k и n определяли по графикам, приведенным на рис. 4, б. Для этого выражение (4) записывали в виде

$$\ln[-\ln(1-x)] = k \ln t + \ln n. \quad (5)$$

Согласно (5), коэффициент k определяется как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а $\ln n$ определяется как точка пересечения прямой с осью ординат. Значения

кинетических параметров кристаллизации k и n при разных скоростях роста кристаллов в случае островковой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3 приведены в табл. 1.

Кадры видеофильмов, снятых для каждого сеанса кристаллизации аморфных пленок V_2O_3 , в целом свидетельствуют о постоянстве скорости роста кристаллов v (рис. 2). По мере кристаллизации пленки доля аморфной фазы уменьшается, а следовательно, уменьшается и интенсивность зарождения центров кристаллизации α (рис. 3, линия 1). Однако в течение времени $t \leq 0.4t_0$ (t_0 — характерная единица времени, по прошествии которого объем аморфной фазы уменьшается в 2.718 раз и доля кристаллической фазы $x = 0.632$) α практически не меняется (рис. 3, линии 1 и 2). Поэтому анализ результатов, касающихся ОПК пленки, целесообразно провести, руководствуясь α -вариантом модели Колмогорова (т.н. К-модели) [14,15]. В этом случае $k - 1$ есть размерность модели, а

$$n = c\alpha v^{k-1} k^{-1}, \quad (6)$$

где c — константа формы. Согласно [14,15], характерная единица времени t_0 и характерная единица длины D_0 (условный размер кристалла к моменту t_0) в К-модели определяются как

$$t_0 = n^{-\frac{1}{k}} = (c\alpha^{k-1})^{-\frac{1}{k}}, \quad (7)$$

$$D_0 = vt_0 = (c\alpha v^{-1})^{-\frac{1}{k}}. \quad (8)$$

Значения t_0 и D_0 , вычисленные согласно (7) и (8), для пленок, кристаллизующихся по механизму ОПК, приведены в табл. 1.

На рис. 5, а представлены зависимости $x(t)$ для тех участков пленки V_2O_3 , которые кристаллизовались по механизму СПК. Линии 1 соответствует скорость роста кристаллов $v = 0.235 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линии 2 соответствует $v = 0.355 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линии 3 соответствует $v = 7.321 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. По этим данным для каждого значения v были построены графики зависимости x от t^2 . Они представлены на рис. 5, б. Линии построены по экспериментальным значениям x с использованием метода наименьших квадратов. Для каждой линии коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между x и t^2 , близок к единице. Тот факт, что кинетические кривые слоевой кристаллизации аморфной фазы

Таблица 2. Параметры слоевой электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3

| $v, \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 0.235 | 0.355 | 7.321 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| t_0, s | 9.98 | 6.38 | 0.29 |
| $D_0, \mu\text{m}$ | 2.34 | 2.26 | 2.12 |
| δ_0 | 4756 | 4593 | 4309 |

Примечание. v — тангенциальная скорость роста кристаллов V_2O_3 в аморфной пленке, t_0 — характерная единица времени, D_0 — характерная единица длины, δ_0 — относительная единица длины.

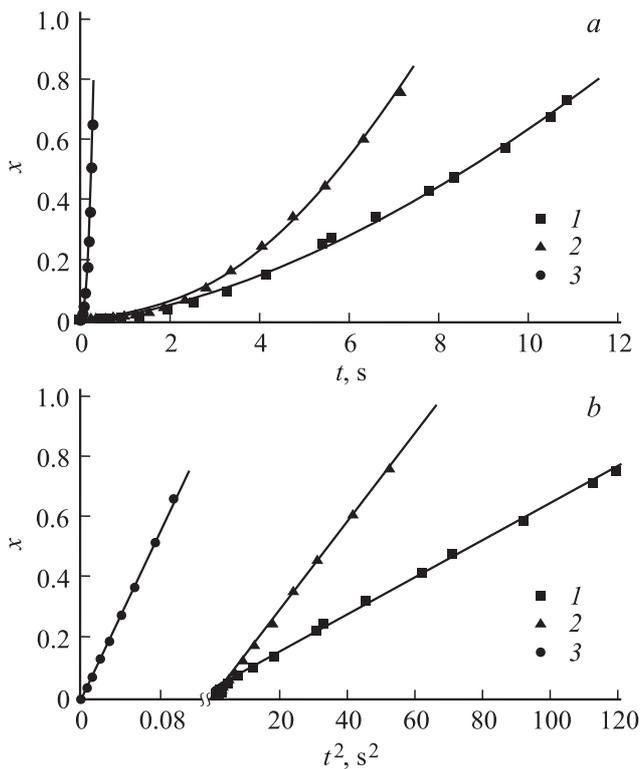


Рис. 5. Слойная кристаллизация аморфных пленок V_2O_3 . *a)* Зависимость доли кристаллической фазы x от времени t . *b)* Кинетические кривые кристаллизации, представленные как зависимости x от t^2 . Линиям 1 соответствует скорость роста кристаллов $v = 0.235 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линиям 2 соответствует $v = 0.355 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; линиям 3 соответствует $v = 7.321 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

V_2O_3 в координатах $x-t^2$ являются прямыми, указывает на квадратичную зависимость доли кристаллической фазы x от времени t :

$$x = \psi t^2, \tag{9}$$

$$\psi = v^2 D_s^{-2}. \tag{10}$$

В выражении (10) D_s есть эффективный диаметр наблюдаемой в электронном микроскопе области, где происходит кристаллизация пленки ($\sim 2.9 \mu\text{m}$).

В случае слоевой полиморфной кристаллизации характерные единицы времени t_0 для разных значений v определяли по графику, приведенному на рис. 5, *b*. Характерные единицы длины D_0 определяли как vt_0 . Полученные данные приведены в табл. 2.

4. Обсуждение результатов

Исследования электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3 показали, что в силу локальных неоднородностей осажденного вещества даже в пределах одной пленки фазовое превращение может протекать как по механизму СПК, так и по механизму ОПК, в зависимости от соотношения между $\sigma_a, \sigma_c, \sigma_{ac}$ и ϵ_d в

исследуемой области пленки (формулы (1) и (2)). Ранее формирование вследствие структурной неоднородности образований различного типа (дендритов, ячеек) в пределах одной пленки наблюдали при электронно-лучевой кристаллизации пленок железо–углерод [9].

Анализ результатов электронно-микроскопических исследований кристаллизации тонких аморфных пленок целесообразно провести, установив безразмерный геометрический критерий характера полиморфного превращения. Критерием может служить относительная единица длины δ_0 , определяемая как

$$\delta_0 = \frac{D_0}{a_0} \tag{11a}$$

в случае СПК, и как

$$\delta_0 = \frac{D_0}{\sqrt[3]{\Omega}} \tag{11b}$$

в случае ОПК. В выражении (11b) Ω есть объем элементарной ячейки растущего кристалла.

В случае СПК в исследуемой области пленки (площадь которой $\sim D_s^2$) со скоростью v растет единственный плоский кристалл (рис. 1, *c*). Если в плоскости пленки скорость роста постоянна, то кристалл будет иметь форму диска (рис. 6). К моменту времени t_0 его размер в плоскости пленки составит $D_0 = vt_0$. Увеличение диаметра диска (т.е. его рост) можно представить, как последовательное присоединение элементарных ячеек V_2O_3 к границе раздела кристалл–аморфная фаза. Если осью зоны кристалла является $[001]$ V_2O_3 (рис. 1, *c*), то проекцией элементарной ячейки на плоскость пленки является ромб со стороной $a_0 = 0.4920 \text{ nm}$ и углом при вершине, равным 120° (заштрихованные фигуры на рис. 6). В этом случае, согласно (11a), относительной единицей длины δ_0 будет число параметров ячейки a_0 ,

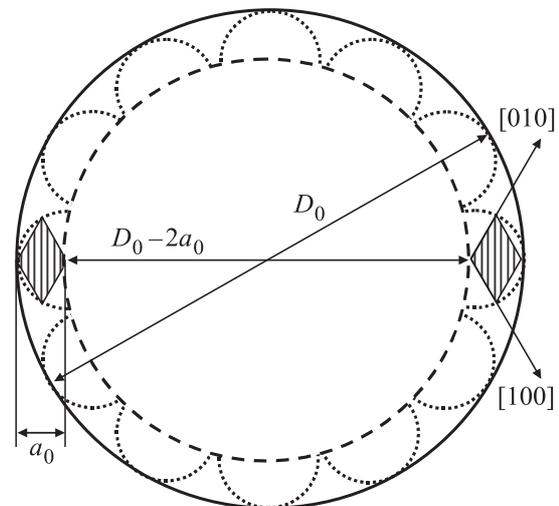


Рис. 6. Схема роста кристалла V_2O_3 по механизму СПК. Заштрихованные ромбы соответствуют проекциям элементарных ячеек V_2O_3 на плоскость рисунка.

Таблица 3. Средние значения характерной единицы длины $\langle D_0 \rangle$ и относительной единицы длины $\langle \delta_0 \rangle$ при электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок V_2O_3 и ZrO_2

| Параметр | СПК V_2O_3 Лазерное напыление | ОПК V_2O_3 Лазерное напыление | ОПК ZrO_2 Лазерное напыление [10] | ОПК ZrO_2 Ионно-плазменное напыление [10] |
|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| $\langle D_0 \rangle, \mu m$ | 2.24 | 0.68 | 0.46 | 0.06 |
| $\langle \delta_0 \rangle$ | 4553 | 1024 | 904 | 118 |

укладывающихся на расстоянии, равном D_0 . Значения δ_0 при разных скоростях роста кристаллов V_2O_3 по механизму СПК приведены в табл. 2. Среднее арифметическое значение этих величин $\langle \delta_0 \rangle = 4553$ (табл. 3).

В случае ОПК в исследуемой области пленки растет множество мелких кристаллов разных ориентаций (рис. 1, *b*). К моменту времени t_0 доля кристаллической фазы $x = 0.632$, а размер кристаллов сопоставим с характерной единицей длины D_0 (8). Проекциями элементарных ячеек кристаллов на плоскость пленки являются многоугольники с различными сторонами и углами при вершине. Поэтому для определения δ_0 используется величина, имеющая размерность длины и равная кубическому корню из объема элементарной ячейки кристалла (11b). Для полупроводника ванадия объем элементарной ячейки $\Omega = 292.74 \text{ \AA}^3$ [11]. При этом $\Omega^{1/3} = 0.6640 \text{ nm}$. Значения δ_0 при разных скоростях роста кристаллов V_2O_3 по механизму ОПК, вычисленные по формуле (11b), приведены в табл. 2. Среднее значение этих величин $\langle \delta_0 \rangle = 1024$ (табл. 3).

В табл. 3 также приведены значения $\langle \delta_0 \rangle$, вычисленные согласно (11b) по литературным данным результатов исследований ОПК аморфных пленок ZrO_2 , полученных лазерным (четвертый столбец табл. 3) и ионно-плазменным (пятый столбец табл. 3) напылением [10]. Для диоксида циркония объем кубической элементарной ячейки $\Omega = 131.87 \text{ \AA}^3$ [16]. При этом $\Omega^{1/3} = 0.5090 \text{ nm}$. Согласно табл. 3, значения $\langle \delta_0 \rangle$ весьма близки при ОПК лазерных конденсатов V_2O_3 и ZrO_2 . Наибольшее (сорокакратное) отличие $\langle \delta_0 \rangle$ наблюдается при сопоставлении СПК аморфных лазерных конденсатов V_2O_3 и ОПК аморфных конденсатов ZrO_2 , полученных ионно-плазменным напылением.

5. Заключение

При лазерном осаждении V в атмосфере кислорода при давлении $\sim 0.13 \text{ Pa}$ на подложках при комнатной температуре формируются аморфные пленки V_2O_3 . Воздействие электронного луча инициирует их кристаллизацию с образованием кристаллов V_2O_3 , имеющих ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Кристаллизация происходит полиморфно (в соответствии с классификацией [17]), при которой аморфное вещество переходит в кристаллическое без изменения состава, что характерно для стехиометрических химических соединений. В пределах одного и того же исследуемого тонкопленочного

образца переход в кристаллическое состояние может проходить как по механизму ОПК, так и по механизму СПК (согласно классификации [6]), что обусловлено локальными неоднородностями аморфного состояния.

В областях, закристаллизованных по механизму ОПК, формируется поликристаллическая пленка V_2O_3 . Зависимость доли кристаллической фазы x от времени t носит экспоненциальный характер, описываемый соотношением (4). В процессе формирования пленки имеет место постоянство скорости роста кристаллов v и постоянство интенсивности зарождения центров кристаллизации, что соответствует α -варианту модели Колмогорова [15]. Характерная единица длины $D_0 \sim 0.44\text{--}0.97 \mu m$. Имеет место тенденция увеличения D_0 с ростом v .

В областях, закристаллизованных по механизму СПК, формируется монокристаллическая пленка V_2O_3 . Зависимость доли кристаллической фазы от времени носит квадратичный характер, описываемый соотношением (9). Характерная единица длины $D_0 \sim 2.12\text{--}2.34 \mu m$. D_0 практически не зависит от v .

Введение, согласно (11a) и (11b), безразмерной относительной единицы длины δ_0 дает возможность численного сопоставления механизмов СПК и ОПК аморфных пленок различных химических соединений (табл. 3). При СПК V_2O_3 , в результате которой в области воздействия электронного луча формируется монокристалл (точнее, сферолит), соответствует $\delta_0 \sim 4300\text{--}4700$. Мелкокристаллической пленке ZrO_2 , сформированной по механизму ОПК, соответствует $\delta_0 \sim 110$. Крупнокристаллическим пленкам V_2O_3 и ZrO_2 , сформированным по механизму ОПК (промежуточная область), соответствует $\delta_0 \sim 900\text{--}1000$. Границы значений δ_0 могут быть существенно уточнены при расширении круга исследований аморфных пленок, кристаллизующихся полиморфно при электронно-лучевом воздействии.

Список литературы

- [1] D. Grieger, F. Lechermann. Phys. Rev. B **90**, 115115 (2014).
- [2] Y. Guo, S.J. Clark, J. Robertson. J. Chem. Phys. **140**, 054702 (2014).
- [3] B.S. Allimi, S.P. Alpay, D. Goberman, T. Huang, J.I. Budnick, D.M. Pease, A.I. Frenkel. J. Mater. Res. **22**, 2825 (2007).
- [4] J. Sakai, P. Limelette, H. Funakubo. Appl. Phys. Lett. **107**, 241901 (2015).
- [5] A.G. Bagmut, V.A. Zhuchkov, V.Yu. Kolosov, V.M. Kosevich, D.V. Melnichenko. Crystallography Rep. **51**, S150 (2006).

- [6] А.Г. Багмут. Письма в ЖТФ **38**, 79 (2012).
- [7] А.Г. Багмут. Электронная микроскопия пленок, осажденных лазерным испарением. Изд-во НТУ „ХПИ“, Харьков (2014). 304 с.
- [8] A.G. Bagmut. J. Surf. Invest. **7**, 884 (2013).
- [9] С.М. Жарков, Л.И. Квеглис. ФТТ **46**, 938 (2004).
- [10] А.Г. Багмут, В.М. Береснев. ФТТ **59**, 144 (2017).
- [11] JCPDS Powder Diffraction File Card No. 26-0278 (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996).
- [12] G. Ruitenbergh, A.K. Petford-Long, R.C. Doole. J. Appl. Phys. **92**, 3116 (2002).
- [13] Э.Ш. Гаджиев, А.И. Мададзаде, Д.И. Исмаилов. ФТП **43**, 1534 (2009).
- [14] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [15] В.З. Бельский. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. Наука, Москва (1980), 84 с.
- [16] JCPDS Powder Diffraction File Card N 27-0997 (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996).
- [17] U. Köster, U. Herold. Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization. Springer-Verlag, N.Y. (1981). 376 p.