Физика низких температур, 1995, т. 21, № 12, с. 1254–1257

Краткие сообщения

УДК 538.975

Диаграмма аморфно-кристаллических состояний тонких пленок закиси азота

Н. В. Крайнюкова, М. А. Стржемечный

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:strzhemechny@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 7 апреля 1995 г., после переработки 13 июля 1995 г.

Методом трансмиссионной электронографии исследованы структурные состояния твердой N_2O в зависимости от эффективной толщины δ конденсата, получаемого из газовой фазы, и температуры конденсации T_d при фиксированной скорости осаждения. Обнаружена аномальная (среди криокристаллов) способность закиси азота к формированию относительно стабильных аморфных состояний, характеристики которых зависят от указанных параметров осаждения и теплоотвода в процессе конденсации. Построена диаграмма состояний в координатах (T_d, δ), вид которой определяется теплопроводностью твердого конденсата и подложки.

Методом трансмісійної електронографії досліджено структурні стани твердої N_2O в залежності від ефективної товщини δ конденсату, одержаного з газової фази, та температури конденсації T_d при фіксованій швидкості осадження. Виявлено аномальну (між кріокристалів) здатність закису азоту до формування відносно стабільних аморфних станів, характеристики яких залежать від вказаних параметрів осадження і тепловідводу в процесі кристалізації. Побудовано діаграму станів в координатах (T_d, δ), вигляд якої обумовлюється теплопровідністю твердого конденсату та підкладки.

Природа и тепловая устойчивость аморфных состояний вещества являются предметом пристального изучения в последние годы и имеют большую научную и практическую значимость. В обширной литературе по этим проблемам представлены результаты исследований различных классов твердых тел (металлов, полупроводников, диэлектриков) [1]. Вместе с тем до сих пор считалось невозможным создание в процессе конденсации аморфных или сильно аморфизированных состояний в криокристаллах. Это объяснялось простотой молекул (что снимает пространственные затруднения при формировании идеального кристалла) и относительной слабостью межмолекулярного взаимодействия вандерваальсовской природы. В то же время доказательством того, что относительно стабильные аморфные состояния могут существовать в криокристаллах, являются электронографические исследования, в которых наблюдалась аморфизация O_2 [2,3] и N_2O [4] под воздействием электронного пучка. Аномально высокая степень дефектности низкотемпературных конденсатов закиси азота зафиксирована методами рентгеноструктурного анализа.

Молекула закиси азота линейна, но асимметрична (формула NNO); в кристаллическом состоянии закись азота существует в ориентационно упорядоченной фазе $Pa3$ с четырьмя подрешетками, в каждой из которых молекулы ориентированы вдоль пространственных диагоналей кубической элементарной ячейки. Мотивацией исследования твердой N_2O как криокристалла, способного образовывать аморфные состояния, являются собственно асимметрия и сопутствующая ей проблема упорядочения «голова—хвост» (см. [5] и цитируемую там литературу), а также обнаруженные недавно в оптических исследованиях особенности твердой N_2O [6,7].

Таким образом, настоящая работа посвящена определению основных закономерностей формирования аморфных состояний в конденсатах закиси азота. Представлялось также целесообразным сопоставление структурно-морфологических характеристик N_2O и CO_2, определенных в различных режимах осаждения, поскольку двуокись

© Н. В. Крайнюкова, М. А. Стржемечный, 1995

углерода является практически полным симметричным аналогом N_2O по размерам молекул, энергетическим параметрам и кристаллической структуре.

Исследование конденсированных пленок закиси азота проводилось электронографическим методом с использованием специального гелиевого криостата. Во избежание обнаруженного влияния радиационного воздействия на пленки N_2O [4] были определены приборные параметры (минимальные интенсивности электронного пучка, экспозиции и др.), позволившие свести дефектообразующее влияние высокоэнергетичных (50 кэВ) электронов к минимуму. Известно, что при формировании аморфных состояний в условиях низкотемпературной конденсации принципиально важной является конкуренция двух факторов — тепловыделения, связанного с конденсацией, и теплоотвода. В экспериментах, выполненных в настоящей работе, варьировался второй параметр, т.е. теплоотвод. Для основной группы наблюдений в качестве подложки, на которую производилась низкотемпературная конденсация N_2O (чистотой 99,98%) из газовой фазы, использовались алюминиевые пленки толщиной 120 Å. Дополнительные эксперименты с подложками из аморфного углерода, коэффициент теплопроводности которого на 3–4 порядка ниже, чем у алюминия, а также с пленками алюминия толщиной 400–450 Å были проведены с целью выяснения влияния теплоотвода на структуру и морфологию конденсатов. В процессе приготовления и последующей релаксации проводилось хронометрирование, сопровождавшее электронографические съемки. Время экспозиции составляло 5 с. Варьировались температура подложки T_d в процессе конденсации и эффективная толщина δ конденсата (характеризующая количество сконденсированного вещества), которая определялась по времени конденсации с использованием тарированного натекателя, а также, независимо, из сравнения интенсивностей дифракционных линий от образца и подложки. Скорость конденсации была фиксированной и равной $d\delta/dt \simeq 6{,}5 \pm 1$ Å/с.

На рис. 1 представлена диаграмма аморфно-кристаллических состояний закиси азота, т.е. зависимость структурного состояния пленок N_2O от эффективной толщины и температуры подложки в процессе конденсации. Каждая точка на представленной диаграмме соответствует отдельному образцу и показывает, в каком состоянии — аморфном (темные кружки), кристаллическом или смешанном (светлые кружки) — находился образец через 15–20 с после окончания конденсации. Практически во всех случаях наблюдали временную и температурную эволюцию образцов путем последовательных (во времени) съемок дифрактограмм. Анализ полученных результатов позволяет выделить по крайней мере четыре области. В области 1 формируется аморфная фаза (условно названная нами «истинной»), время существования которой уменьшается при увеличении толщины пленки. Положение центра тяжести гало в этом случае смещено в область больших углов по сравнению с положением максимума (111) для *Pa*3 кристалла. Область 1 — это область очень малых толщин, где влияние подложки максимально. Для более толстых образцов в определенном интервале температур (рис. 1, область 2) уже при первой после конденсации съемке была зафиксирована четко выраженная фаза *Pa*3 без заметных признаков присутствия аморфной компоненты. Эту область 2 можно назвать областью быстрой кристаллизации; она отличается от области 1 очень высокими скоростями кристаллизации из чисто аморфной фазы, которая неизбежно формируется на ранних стадиях роста в процессе конденсации.

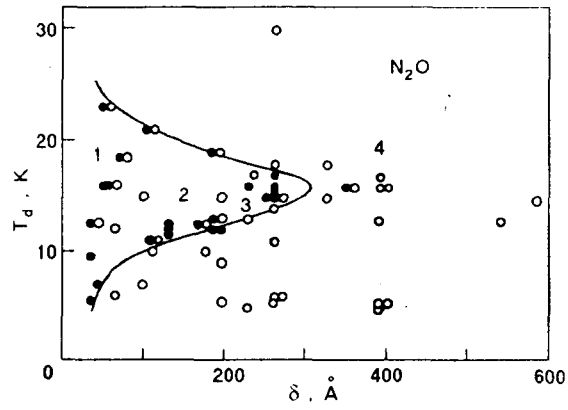

Рис. 1. Диаграмма структурно-морфологических состояний N_2O в координатах «эффективная толщина δ — температура конденсации T_d». Точки на диаграмме соответствуют состояниям, полученным сразу после конденсации. Светлые кружки соответствуют кристаллу (возможно с наличием аморфного компонента); темные кружки — (мета) стабильные аморфные или гетерофазные состояния с высоким содержанием аморфной компоненты.

В области 3, по-видимому, формируется гетерофазная смесь аморной фазы с присущим ей ближним порядком и очень высокодисперсной фазы, соответствующей *Pa*3 кристаллу. Положение центра тяжести гало в этом случае в пределах экспериментальной погрешности не отличается от позиции пика (111) для кристалла *Pa*3, а время перехода в кристаллическую фазу возрастает с увеличением толщины образца. Следует подчеркнуть, что самым важным является сам факт существования аморфного состояния. За исключением аморфной фазы при предельно малых толщинах, которая

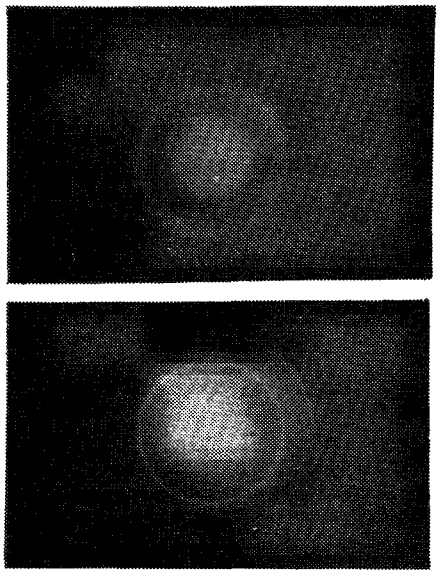

Рис. 2. Электронограммы от пленки закиси азота толщиной 240 Å, сконденсированной на алюминиевую подложку при T_d = 15,5 K, до (*а*) и после (*б*) кристаллизации. Съемка через 40 с (*а*) и 90 с (*б*) после окончания конденсации. На электронограммах внешние тонкие линии соответствуют подложке-эталону; аморфной фазе N_2O соответствует гало на электронограмме (*а*), на месте которого на электронограмме (*б*) видны три четкие линии, характерные для поликристалла N_2O. Масштаб электронограмм 1,53 Å.

оказалась более устойчивой, все аморфные состояния претерпевают превращение в фазу $Pa3$* (см. рис. 2), степень кристалличности которой зависит от условий эксперимента. Зависимость характерного времени t, по истечении которого аморфное состояние скачком переходило в кристаллическое, от толщины δ приведена на рис. 3 для двух «срезов» диаграммы при температурах конденсации (T_d = 12–12,5 и 15–16 K). Видно, что область 2 смещается по оси δ в зависимости от T_d. На диаграмме проведена огибающая, слева от которой сосредоточены все состояния, соответствующие чистой (т.е. без явных признаков кристалличности) аморфной фазе. Справа от огибающей, в области 4, непосредственно после окончания конденсации формируется поликристалл с размерами кристаллитов, превышающими 30–40 Å, в смеси с аморфным компонентом, который скачком переходит в кристаллическое состояние при последующем нагреве выше примерно 40 K [8].

Использование вместо алюминиевой пленки-подложки аморфно-углеродной приводит к тому, что чисто аморфная (без поликристаллического компонента) фаза не наблюдается вплоть до очень малых (~ 50 Å) толщин независимо от температуры. Увеличение же толщины алюминиевой пленки-подложки смещает границу аморфной фазы в область больших толщин и увеличивает в несколько (до десятков) раз время существования аморфной фазы t.

Учитывая обнаруженную в работе определяющую роль теплоотвода в формировании аморфных состояний, следует сопоставить куполообразный вид огибающей на диаграмме состояний (рис. 1) с температурной зависимостью коэффициента теплопроводности в закиси азота (поскольку теплоотвод от каждого последующего слоя конденсата осуществляется через уже сконденсированные слои). Данные по теплопроводности λ хороших крупнозернистых поликристаллов известны [9] для температур выше 23 K. (Из этих данных, в частности, следует, что теплопроводность CO_2 в несколько раз выше, чем N_2O, что легко объяснить наличием дополнительного рассеяния в N_2O на случайно ориентированных диполях.) Прямые экспериментальные измерения λ при низких температурах нам не известны, однако совершенно очевидно, что ниже 10–15 K, независимо от состояния, должен начинаться резкий спад λ, что коррелирует с низкотемпературным крылом диаграммы на рис. 1.

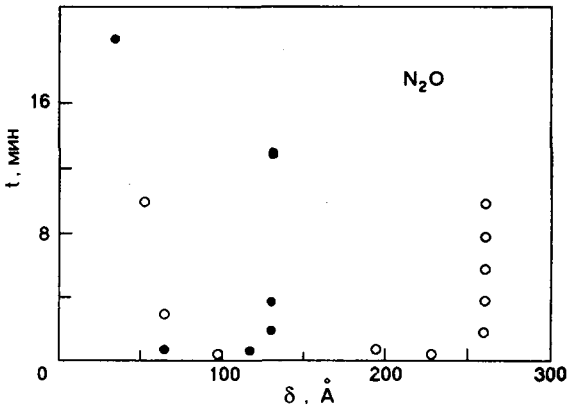

Рис. 3. Зависимость времени жизни аморфного состояния от толщины для температур конденсации T_d : 12–13 K (темные кружки) и 15–17 K (светлые кружки).

* Или $P2_13$, на что указывает появление в отдельных случаях характерного для этой структуры, но теоретически очень слабого пика (110), наблюдение которого оказалось возможным благодаря текстурированности образцов (ось текстуры [100] перпендикулярна подложке).

Поскольку, как указывалось выше, формирующиеся слои аморфны, можно было бы ожидать, что с ростом температуры величина λ, достигнув некоего значения, практически не будет зависеть от температуры, как это наблюдается для сильно разупорядоченных систем. Это означает, что в реальном эксперименте при температурах выше 16 K (при этой температуре ширина области существования аморной фазы максимальна) основным фактором, влияющим на форму огибающей на диаграмме, может стать не только температурная зависимость λ, но и термоактивационная частота попыток молекулы встроиться оптимальным образом в стабильную кристаллическую конфигурацию, что иллюстрируется спадающим с ростом T_d высокотемпературным крылом фазовой диаграммы. Устойчивость и сам факт существования аморфного состояния в предельно тонких образцах может быть, по-видимому, связаны с особенностями взаимодействия асимметричных молекул N_2O с металлической подложкой.

Эксперименты, аналогичные описанным выше, были выполнены также на пленках CO_2, в которых аморфные состояния не обнаружены. Основные результаты и выводы.

1. Обнаружено существование достаточно устойчивых аморфных состояний в пленках N_2O, сконденсированных из газовой фазы на охлажденную подложку.

2. Сам факт появления аморфной фазы является уникальным свойством закиси азота, поскольку в экспериментах с CO_2, практически полном аналоге N_2O, исключая асимметрию молекулы, аморфная фаза не обнаружена. Ее формирование существенным образом зависит от теплопроводности подложки, на которую осуществляется конденсация.

3. Область существования аморфной фазы, по-видимому, в значительной мере определяется двумя факторами: теплопроводностью собственно закиси азота и ростом с температурой вероятности переориентаций молекул.

4. Энергетическое различие между конфигурациями (ближним порядком) в аморфной и кристаллической фазах мало, особенно вблизи границы существования аморфной фазы. К такому выводу приводят следующие наблюдения. Некоторые образцы из этой области, имевшие кристаллический характер при первой съемке, после повторной съемки оказывались в аморфном состоянии, что можно было бы приписать воздействию электронного пучка. Однако при смещении пучка на другие (неэкспонировавшиеся) участки той же пленки регистрировалась аморфная фаза. Естественным предположением является спонтанный переход из кристаллического состояния в аморфное.

5. Время существования аморфной фазы t очень сильно зависит от структурного состояния пленки, которое определяется ее толщиной (см. рис. 3). В области монофазного аморфного состояния возрастание толщины приводит к резкому сокращению времени t. В гетерофазных областях (более толстые пленки) это время увеличивается с толщиной пленок.

Авторы благодарят В. А. Шкловского и А. Т. Пугачева за ценные обсуждения полученных результатов и выражают признательность А. И. Эренбургу за предоставленную возможность ознакомиться с неопубликованными рентгеноструктурными данными для N_2O и соответствующими расчетами.

1. В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко, *УФН* **157**, 311 (1989).
2. O. Bostonjoglo and B. Lischke, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1620 (1967).
3. E. M. Hörl, *Acta Crystallogr.* **B25**, 2515 (1969).
4. S. I. Kovalenko, E. I. Indan, A. A. Khudotyoplaya, and I. N. Krupskii, *Phys. Status Solidi* **A20**, 629 (1973).
5. G. Cardini, G. F. Signorini, P. R. Salvi, and R. Righini, *Chem. Phys. Lett.* **142**, 570 (1987).
6. Д. Н. Гарипоглы, А. С. Дробышев, *ФНТ* **16**, 936 (1990).
7. А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, С. Л. Максимов, Е. А. Самышкин, *ФНТ* **20**, 600 (1994).
8. Н. В. Крайнюкова, М. А. Стржемечный, А. С. Дробышев, *ФНТ*, (в печати).
9. Л. А. Колоскова, И. Н. Крупский, В. Г. Манжелий, Б. Я. Городилов, Ю. Г. Кравченко, *ФТТ* **16**, 3089 (1974).

Diagram of amorphous-crystalline states of nitrogen monoxide thin films

N. V. Krainyukova and M. A. Strzhemechny

Using the transmission electron diffraction method, we studied structural states of solid N_2O as a function of the effective thickness δ of the film deposited from the gas and the condensation temperature T_d at fixed deposition rate. We have found that nitrogen monoxide exhibits an abnormal (among the cryocrystals) ability to form relatively stable amorphous states whose characteristics depend on the deposition parameters indicated above and the heat removal during condensation. The relevant diagram of states is constructed in the coordinates (T_d, δ); the form of the diagram is determined by the thermal conductivities of the film being deposited and the substrate.