

PACS numbers: 07.78.+s, 07.79.-v, 61.05.J-, 61.43.Er, 68.37.Lp, 87.64.Bx, 87.64.Ee

## **Кількісні параметри стохастично нанонеоднорідної структури аморфних плівок системи Ge–Se**

М. Ю. Бобик, В. П. Іваницький, В. С. Ковтуненко\*, В. І. Сабов

*Ужгородський національний університет,  
вул. Капітульна, 13,  
88000 Ужгород, Україна*

*\*Черкаський технологічний університет,  
бульв. Тараса Шевченка, 460,  
18000 Черкаси, Україна*

Поєднанням метод електронної й атомно-силової мікроскопії визначено кількісні параметри наноструктури аморфних плівок системи Ge–Se: розміри неоднорідностей, висоту виступів та глибину впадин рельєфу поверхні, діаметри зерен або стовпчиків, розміри каналів між стовпчиками, розміри нанопор, ступінь нанопористості. Встановлено, що нанонеоднорідності реалізуються завдяки наявності рельєфу поверхні досліджуваних зразків та їх нанопористості.

The quantitative parameters of Ge–Se amorphous films nanostructure: heterogeneity sizes, bumps heights and hollows depths of surface relief, diameters of grains or columns, the channels widths, nanopores size, degree of nanoporosity are determined by combination of both the electron microscopy and the atomic force microscopy. As revealed, the nanoinhomogeneities are realized due to the topography of the samples and their nanoporosity.

Сочетанием методов электронной и атомно-силовой микроскопии определены количественные параметры наноструктуры аморфных плёнок системы Ge–Se: размеры неоднородностей, высота выступов и глубина впадин рельефа поверхности, диаметры зёрен или столбиков, размеры каналов между столбиками, размеры нанопор, степень нанопористости. Установлено, что нанонеоднородности реализуются благодаря наличию рельефа поверхности исследуемых образцов и их нанопористости.

**Ключові слова:** електронна мікроскопія, контраст, аморфні матеріали, мікроструктура.

*(Отримано 6 серпня 2012 р.)*

## 1. ВСТУП

Згідно з електронно-мікроскопічними (ЕМ) дослідженнями, зображення мікроструктури аморфних плівок більшості халькогенідів у тій чи іншій мірі містять нанорозмірні флуктуації контрасту [1]. На ЕМ-знімках даних об'єктів виявляються локальні області різної форми із середніми розмірами від 5 нм до 50 нм. Враховуючи просторовий масштаб та закономірності утворення даних структурних особливостей, можна вважати, що вони відображають стохастично неоднорідну наноструктуру аморфних халькогенідів.

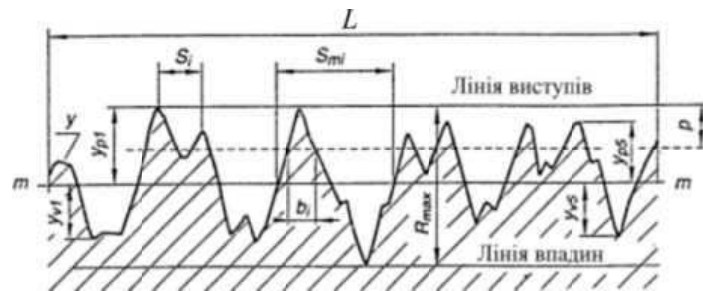
Спостережувані особливості контрасту не можуть бути сформовані за рахунок зміни хімічного складу локальних ділянок зразка, оскільки такий характер наноструктури є типовим для матеріалів різного хімічного складу [2]. Крім того, в більшості випадків стохастично нанонеоднорідними є також зразки, до складу яких входять хімічні елементи, електронні амплітуди розсіювання яких майже однакові (наприклад, Ge, As та Se). Для таких матеріалів варіації хімічного складу практично не впливають на величину контрасту ЕМ-зображень. Тому ми вважаємо, що нанонеоднорідності контрасту аморфних халькогенідів виникають переважно через різницю товщин різних ділянок зразків та їх атомних густин, у тому числі, й за рахунок різної нанопористості цих ділянок.

Для встановлення фізичних механізмів та закономірностей формування таких неоднорідностей важливо визначити кількісні параметри наноструктури халькогенідних плівок. Дану роботу присвячено вирішенню даного завдання для аморфних плівок системи Ge–Se.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Аморфні плівки одержувались методом термічного випаровування вихідних стекол із квазізамкнених танталових комірок на серійній вакуумній установці ВУП-5. Як підложжя для осадження плівок використовували свіжі відколки монокристалів NaCl вздовж площини (001) та очищені хімічним способом тонкі пластинки звичайного кварцового скла. Підложжя, як правило, спеціально не підігрівалися і знаходилися за кімнатної температури. Для ЕМ-досліджень різних халькогенідів одержували зразки з товщинами в діапазоні від 30 до 70 нм. Контроль товщини виконувався ультразвуковою метою та шляхом завдання маси випаровуваної речовини.

Мікроструктура та наноструктура плівок досліджувались на електронному мікроскопі ЭММА-4 методом «на просвіт». Одержані на фотопластинках ЕМ-знімки фотометрувалися та оцифровувалися за методикою [3]. Для теоретичних розрахунків величини ЕМ-контрасту між різними локальними ділянками зображень викорис-



**Рис. 1.** Параметри статистичного оброблення мікрофотограм ЕМ-зображень.

товувалися математичні співвідношення роботи [4].

Для кількісного опису неоднорідностей контрасту ЕМ-зображень ми використовували стандартну процедуру статистичного оброблення кривих фотометрування (рис. 1). Для цього на мікрофотограмі обирається лінійна ділянка, довжина якої  $L$  називається базовою довжиною. На даній частині мікрофотограми розраховуються статистичні параметри неоднорідностей ЕМ-зображень. Базою для таких розрахунків є середня лінія мікрофотограми  $m-m$  (рис. 1), яка розміщується таким чином, щоб у межах базової довжини середньоквадратичний відхил профілю мікрофотограми від даної прямої був мінімальним. Як математична умова розміщення середньої лінії є рівність суми площ виступів сумі площ впадин профілю відносно середньої лінії.

Після визначення положення середньої лінії, вона ставала основою для подальшого статистичного оброблення ЕМ-зображень. Для цього профіль мікрофотограми вже задавався відносно середньої лінії у вигляді функції  $y(x)$ . За даним профілем розраховувалися наступні кількісні статистичні параметри неоднорідностей наноструктури.

Середнє арифметичне відхилення профілю мікрофотограми від середньої лінії —  $R_c = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$ . Цей параметр характеризує ступінь варіації інтенсивності елементів ЕМ-зображення.

Середня висота елементів профілю мікрофотограми —  $R_z$ . Для її розрахунку на мікрофотограмі обиралися  $n$  самих високих виступів  $y_{\max}$  та  $n$  самих глибоких впадин  $y_{\min}$  у межах базової довжини. З такого набору вилучалися один найвищий виступ та одна найглибша впадина; розраховували значення  $R_z = \frac{1}{n-1} \left( \sum_{i=1}^{n-1} |y_{\max i}| + \sum_{i=1}^{n-1} |y_{\min i}| \right)$ . Зазвичай  $n$  дорівнювало 10–15. Параметр  $R_z$  задає середній контраст, який є між елементами зображення.

Найбільша висота елементів профілю  $R_{\max}$  — відстань між лінією виступів і лінією впадин профілю мікрофотограми в межах базової довжини. Лінія виступів профілю визначалася як пряма, що проходить через вершину найвищого з  $n - 1$  вибраних раніше виступів профілю, а лінія впадин — як пряма, що проходить через «дно» найглибшої з п'яти вибраних  $n - 1$  впадин профілю. Ці обидві лінії розташовувалися еквідистантно до середньої лінії в межах базової довжини. Параметр  $R_{\max}$  визначає максимальний контраст, який існує між елементами ЕМ-зображення.

Середній розмір елементів профілю мікрофотограми в межах базової довжини  $S_c$  знаходився як середня довжина відрізка між точками перетину двох найближчих сусідніх виступів та впадин профілю середньої лінії мікрофотограми:

$$S_c = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m S_{mi}, \text{ де } m — \text{кількість врахованих кроків у межах базової довжини. Величина } S_c \text{ характеризує середні лінійні розміри нанонеоднорідностей мікроструктури досліджуваних аморфних плівок.}$$

Середній розмір локальних неоднорідностей профілю мікрофотограми —  $S$ . Він визначався середнім значенням кроку локальних виступів профілю мікрофотограми в межах базової довжини:

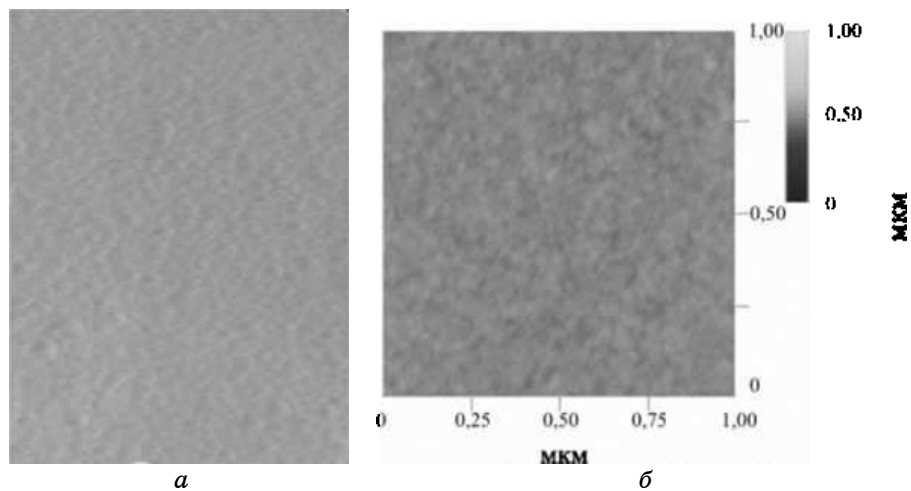
$$S = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l S_i, \text{ де } S_i — \text{довжина кроків локальних нерівностей в межах окремих виступів профілю, а } l — \text{кількість кроків, за якими визначається параметр } S. \text{ Параметр } S \text{ описує розміри окремих елементів будови різних нанонеоднорідних утворень у мікроструктурі аморфних речовин.}$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

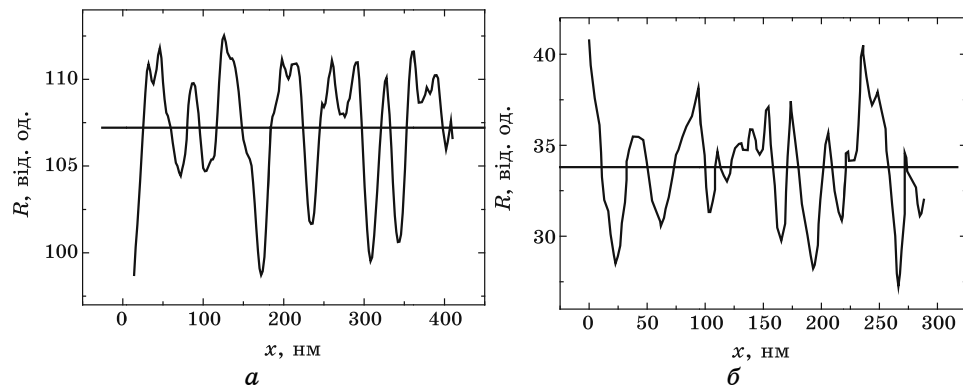
Типові знімки для аморфних плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , одержані на електронному та атомно-силовому мікроскопах, наведено на рис. 2. Криві фотометрування даних зображень наведено на рис. 3.

Після статистичного оброблення наведених на рис. 3 мікрофотограм нами одержано усереднені кількісні параметри ЕМ-зображень мікроструктури аморфних плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  (табл. 1). У цій же таблиці розміщено дані про геометричні параметри топології поверхні плівок, одержані з атомно-силових зображень, а також розраховано параметри наноструктури об'єму плівок.

Оскільки результати атомно-силових досліджень відображають профіль поверхні безпосередньо в нанометрах, то параметри  $R$  задають абсолютні величини поверхневих виступів і впадин у вигляді різниці товщин  $\Delta d$ . Для їх порівняння з даними ЕМ-досліджень об'єму матеріалу, параметри  $R$  ЕМ-знімків мають бути також перераховані з відносних одиниць в абсолютні, тобто у відхилення тов-



**Рис. 2.** Знімки мікроструктури аморфних плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , одержані на електронному (а) та атомно-силовому (б) мікроскопах.



**Рис. 3.** Крива фотометрування ЕМ-знімків (а) та профіль поверхні (б) аморфних плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .

щини локальних ділянок. Для цього ми розраховали величини контрасту  $K$  ЕМ-знімків, які відповідають одержаним вище параметрам  $R_c$ ,  $R_z$ , та  $R_{\max}$ . Розрахунки виконувалися нами за співвідношенням [4]:

$$K = \frac{|\lg(\Phi_2 / \Phi_1)|}{\lg[(\Phi_0 \Phi_0) / (\Phi_1 \Phi_2)]}, \quad (1)$$

де  $\Phi_0$ ,  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  — спадний та прохідний крізь першу і другу аналізовані локальні ділянки фотознімка світлові потоки в процесі фотомет-

ТАБЛИЦЯ 1. Статистичні параметри оброблення знімків плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .

| Результати оцифрування ЕМ-фотозображень                              |                      |           |                      |           |                           |                |            |          |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|---------------------------|----------------|------------|----------|
| Параметр                                                             | $R_c$ ,<br>відн.од.  | $K_c$ , % | $R_z$ ,<br>відн.од.  | $K_z$ , % | $R_{\max}$ ,<br>відн.од.  | $K_{\max}$ , % | $S_c$ , нм | $S$ , нм |
|                                                                      | 2,9                  | 6         | 8,1                  | 8         | 12,3                      | 11             | 34         | 18       |
| Топологічні параметри поверхні в нанометрах з атомно-силових знімків |                      |           |                      |           |                           |                |            |          |
| Параметр                                                             | $R(\Delta d)_c$ , нм |           | $R(\Delta d)_z$ , нм |           | $R(\Delta d)_{\max}$ , нм |                | $S_c$ , нм | $S$ , нм |
|                                                                      | 2,3                  |           | 4,1                  |           | 7,7                       |                | 37         | 17       |
| Розраховані за контрастом різниці товщин локальних ділянок           |                      |           |                      |           |                           |                |            |          |
| Параметр                                                             | $\Delta d_c$ , нм    |           | $\Delta d_z$ , нм    |           | $\Delta d_{\max}$ , нм    |                | $S_c$ , нм | $S$ , нм |
|                                                                      | 5                    |           | 7                    |           | 10                        |                | —          | —        |

рування.

При фотометруванні світловий потік, що потрапляє на фотопластинки, складав  $\Phi_0 = 170\text{--}180$  одиниць рівня сірого, а фотометровані ділянки давали потоки в діапазоні від 75 до 145 одиниць сірого. Розраховані величини контрасту  $K$  також наведено в таблиці 1. Зазначимо, що виконані нами практичні розрахунки контрасту ЕМ зображень з використанням співвідношення (1) показали високу чутливість одержаних значень величини контрасту до точності виконання процедури фотометрування. Особливо значний вплив на одержані результати дає зміна величини спадного світлового потоку. Його варіації на 1–2% призводили до змін величини контрасту  $K$  на 3–5%.

З особливостей ЕМ-зображень випливає, що розраховані контрасти відносяться до парціального внеску пружного некогерентного розсіювання електронів. Тому вважатимемо, що контраст на ЕМ-знімках зумовлений чисто різницями товщин  $\Delta d$  локальних ділянок зразка, які спостерігаються на зображеннях поверхні в атомно-силовому мікроскопі. Тоді можна записати співвідношення між товщинами двох, які формують контраст, локальних ділянок зразка:  $d_2 = d_1 + \Delta d$ . За таких умов, приймаючи незмінними всі інші параметри зразка, з виразу (1) одержуємо:

$$K = \frac{|C - C \exp(-\bar{\sigma} \rho_0 \Delta d)|}{C + C \exp(-\bar{\sigma} \rho_0 \Delta d)} = \frac{|1 - \exp(-\bar{\sigma} \rho_0 \Delta d)|}{1 + \exp(-\bar{\sigma} \rho_0 \Delta d)},$$

де  $C = \exp(-\bar{\sigma} \rho_0 d_1)$ . З даного рівняння випливає, що

$$\exp(-\bar{\sigma} \rho_0 \Delta d) = \frac{1 - K}{1 + K}. \quad (2)$$

Для подальшого розв'язку поставленої задачі треба знати середні атомні перерізи пружного некогерентного розсіювання електронів

$\bar{\sigma}$  та атомну густину досліджуваних матеріалів. Густина плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  була визначена нами експериментально й рівна  $4,5 \text{ г/см}^3$ , що близько до величини густини стекел такого ж хімічного складу [5]. Перерахунок дає відповідну середню атомну густину плівок  $\rho_0 = 38 \text{ ат./нм}^3$ .

Середні атомні перерізи пружного некогерентного розсіювання електронів за межі апертурної діафрагми  $\bar{\sigma}$  в абсолютних одиницях розраховувалися з атомних факторів розсіювання  $F^2(s)$  хімічних елементів селену та германію, які входять до складу досліджуваних зразків. При розрахунках межі інтегрування за векторами розсіювання бралися рівними  $s_\alpha = 12 \text{ нм}^{-1}$ . Таке значення меж відповідає розміру апертурної діафрагми, яка використовувалась у наших ЕМ-експериментах. Оскільки атомні фактори для селену та германію досить близькі, то в розрахунках  $\bar{\sigma}$  для плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  використовувалися значення  $F^2(s)$  для селену. За наведеною методикою ми одержали значення середнього атомного перерізу пружного некогерентного розсіювання електронів плівками в системі Ge–Se  $\bar{\sigma} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^2$ . Ці дані кількісно близькі до наведених у [6] відповідних величин для елементарних германію, селену та інших простих матеріалів.

З розрахованих та експериментально визначених вище вихідних параметрів ми одержали для плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  середнє значення добутку  $\bar{\sigma} \rho_0 = 0,024 \text{ нм}^{-1}$ . Використовуючи цю величину, відповідно до виразу (2), було розраховано різниці товщин локальних ділянок досліджених зразків  $\Delta d$ , які необхідні для створення одержаного експериментально контрасту на ЕМ-зображеннях. Визначені в такий спосіб величини  $\Delta d$  наведено в останньому рядку табл. 1.

Для подальшого аналізу стохастичних неоднорідностей досліджуваних зразків порівняємо наведені в табл. 1 параметри  $\Delta d$  для ЕМ- та атомно-силових досліджень. У першому випадку ці параметри відображають відмінності локальних товщин зразків, а у другому — відмінності топології їх поверхні. Як впливає з такого аналізу, відмінності локальних товщин не можуть бути повністю віднесені за рахунок наявності виступів та впадин на поверхні зразків. При реалізації такої ситуації параметри  $\Delta d$  для ЕМ- та атомно-силових зображень були б дуже близькими. Реально ж ми бачимо суттєво більші їх значення для ЕМ-знімків, у порівнянні з атомно-силовими. Ми вважаємо, що дані відмінності треба віднести на рахунок наявності сильної нанопористості аморфних плівок [7]. При цьому, виходячи з даних табл. 1, можна оцінити середні розміри та частку нанопор від загального об'єму досліджених зразків.

Дійсно, якщо відняти від параметрів  $\Delta d$  об'єму зразків такі ж параметри для їх поверхні, то умовно одержуємо ту середню частину товщини плівки  $\Delta d_n$ , яка зайнята порами. Виконавши такі розрахунки, ми одержуємо в середньому  $\Delta d_n = 3 \text{ нм}$  для плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .

При цьому треба зазначити, що для різних параметрів  $\Delta d$  ( $\Delta d_c$ ,  $\Delta d_z$ ,  $\Delta d_{\max}$ ) величини  $\Delta d_{\text{п}}$  практично не відрізняються. Врахувавши загальну товщину досліджених плівок  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , рівну 70 нм, ми також розраховували відносну об'ємну частку їх нанопористості, яка складає 4,5%. Дуже близькими до одержаних нами кількісних даних є результати дослідження нанопористості різних халькогенідних плівок та стекел у роботі [8]. Визначити точно розміри нанопор у досліджених нами зразках нам не вдалося. Але з темнопольних ЕМ-зображень випливає, що їх величина сумірна з параметрами  $\Delta d_{\text{п}}$ , і варіюється в межах від 1 нм до 3 нм.

Описані вище стохастичні нанонеоднорідності характерні для тонких аморфних плівок системи Ge–Se різних хімічних складів та одержаних у різних технологічних умовах. Чисельні дані експери-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Результати оцифрування та кількісного аналізу ЕМ-зображень аморфних плівок системи Ge–Se товщиною 70 нм (кут конденсації  $\beta = 0^\circ$ ).

| Хімічний склад плівки та метод випаровування                                   | Середній контраст $K$ , % ( $R_z$ , нм) | Середні розміри нанонеоднорідностей $S_c$ , нм |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|
| $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ , дискретне                                     | $< 2$ ( $< 2$ )                         | —                                              |
| $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ , дискретне                                     | 3 (2,5)                                 | 30                                             |
| $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , дискретне                                     | 6 (5)                                   | 35                                             |
| $\text{Ge}_{45}\text{Se}_{45}$ , дискретне                                     | 4 (3)                                   | 15                                             |
| $\text{Ge}_{45}\text{Se}_{55}$ , дискретне,<br>$T_{\text{пл}} = 370 \text{ К}$ | 5 (3,5)                                 | 30                                             |
| $\text{Ge}_{45}\text{Se}_{55}$ , дискретне,<br>$T_{\text{пл}} = 450 \text{ К}$ | 6 (5)                                   | 30                                             |
| Ge, лазерне                                                                    | $< 2$ ( $< 2$ )                         | —                                              |
| $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ , лазерне                                       | 4,5 (3,5)                               | 30                                             |
| $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ , лазерне                                       | 6 (5)                                   | 30                                             |
| $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , лазерне                                       | 9,5 (8)                                 | 35                                             |

**ТАБЛИЦЯ 3.** Результати оброблення знімків на атомно-силовому мікроскопі поверхні аморфних плівок системи Ge–Se товщиною 1 мкм (кут конденсації  $\beta = 0^\circ$ ).

| Хімічний склад плівки та метод випаровування             | Середня висота профілю поверхні $R_z$ , нм | Середні розміри стовпців $S_c$ , нм |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ , дискретне | 5–7                                        | 20–30                               |
| $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{60}$ , дискретне               | 7                                          | 30                                  |
| $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ , дискретне               | 8                                          | 20                                  |
| $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{52}\text{Bi}_{15}$ , дискретне | 5                                          | 30                                  |
| $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ , лазерне                  | 3                                          | 25                                  |

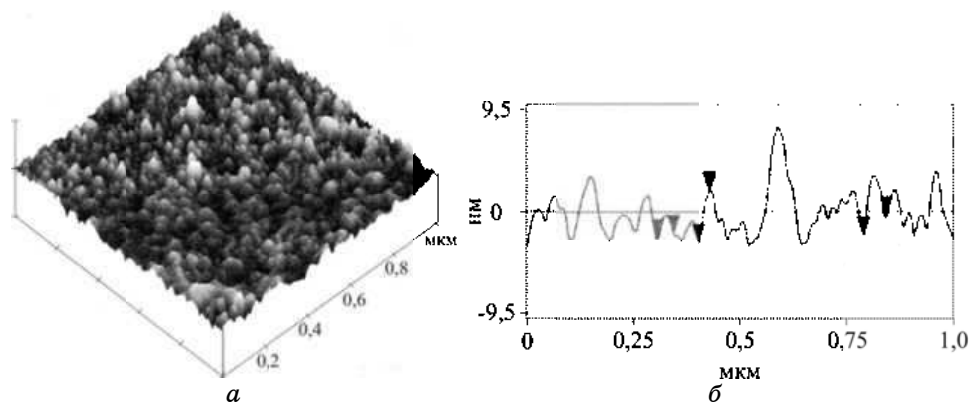


ментальних ЕМ-досліджень їх наноструктури за наведеною вище методикою зведено в табл. 2. Результати дослідження топографії поверхні більш товстих плівок методом атомно-силової мікроскопії наведено в табл. 3.

Використовуючи дані таблиць 2 та 3, коротко охарактеризуємо особливості наноструктури тонких і товстих плівок окремо. Для перших з них амплітудний контраст за величиною змінюється в межах від 0 до 10%. При цьому лише половина даного контрасту може зумовлюватися реальними змінами висоти профілю поверхні таких плівок. Тоді середні відстані між рівнем впадин та рівнем вершин неоднорідностей на поверхні не перевищують 4 нм.

У товстих плівках середня висота стовпчиків на поверхні складає 3–8 нм (рис. 4, табл. 3). З порівняння цих даних випливає, що рельєф поверхні товстих ( $\approx 1$  мкм) плівок халькогенідів германію за своїми середніми параметрами стохастично неоднорідної наноструктури практично «повторює» неоднорідну наноструктуру тонких (70 нм) плівок. Тому можна припустити, що в процесі росту аморфних плівок Ge–Se під час їх конденсації морфологія ростучої поверхні практично не змінюється.

На нашу думку, виявлена стохастично неоднорідна наноструктура аморфних плівок, швидше всього, є наслідком зародкового механізму формування шарів на початкових стадіях їх конденсації. У більш товстих плівках нанонеоднорідність виявляється в рості стовпчиків, які часто є відповідальними за утворення характерної «сіткоподібної» структури конденсованих у вакуумі плівок різних речовин [9]. При цьому розміри окремих стовпчиків у площині товстих плівок збігаються з середніми розмірами окремих «зерен» нанонеоднорідності тонких плівок (табл. 2 та 3). Даний факт свідчить



**Рис. 4.** Знімок на атомно-силовому мікроскопі стовпчикової наноструктури аморфної плівки  $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$  товщиною 1,1 мкм (а) та профіль її поверхневого рельєфу (б).

про те, що стовпчикова структура більш товстих аморфних плівок значною мірою є результатом еволюції нанонеоднорідної структури тонких плівок у процесі їх росту.

Зазначимо, що нанонеоднорідна структура дуже часто спостерігається як в аморфних, так і в кристалічних конденсатах найрізноманітніших речовин. Таку мікроструктуру ще називають стовпчиковою. Найбільш виразно стовпчикова наноструктура виявляється в плівках, одержаних при похилому падінні парового потоку на підкладку. При цьому стовпчики орієнтуються вздовж напрямку даного потоку із нахилом до його джерела. Якщо кут конденсації (кут між нормаллю до підкладки та напрямком парового потоку) рівний  $\beta$ , то кут  $\alpha$  нахилу стовпчиків відносно нормалі, в більшості випадків, добре узгоджується із співвідношенням  $2\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta$  [10]. Дану закономірність називають правилом тангенса. Посилення ступеня нанонеоднорідності конденсатів з ростом  $\alpha$  дає змогу припустити, що утворення стовпчикової мікроструктури є наслідком «затінення» частини ростучої поверхні плівки від спадного парового потоку топологічними неоднорідностями даної поверхні.

Дана гіпотеза перевірялася комп'ютерним моделюванням [11, 12]. Його результати показують, якщо за головний параметр перебігу процесів конденсації взяти рухливість адсорбованих на поверхні підкладки атомів, то стовпчикова наноструктура може дійсно виникати виключно за рахунок затінювальної дії вже сконденсованих атомів на атоми, що надходять з парового потоку (так званий ефект самозатінення). При цьому характер нанонеоднорідності одержаних моделей в цілому добре описує реальні стовпчикові наноструктури, одержані при різних кутах конденсації: відстань між стовпчиками і чіткість їх виділення збільшується з ростом  $\beta$ , а орієнтація стовпчиків задовільно описується правилом тангенсів. Результати моделювання показують також, що навколо окремих стовпчиків формуються ділянки плівки з меншою густиною. Характерний розмір цих ділянок сумірний з середньою довжиною пробігу адсорбованих атомів на підложжі. Ефект самозатінення та інтенсивність утворення нанопор навколо стовпчиків різко посилюються, якщо швидкість міграції адсорбованих атомів до затінених ділянок менша, ніж швидкість формування нанопор у процесі конденсації.

Моделювання також показало, що при нормальному падінні парового потоку на підкладку самозатінення практично не впливає на процеси росту плівки. Саме тому модель самозатінення було доповнено ідеєю про визначальну роль у формуванні стохастичних нанонеоднорідностей зародкового механізму початкових етапів конденсації плівок [13]. Розростаючись, зародки перетворюються в окремі острівці. При подальшому рості розміри острівців збільшуються, а відстані між ними зменшуються. За таких умов між острівцями утворюються локальні області конденсату з високою концентраці-

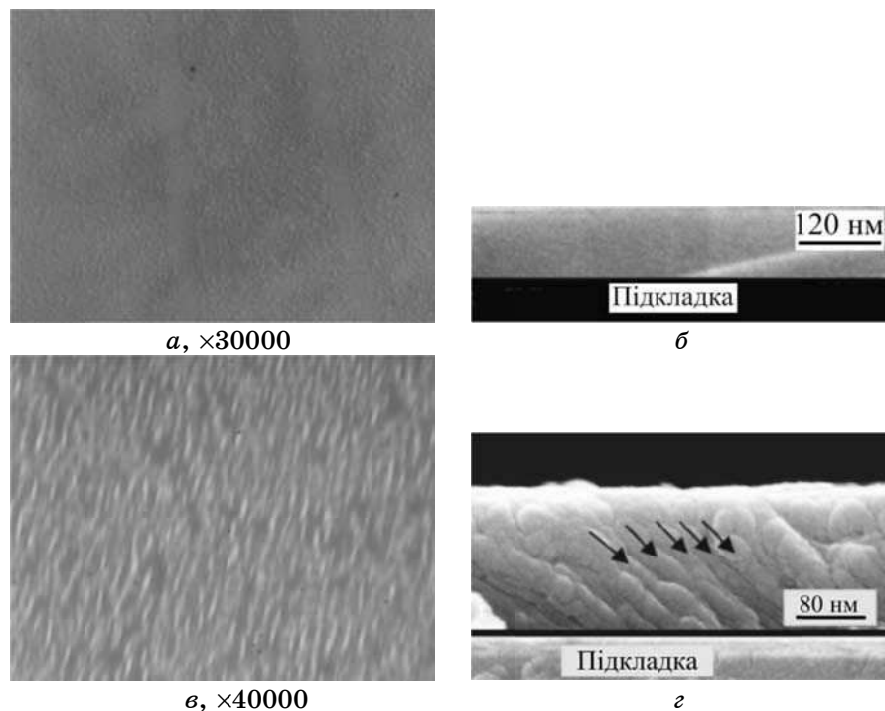
єю дефектів та нанопор. Ці області перешкоджають швидкому зростанню острівців і тому програмають утворення тривимірної стовпчикової або зернистої наноструктури плівок як при нормальному, так і при похилому надходженні парового потоку на ростучу поверхню конденсатів.

Одержані нами закономірності підтверджують наявну гіпотезу про визначальну роль у формуванні стохастично нанонеоднорідної мікроструктури аморфних плівок зародків та острівців конденсованої фази на її ростучій поверхні [10]. Якщо припустити, що висота стовпчиків мало змінюється в процесі конденсації, то в такому випадку як для тонких плівок, так і для товстих шарів середні висоти нанонеоднорідностей над поверхнею конденсату мають бути приблизно однакові. Дані таблиць 2 та 3 підтверджують ці закономірності. Крім того, аналіз показує, що при збільшенні товщини осаджуваної плівки від  $\approx 0,1$  до 1 мкм (десятикратне збільшення) середня висота нанонеоднорідностей зростає лише на кілька нанометрів. При цьому висоти неоднорідностей відповідають середнім розмірам критичних зародків аморфного конденсату на зародковій та острівцевій стадії його росту.

Для перевірки можливості використання запропонованих моделей щодо пояснення механізмів формування стохастично нанонеоднорідної мікроструктури аморфних плівок халькогенідів германію ми виконали ЕМ-дослідження тонких конденсатів  $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$  товщиною порядку 100 нм, осаджених методом дискретного термічного випаровування при кутах конденсації  $0^\circ$  та  $70^\circ$ . При цьому вивчалася як «усереднена» мікроструктура всього об'єму плівок методом просвічуваної електронної мікроскопії, так і її особливості в площині перерізу шару перпендикулярно до підкладки методом растрової електронної мікроскопії. Для останніх досліджень виконувався відкол підложжя разом із наявною на ньому плівкою. Одержані нами результати таких досліджень наведено на рис. 5.

З аналізу одержаних ЕМ-знімків чітко простежується тенденція переходу від слабо нанонеоднорідних, з ледь помітною «зернистістю», конденсатів при нормальному падінні парового потоку (рис. 5, а, б) до чітко вираженої стовпчикової їх мікроструктури при кутах конденсації  $\beta = 70^\circ$ . При цьому в косоосаджених конденсатах нахил стовпчиків (стрілки на рис. 5, з) задовольняє правило тангенсів з точністю до 15%. Відповідно, одержані нами результати для аморфних плівок халькогенідів германію повністю узгоджуються із запропонованими моделями формування стохастично нанонеоднорідної зернистої та стовпчикової мікроструктур вакуумних конденсатів.

Нами було досліджено також відмінності кількісних параметрів нанонеоднорідності сконденсованих при різних кутах аморфних плівок  $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ , описаними вище методами оброблення ЕМ-знімків.

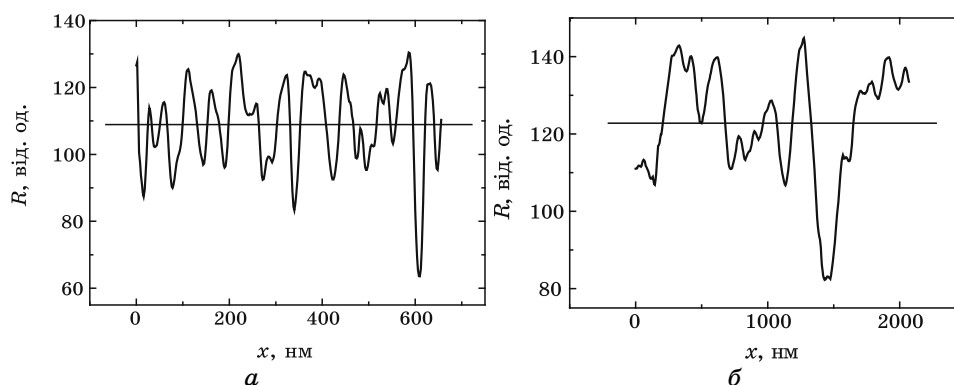


**Рис. 5.** ЕМ-зображення аморфних плівок  $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ , одержані методами просвічуваної (а, в) та растрової (б, г) електронної мікроскопії. Кут конденсації  $\beta = 0^\circ$  (а, б) та  $\beta = 70^\circ$  (в, г).

Узагальнені результати даних досліджень наведено на рис. 6 та в табл. 4. Вони також підтверджують реальність запропонованих моделей. При великих кутах конденсації розміри нанонеоднорідностей збільшуються майже вдвічі і стають різко анізотропними, в порівнянні з нормально сконденсованими плівками. При цьому ступінь їх нанопористості, оцінений за параметром  $\Delta d_n$ , зростає більш ніж утричі.

Для кутів  $\beta = 0^\circ$  звертає на себе увагу і дуже слабкий прояв каналів між зернами, розміри яких оцінюються величинами порядку 1 нм, що відповідає реальним довжинам вільного пробігу адсорбованих частинок на підкладці [1]. У той же час, розміри каналів між стовпчиками косоосаджених плівок стають значними ( $d_n \approx 7\text{--}10$  нм), вказуючи на суттєво більшу нанопористість таких конденсатів.

Наведені вище результати експериментального дослідження неоднорідності аморфних плівок вказують на особливо важливе значення в їх прояві енергії частинок, що конденсуються. При дискретному термічному випаровуванні температура випаровування  $T_v$  суттєво вища, ніж при простому термічному осадженні. Відповідно,



**Рис. 6.** Криві фотометрування ЕМ-зображення «на просвіт» аморфних плівок  $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ , одержаних при куті конденсації  $70^\circ$ : *a* — перпендикулярно напрямку розміщення стовпчиків; *б* — вздовж цього напрямку.

більшою є і енергія частинок, які потрапляють на підкладку. Цей фактор зумовлює підвищення рухливості адсорбованих частинок на підкладці і повинен сприяти формуванню більш однорідної наноструктури. Саме такі результати ми одержали при осадженні аморфних плівок різних халькогенідів германію (табл. 2 та 3). При термічному випаровуванні в них реалізується суттєво зерниста наноструктура, тоді як плівки, одержані методом дискретного випаровування, більш нанооднорідні. Таку ж поведінку спостерігали і в аморфних плівках Ge в роботі [14]. Ще більша роль підвищення енергетичної активності частинок пари виявляється в методах імпульсного лазерного осадження, в межах яких утворюються конденсати з дуже малим ступенем прояву нанооднорідності (табл. 2).

Зазначимо також, що якісно повністю аналогічні нашим експе-

**ТАБЛИЦЯ 4.** Вплив кута конденсації парового потоку  $\beta$  на параметри стохастично нанооднорідної мікроструктури плівок  $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ .

| Параметр              | $\beta = 0^\circ$ | $\beta = 70^\circ$ у перпендикулярному до потоку напрямку | $\beta = 70^\circ$ у паралельному до потоку напрямку |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $R_c$ , відн.од.      | 3,1               | 10,7                                                      | 11,3                                                 |
| $R_z$ , відн.од.      | 7,3               | 25,3                                                      | 27,0                                                 |
| $R_{\max}$ , відн.од. | 10,6              | 35                                                        | 37                                                   |
| $S_c$ , нм            | 37                | 55                                                        | 357                                                  |
| $S$ , нм              | 19                | 28                                                        | 109                                                  |
| $K$ , %               | 5,5               | 18,5                                                      | 20                                                   |
| $\Delta d_n$ , нм     | 5                 | 16                                                        | 17                                                   |
| $d_n$ , нм            | $\cong 1$         | 10                                                        | —                                                    |

риментальним результатам щодо нанонеоднорідності аморфних плівок халькогенідів германію є дані, одержані на багатьох аморфних плівках і стеклах інших матеріалів, зокрема, наведені в роботах [15–19]. Наші дослідження дозволяють перевести вивчення таких неоднорідностей на суттєво вищий рівень знаходження їх різних кількісних параметрів, а, відповідно, і на можливість встановлення строгих закономірностей та механізмів формування мікроструктури вакуумних конденсатів.

У загальному, формуванню більш однорідної наноструктури сприяють збільшення кінетичної енергії частинок пари, зменшення тиску залишкових газів підковпакового об'єму та наближення напрямку надходження парового потоку на підкладку до перпендикулярного площині підложжя. Зазначені тенденції вписуються в загальну закономірність — процесу утворення стовпчиків та зерен сприяють ті технологічні фактори, які зменшують рухливість адсорбованих частинок на підложжі і збільшують можливість проникнення домішок залишкових газів у матрицю конденсату. У цьому відношенні нами виявлено неоднозначний вплив на ступінь нанонеоднорідності аморфних плівок лише температури їх конденсації або технологічних температур підложжя.

Для халькогенідів, у більшості випадків, при їх підвищенні нами спостерігався ріст ступеня нанонеоднорідності аморфних конденсатів. Однак, в окремих плівках спостерігалася і протилежна поведінка. Такі ефекти зазначені авторами роботи [20]. З ростом температури підкладки від 300 К до 530 К стовпчикова наноструктура аморфних плівок Ge поступово згладжувалася і ставала практично наооднорідною. Але при подальшому підвищенні температури підкладки до 590 К в конденсатах знову з'являлися значні нанонеоднорідності у вигляді особливих «доменів» із середніми розмірами до 20 нм.

Зазначимо також, що в кристалічних плівках підвищення температури підкладки завжди зумовлює зменшення прояву зернистості та стовпчикової наноструктури [13]. Інші тенденції прояву цих властивостей в аморфних конденсатах свідчать про існування суттєвих відмінностей між процесами зростання, коалесценції та коагуляції окремих кристалічних і аморфних острівців на поверхні підкладки при конденсації пари. Виявлення таких відмінностей є важливим завданням теоретичних і, особливо, експериментальних досліджень на майбутнє.

Аналіз всіх наведених вище даних також вказує на те, що при формуванні амплітудного контрасту ЕМ-зображень аморфних плівок халькогенідів беруть участь кілька факторів. Основними з них є відмінності товщини локальних ділянок плівок, їх нанопористість та наномасштабні флуктуації густини. При цьому для визначення ступеня прояву кожного з цих факторів необхідні комплексні дослідження з використанням незалежних методів вимірювання пере-

рахованих факторів окремо.

#### 4. ВИСНОВКИ

Поєднанням методів електронної та атомно-силової мікроскопії визначено кількісні параметри стохастично неоднорідної наноструктури аморфних плівок халькогенідів системи Ge–Se товщиною 60–100 нм: середні розміри неоднорідностей 15–35 нм; середня висота виступів та середня глибина впадин рельєфу поверхні 3–8 нм; середні діаметри зерен або стовпчиків 20–30 нм; середні розміри каналів між стовпчиками 3–4 нм. На ЕМ-зображеннях таким неоднорідностям відповідає величина контрасту між різними локальними ділянками 2–20%. Встановлено, що параметри стохастичної нано-неоднорідності сильно залежать від технологічних умов осадження плівок.

Експериментально показано, що стохастична нано-неоднорідність реалізується завдяки двом основним внескам: наявності рельєфу поверхні досліджуваних зразків та їх нанопористості. З одержаних даних зроблено оцінку ступеня нанопористості аморфних плівок різних халькогенідів, яка складає 3–5%. При цьому середні розміри нанопор знаходяться в межах від 1 до 3 нм. Виявлено також, що ступінь нанопористості різко зростає при похилому падінні парового потоку на підложжя в процесі конденсації плівок.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. П. Іваницький, *Механізми формування стохастично неоднорідної структури аморфних халькогенідів систем  $A^{IV}-B^V-X^{VI}$*  (Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра фіз.-мат. наук ... спец. 01.04.07–фізика твердого тіла) (Харків: 2008).
2. В. С. Ковтуненко, *Структура аморфних плівок напівпровідників системи Ge–Sb–Se* (Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук ... спец. 01.04.10–фізика напівпровідників і діелектриків) (Ужгород: 2009).
3. В. П. Іваницький, М. Ю. Бобик, *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**, № 3: 589 (2007).
4. М. Ю. Бобик, Є. І. Боркач, В. П. Іваницький, В. І. Сабов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **10**, № 3: 423 (2012).
5. S. Asokan, M. V. N. Prasad, G. Parthasarathy, and E. S. R. Gopal, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 7: 808 (1989).
6. А. Н. Пилянкевич, *Просвечивающая электронная микроскопия* (Київ: Наукова думка: 1975).
7. В. К. Малиновский, Н. В. Суровцев, *Физика и химия стекла*, **26**, № 3: 315 (2000).
8. В. Н. Новиков, *Наноструктура и низкоэнергетические колебательные возбуждения в стеклообразных материалах* (Автореф. докт. дис.) (Новосибирск: Институт автоматизации и электрометрии СО РАН: 1992).

9. Б. Н. Грудин, В. С. Плотников, В. К. Фищенко, *Моделирование и анализ изображений в электронной и оптической микроскопии* (Владивосток: Дальнаука: 2001).
10. A. G. Dirks and H. J. Leamy, *Thin Solid Films*, **47**, No. 1: 219 (1977).
11. Ю. А. Скаков, В. С. Алейников, Ю. Ф. Бондаренко и др., *Докл. АН СССР*, **278**, № 5: 1120 (1984).
12. Э. Лими, Г. Гилмер, А. Диркс, *Актуальные проблемы материаловедения* (Москва: Мир: 1983), вып. 2.
13. Н. Г. Находкин, А. И. Новосельская, А. Ф. Бардамид, *Физ. техн. полупровод.*, **19**, вып. 11: 1918 (1985).
14. S. Boycheva and V. Vassilev, *JOAM*, **4**, No. 1: 33 (2002).
15. R. J. Martín-Palma, J. V. Ryan, and C. G. Pantano, *JAP*, **101**: 5 (2007).
16. U. Koster, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **10**, Nos. 1–4: 129 (1979).
17. F. O. Mear, M. Essi, M.-F. Guimon, and A. Pradel, *Chalcogenide Letters*, **5**, No. 6: 117 (2008).
18. S. Boycheva and V. Vassilev, *JOAM*, **4**, No. 1: 33 (2002).
19. R. M. Almeida, L. F. Santos, A. Simens, As. Ganjoo, and J. Himanshu, *J. Non-Crystalline Solids*, **353**: 2066 (2007).
20. Н. Г. Находкин, А. Ф. Бардамид, А. И. Новосельская, К. И. Якимов, *Физика твердого тела*, **29**, № 3: 715 (1987).