

УДК 539.24; 539.25

М.Ю. Бобик<sup>1</sup>, В.П. Іваницький<sup>1</sup>, В.С. Ковтуненко<sup>2</sup>, М.М. Рябощук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 13

e-mail: ivanc@mail.uzhgorod.ua

<sup>2</sup>Черкаський державний технологічний університет, 18006, м. Черкаси, бул. Шевченка, 460

## ПРИРОДА ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ В АМОРФНИХ ПЛІВКАХ ТРИСУЛЬФІДУ МИШ'ЯКУ

Експериментально визначено кількісні параметри контрасту на електронно-мікроскопічних зображеннях фазових неоднорідностей аморфних плівок  $As_2S_3$ . Показано, що даний контраст має дифракційну природу і зумовлений відмінностями розсіювання електронів різними ділянками зразків як за пружним когерентним, так і за непружним механізми. Основою утворення такого контрасту є відмінності ближнього та проміжного порядку двох аморфних станів плівок.

**Ключові слова:** електронна мікроскопія, аморфний стан, поліморфізм.

### Вступ

При електронно-мікроскопічних (ЕМ) дослідженнях у багатьох аморфних плівках та стеклах халькогенідів спостерігаються різні фазові неоднорідності, а при нагріванні до певної температури в них ініціюються термостимульовані фазові перетворення із збереженням аморфності структури. У літературі пропонується багато механізмів і моделей для пояснення описаних перетворень [1–3]: зміна типу, концентрації та зарядового стану дефектів; окислення в залишковій атмосфері мікроскопа, подібно процесам, які спостерігаються в окислах різних металів; полімеризаційні реакції в неупорядкованій атомній сітці; релаксація напруг; структурні зміни на рівні ближнього та проміжного порядку, тощо. Однак, однозначного, фізично строгого пояснення таких явищ на сьогодні не зроблено. Тому в даній роботі на основі нових методів кількісного аналізу ЕМ зображень проводиться уточнення можливої природи спостережуваних фазових неоднорідностей та фазових перетворень аморфних халькогенідів миш'яку.

### Методика досліджень

Аморфні плівки одержувались методом термічного випаровування вихідних стекол із безпосередньо розжарюваних квазізамкнених танталових комірок на

серійній вакуумній установці ВУП-5. В якості підкладок для осадження плівок використовували свіжі відколки вздовж площини (001) монокристалів NaCl та очищені хімічним способом тонкі пластинки звичайного кварцового скла. Підкладки, як правило, спеціально не підігрівалися і знаходилися при кімнатній температурі. Для ЕМ досліджень різних халькогенідів отримували зразки з товщинами в діапазоні від 30 до 70 нм. Контроль товщини проводився ультразвуковим методом та шляхом завдання маси випарованої речовини. Прецизійний контроль можливих стимульованих змін товщини здійснювався профілографом Dektak-150. Густина плівок вимірювали прямим методом за методикою [4].

Мікроструктура та фазові неоднорідності плівок досліджувались на електронному мікроскопі ЭММА-4 методом «на просвіт». Отримані на фотопластинках ЕМ знімки фотометрувалися та оцифровувалися за методикою [5]. Для теоретичних розрахунків величини ЕМ контрасту між різними локальними ділянками зображень використовувалися математичні співвідношення роботи [6].

### Результати досліджень та їх аналіз

При ЕМ дослідженнях мікроструктури аморфних халькогенідів миш'яку фазові перетворення спостерігаються у вигляді появи на зображенні поблизу країв сіточ-

ки-об'єктотримача протяжних більш «темних» областей (рис. 1а). Різні за контрастом ділянки зображення відповідають двом станам плівок: вихідному і такому, що зазнав структурного перетворення. Межа між зазначеними ділянками плівки завжди різка (рис. 1а). Ця межа переміщується з певною швидкістю до центра комірки сіточки-тримача поки вся плівка не перейде в кінцевий стан. Саме перетворення між двома аморфними станами у всіх досліджених плівках виявилось повністю нереверсивним. Плівки в початковому і кінцевому станах відрізняються і електроннограмми: після перетворення різко зменшується за інтенсивністю або зовсім зникає перший різкий дифракційний пік (рис. 1б, в), сильно змінюється інтенсивність і розташування інших розмитих рефлексів електроннограм.

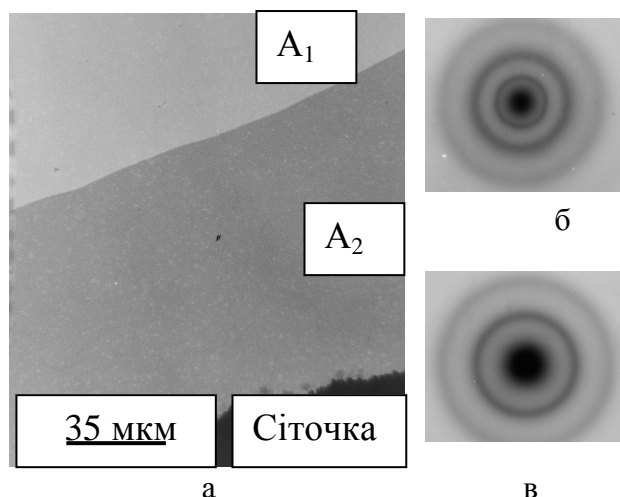


Рис. 1 ЕМ зображення фазового перетворення в аморфних плівках  $As_{40}S_{60}$  (а), електроннограмми вихідного (б) і кінцевого (в) структурних станів.

Описані структурні перетворення проходять і у плівках на підкладках, але для цього потрібно було їх нагрівати до значно вищих температур, близьких до температур склування відповідних стекел.

На першому етапі ми перевірили можливість зміни густини та товщини плівок  $As_{40}S_{60}$  у процесі термостимульованих перетворень. Для цього були зняті нанопрофілограми краю свіжоосащеної плівки на підкладці. Після цього плівки були прогріті протягом кількох годин у вакуумі при температурі 390 – 420 К.

Електроннографічні дослідження показали повний їх перехід у новий структурний стан. Зняті ж на прогрітих плівках нанопрофілограми не показали змін їх товщини, більших за межі похибки вимірювань  $\pm 5$  нм. Не було виявлено і помітних змін густини плівок товщиною 1 мкм після їх прогріву.

Тому, на нашу думку, контраст між ділянками ЕМ знімку на рис. 1а є структурно-фазовим. Він зумовлений тим, що при формуванні зображення апертурна діафрагма виділяє не лише центральний пучок мікроскопа, а й значну частину загальної інтенсивності розсіювання до хвильових векторів  $s = 5 - 15 \text{ нм}^{-1}$  (рис. 2).

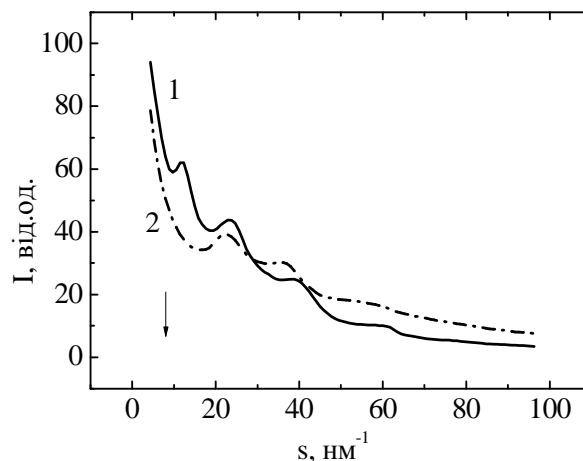


Рис. 2. Нормовані дифрактограми аморфних плівок  $As_2S_3$  товщиною 70 нм у вихідному стані (1) та після структурного перетворення (2). Стрілкою на рисунку позначено границю апертурної діафрагми.

Для вихідного стану свіжоосаджених плівок халькогенідів миш'яку характерна наявність першого різкого дифракційного піку при  $s = 8 - 13 \text{ нм}^{-1}$ . Тому він повністю або частково попадає в область «прозорості» апертурної діафрагми. У кінцевому структурному стані після прогріву цей пік відсутній, внаслідок чого через діафрагму проходить менша інтенсивність дифрагованого електронного пучка, зумовлюючи більш темне зображення цього стану. Відповідно, величина контрасту між ділянками ЕМ зображення на рис. 1а має зменшуватися із зменшенням розмірів апертурної діафрагми. При цьому залежність величини контрасту від апертурного кута мала б визначатися сумарним вкладом пружного та непружного

розсіювання електронів, які формують загальну електронограму досліджуваних зразків.

У пружне розсіювання вносять вклад електрони, розсіяні за двома механізмами: когерентно та некогерентно. Інтенсивність пружного некогерентного розсіювання визначається хімічним складом досліджуваних ділянок зразка. Проведений нами рентгеноспектральний аналіз показав, що він не змінюється у процесі стимульованих структурних перетворень. Тому пружне некогерентне розсіювання не буде вносити вклад у контраст ЕМ зображень між ділянками двох різних станів на рис. 1а.

Припустимо, що контраст на ЕМ зображенні між різними структурними станами зумовлений відмінностями їх перерізів пружного когерентного розсіювання  $\sigma_{к1}$  та  $\sigma_{к2}$ . Різницю між даними величинами позначимо через  $\Delta$ . Тоді можна записати, що  $\sigma_{к2} = \sigma_{к1} + \Delta\sigma$ . У таких умовах, враховуючи незмінність атомної густини ( $\rho_{01} = \rho_{02} = \rho_0$ ) та товщини ( $d_1 = d_2 = d$ ) різних структурних ділянок для ЕМ контрасту можна записати співвідношення [6]:

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

Із даного рівняння отримуємо, що

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

Застосовуючи отримане співвідношення, можна розрахувати величину контрасту, яка має спостерігатися на границі розділу двох структурних станів на ЕМ зображеннях. Експериментально ми виміряли атомну густину плівок  $\rho_0 = 37,5 \text{ ат./нм}^3$  та їх товщину  $d = 70 \text{ нм}$ . Для експериментального знаходження перерізів пружного розсіювання  $\sigma_{к1}$  та  $\sigma_{к2}$  ми профотометрували електронограми від двох різних структурних станів та за методикою [7] визначили їхні нормовані структурні фактори й функції некогерентного фону. Із цих даних за співвідношеннями, наведеними в роботі [6], були

розраховані відповідні перерізи розсіювання електронів різними ділянками плівок  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  (табл. 1).

Таблиця 1

**Перерізи пружного когерентного та непружного розсіювання електронів аморфними плівками  $\text{As}_2\text{S}_3$  у різних структурних станах**

Структурний стан	$\sigma_k, \text{нм}^2$	$\sigma_n, \text{нм}^2$	$\sigma_k + \sigma_n, \text{нм}^2$
Вихідний	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
Після перетворення	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$

Використовуючи отримані значення фізичних величин та математичний вираз (1) можна легко показати, що якщо контраст на ЕМ зображенні (рис. 1) повністю віднести на рахунок пружного когерентного розсіювання електронів, то він буде рівний  $K \approx 8 \%$ . Але визначена з профотометрованих знімків експериментальна величина контрасту рівна  $18 \pm 2 \%$ . Отже, наше припущення, що наявний контраст на ЕМ знімках зумовлений відмінностями лише у пружному когерентному розсіюванні, хибний. Подібний аналіз, проведений для непружного розсіювання електронів, дає в результаті розраховану величину  $K \approx 13 \%$ , яка теж досить далека від експериментальної. І, лише, якщо одночасно врахувати вклади обох розглянутих вище видів розсіювання електронів у формування контрасту, отримаємо модельне значення  $K \approx 21 \%$ , яке у межах похибки дуже близьке до експериментального. Таким чином, контраст на ЕМ зображенні структурного перетворення (рис. 1а) зумовлений відмінностями розсіювання електронів як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. При цьому основою утворення такого контрасту є відмінності атомної структури двох аморфних станів однієї і тієї ж плівки.

Отримані кількісні дані підтверджуються і якісно. Як слідує із знімку рис. 1а, відмінності в розсіюючій здатності двох ділянок плівки досить суттєві. У той же час, порівняння інтенсивностей когерентного розсіювання електронів цими

ділянками у межах апертурної діафрагми (рис. 3) вказує на незначні кількісні відхилення між ними, які реально не можуть дати великої величини контрасту. Інтенсивності ж загального пружного когерентного та некогерентного розсіювань цих ділянок (рис. 2) відрізняються значно сильніше і можуть відповідати величині спостережуваного контрасту.

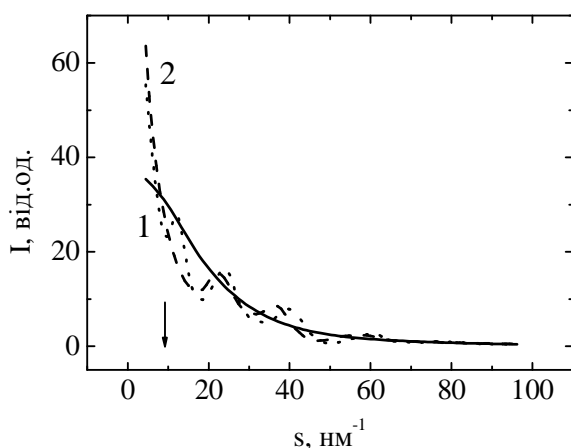


Рис. 3. Нормовані інтенсивності когерентного розсіювання електронів аморфними плівками  $As_2S_3$  товщиною 70 нм у вихідному стані (1) та після структурного перетворення (2). Стрілкою на рисунку позначено границю апертурної діафрагми.

Відмітимо деякі проблематичні питання, які слідує із наведеного вище аналізу. Теоретично величина інтенсивності непружного розсіювання електронів визначається лише кількістю атомів, які входять у досліджуваний зразок. Оскільки наведені на рис. 2 та 3 результати відносяться до різних ділянок однієї і тієї ж аморфної плівки, то вони мали б давати однакове непружне розсіювання. Однак, як слідує із табл. 1, інтенсивності цього розсіювання суттєво відрізняються для різних ділянок. Такі ж результати отримували й інші автори [8, 9], які вивчали закономірності непружного розсіювання різними речовинами.

Така поведінка пояснюється вкладом процесів кратного розсіювання електронів на зразках, товщиною 50 – 100 нм. У результаті, після першого акту розсіювання певний електрон може розсіятися вдруге (а, можливо, і втретє). При цьому у даних актах можуть реалізовуватися різні комбінації механізмів розсіювання, наприклад, пружне – непружне – непружне

чи пружне – пружне – непружне. Але будь-який такий процес кратного розсіювання буде давати вклад саме в інтенсивність непружного розсіювання [8]. Непрямим свідченням можливості прояву таких явищ є кореляції в поведінці інтенсивності непружного та пружного когерентного розсіювань: у тих діапазонах хвильових векторів, де більше пружне когерентне розсіювання, спостерігається і більше непружне розсіювання. Однак, на сьогодні дана проблема не знайшла однозначного вирішення і вимагає проведення цілеспрямованих як теоретичних, так і експериментальних досліджень, які виходять за рамки нашої роботи.

Одночасно, виявлені нами закономірності показують, що застосовані експериментальні методи кількісного аналізу контрасту ЕМ зображень аморфних речовин можуть застосовуватися не лише для зразків з переважанням однократного розсіювання, а і для об'єктів, в яких реалізується інтенсивне кратне розсіювання.

Виявлене структурне перетворення зі збереженням аморфності зразків плівок  $As_{40}S_{60}$  має чітко виражений пороговий характер, тобто розпочинається при певній граничній температурі прогріву плівки. Витримка цієї ж плівки при температурах на 10–15 градусів нижче граничної навіть протягом кількох годин не ініціювала такого перетворення. При цьому величина граничної температури, а також наявність і характер протікання структурного перетворення сильно залежать від технологічної передісторії плівок.

У літературі інтенсивно дискутуються механізми таких перетворень [10]. З нашої точки зору, найбільш імовірним із них є механізм термостимульованої полімеризації слабо пов'язаних між собою молекулярних структурних фрагментів свіжоосадженої плівки у просторово більш неперервну та більш неорядковану сітку атомів. Отримані нами та іншими дослідниками результати свідчать про те, що структурні перетворення полімеризаційного типу є загальною рисою більшості аморфних халькогенідів. Їх першопричиною виступає складна будова атомної

сітки сконденсованих плівок, в якій реалізується значна концентрація різних молекулярних фрагментів, стохастично розподілених у неупорядкованій матриці [1].

### Висновки

Використовуючи теоретичні співвідношення та розроблені експериментальні методики встановлено, що контраст на ЕМ зображеннях структурних перетворень та ряду фазових неоднорідностей в аморфних плівках халькогенідів зумовлений відмін-

ностями розсіювання електронів різними ділянками зразків однакового хімічного складу як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. Показано, що основою утворення такого контрасту є відмінності атомної структури ближнього та проміжного порядку двох аморфних станів однієї і тієї ж плівки. При відмінності хімічного складу різних ділянок плівок у контраст фазових неоднорідностей дає суттєвий вклад і пружне некогерентне розсіювання електронів.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Голомб Р.М. Коливні спектри стекол  $As(Ge)_xS_{100-x}$  при варіації енергії збуджуючих фотонів та першопринципні розрахунки властивостей кластерів  $As(Ge)_nS_m$ : Автореф. дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фіз.-мат. наук / Ужгородський національний університет. – Ужгород, 2007. – 17 с.
2. Radionov A.N., Kalendarev R.J., Shendrik A.N., Zakis Yu.R. Photoinduced paramagnetic states of yellow arsenic // *Phys. status solidi*. – 1983. – V.A79. – №2. – P.K151-154.
3. Макаренко В.В., Таланов Н.Д., Астахова Г.В., Соклаков А.И. Рентгенографическое изучение структуры молекулярных группировок, возникающих при полимеризации фосфора // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1983. – Т.19, №4. – С. 601-605.
4. Колюшко С.А., Иваницкий В.П., Рубиш И. Д. Определение плотности аморфных пленок системы As – Se // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1990. – Т.26, №12. – С. 1329 – 1330.
5. Іваницький В.П., Бобик М.Ю. Методика комп'ютерного мікрофотометрування електронномікроскопічних фотграфічних зображень // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т.8, №3, С. 589 – 592.
6. Бобик М.Ю., Боркач Є.І., Іваницький В.П., Сабов В.І. Теорія формування контрасту електронномікроскопічних зображень аморфних речовин складного хімічного складу // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2011.
7. Стецов Я.И. Новый способ определения нормирующего множителя при электронографических исследованиях структуры аморфных веществ // *Кристаллография*. – 1973. – Т.18, №2. – С. 257 – 262.
8. Пилянкевич А.Н., Верещака В.М. Простая формула аппроксимации сечений упругого и неупругого рассеяния электронов // *Заводская лаборатория*, 1983. – 49 10 26-29.
9. Mkhoyan K.A. Critical role of inelastic interactions in quantitative electron microscopy // *Physical review letters*. 02/2008; 100(2):025503.
10. De Neufville J.P., Moss S.C., Ovshinsky S.R. Photostructural transformation in amorphous  $As_2S_3$  and  $As_2Se_3$  films // *J. non-crystalline solids*. – 1973. – V.13, №2. – P. 191-203.

Стаття надійшла до редакції 14.12.2011

M.Yu. Bobyk<sup>1</sup>, V.P. Ivanitsky<sup>1</sup>, V.S. Kovtunenکو<sup>2</sup>, M.M. Ryaboschuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 13 Kapitulna Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

e-mail: [ivanc@mail.uzgorod.ua](mailto:ivanc@mail.uzgorod.ua).

<sup>2</sup>Cherkasy State Technological University, 460 Shevchenko Str., 18006, Cherkasy, Ukraine

## THE PHASE TRANSITIONS NATURE IN AMORPHOUS As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> FILMS

The quantitative parameters of the electron microscopic image contrast of phase inhomogeneous are experimentally certain for As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorphous films. It is shown that this contrast has diffraction nature and conditioned as elastic coherent so inelastic mechanisms. Basis of forming of such contrast are differences near and intermediate order two amorphous states of films.

**Key words:** electron microscopy, amorphous state, polymorphism.

М.Ю. Бобик<sup>1</sup>, В.П. Иваницький<sup>1</sup>, В.С. Ковтуненко<sup>2</sup>, М.М. Рябощук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Капітульня, 13

e-mail: [ivanc@mail.uzhgorod.ua](mailto:ivanc@mail.uzhgorod.ua)

<sup>2</sup>Черкаський державний технологічний університет,  
18006, Черкаси, бул. Шевченко, 460

## ПРИРОДА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АМОΡФНЫХ ПЛЕНКАХ ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

Експериментально определены количественные параметры контраста на электронномикроскопических изображениях фазовых неоднородностей аморфных пленок As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Показано, что данный контраст имеет дифракционную природу и обусловлен отличиями рассеяния электронов разными участками образцов как по упругому когерентному, так и по неупругому механизмам. Основой формирования такого контраста являются отличия ближнего и промежуточного порядка двух аморфных состояний пленок.

**Ключевые слова:** электронная микроскопия, аморфное состояние, полиморфизм.