

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА

Бобик Михайло Юрійович

УДК 539.24; 539.25; 620.187

**МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР В АМОРФНИХ
ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ПЛІВКАХ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Івано-Франківськ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ "Ужгородський національний університет" Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Іваницький Валентин Петрович,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
професор кафедри комп'ютерних систем і мереж.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Прокопенко Ігор Васильович, заступник директора
Інституту фізики напівпровідників імені
В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ;

доктор фізико-математичних, професор, **Будзуляк Іван Михайлович**, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій, м. Івано-Франківськ.

Захист відбудеться « 21 » вересня 2012 р. о 13:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06 в ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» за адресою: 76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, ауд.115 (перший поверх головного корпусу).

.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» за адресою: 76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, (будинок вчених).

Автореферат розісланий « » серпня 2012 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
д.т.н., професор



Сіренко Г.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За останні 10 - 15 років у дослідженні аморфних речовин досягнуто значних успіхів: встановлена природа та сутність аморфного стану; сформульовані принципи формування їх структури; запропоновані нові фізичні та математичні моделі будови аморфних речовин на масштабних рівнях ближнього порядку, проміжного порядку, мезоструктури, наноструктури, мікро- та субструктури. При цьому встановлено, що невід'ємною ознакою побудови багатьох аморфних середовищ є наявність певної ієрархії неоднорідностей. У дослідженнях зустрічаються аморфні матеріали, в яких чітко проявляються неоднорідності хімічного складу, нерегулярні структурні порожнини, флуктуації густини, фазове розділення тощо. Тому все частіше висуваються ідеї щоби вважати різноманітні структурнохімічні неоднорідності невід'ємною характеристикою аморфних середовищ. Більше того, такі неоднорідності розглядаються як один із тих фундаментальних чинників, які визначають метастабільність аморфного стану та особливості фізико-хімічних властивостей будь-якої аморфної речовини. Фізичні причини та природа появи цих неоднорідностей на сьогодні практично не виявлені. А без цього неможливо побудувати всеохоплюючу теорію неупорядкованих систем. У розв'язанні цих проблем тяжко переоцінити роль сучасних методів електронної мікроскопії і особливо її різних методик обробки та кількісного аналізу електронномікроскопічних (ЕМ) зображень. Але їх застосування повинно ґрунтуватися на ясному розумінні теоретичних основ взаємодії електронів з речовиною і механізмів формування зображень об'єктів у мікроскопі.

Для неупорядкованих аморфних матеріалів кількісні ЕМ методи розвинуті набагато слабкіше, порівняно з кристалами. Значно менше як теоретичних, так і експериментальних робіт присвячено аналізу цих досліджень. Особливо це відноситься до речовин складного хімічного складу. У таких зразках формування ЕМ зображень обумовлене комплексною дією цілої низки причин: наявністю атомів з різною розсіюючою здатністю електронів; можливістю локального фазового розділення з відмінністю різних фаз як за хімічним складом, так і за структурою; відмінністю дифракційних вкладів різних сусідніх локальних ділянок; варіацією геометричної товщини; локальними змінами атомної густини у зразку; наявністю нанопор; проявом високого рівня непружного фону; відсутністю чітких меж між елементами зображення; анізотропністю наноструктури; тощо. Під час формування ЕМ зображень вклади всіх наявних чинників, що формують особливості структури аморфних об'єктів накладаються між собою. Тому знаходження методів виокремлення їх ролі в утвореному загальному ЕМ контрасті є надзвичайно складним і дуже важливим науковим завданням. Його розв'язанню і присвячена дана дисертаційна робота, що свідчить про наукову актуальність її теми.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в лабораторії електронної мікроскопії Ужгородського національного університету в рамках таких держбюджетних тем: «Дослідження процесів самоорганізації в наноструктурованих тонкоплівкових системах для нанооптики» (№0108U001891, 2007-2009 роки); «Розробка методів кількісної діагностики параметрів наноструктури аморфних плівок» (№0110U002527, 2010-2011 роки).

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є розв'язання наукової задачі щодо встановлення фізичних механізмів формування наноструктурних неоднорідностей аморфних речовин складного хімічного складу та розробки методів їх кількісного аналізу для електронної мікроскопії.

Відповідно до поставленої мети та сучасного стану досліджень у науковому напрямку кількісного аналізу та обробки ЕМ зображень у роботі вирішувалися такі основні завдання:

- розвинути теорію формування амплітудного та дифракційного контрасту ЕМ зображень аморфних матеріалів для зразків складного хімічного складу із врахуванням ролі різних видів розсіювання електронів з енергіями 50 – 500 кеВ;

- розробити теоретичні та експериментальні методи виділення кількісного вкладу в загальний контраст ЕМ зображень різних елементів наноструктури аморфних речовин;

- створити ефективні алгоритми комп'ютерної обробки ЕМ зображень та визначення кількісних статистичних параметрів наноструктури аморфних речовин із виділенням вкладу окремих її елементів: геометричної товщини, рельєфу поверхні, неоднорідності хімічного складу, атомної густини, будови атомної сітки, фазових включень тощо;

- апробувати розроблену теорію та аналітичні методи кількісного аналізу ЕМ зображень на подвійних та потрійних за хімічним складом аморфних халькогенідах. Встановити основні механізми утворення в них різних нанонеоднорідностей. Провести критичний узагальнюючий аналіз одержаних результатів та з'ясувати їх узгодженість із відомими експериментальними даними.

Об'єкт дослідження: механізми формування неоднорідностей мікроструктури та процеси розсіювання електронів за різними механізмами під час утворення контрасту на електронномікроскопічних зображеннях аморфних матеріалів і наносистем складного хімічного складу.

Предмет дослідження: наноструктура та контраст електронномікроскопічних зображень аморфних халькогенідних плівок різного хімічного складу.

Методи дослідження: просвічуюча електронна мікроскопія та нанодифракція (прилади ЭМВ-100Б та JEM-2010); растрова електронна мікроскопія з нанолокальним аналізом хімічного складу (прилад JEOL JSM-5610LV); атомносілова мікроскопія; мікрофотометрія ЕМ зображень; вимірювання товщини та густини тонких плівок; теоретичний аналіз закономірностей формування контрасту ЕМ зображень при різних

механізмах взаємодії електронів з атомами; математична обробка та кількісний статистичний аналіз зображень.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в такому:

1. Показано, що в основі механізмів формування нанонеоднорідностей аморфних плівок складного хімічного складу лежать різні фізичні процеси: конденсація парового потоку на підкладку, утворення топографії шорстких поверхонь, локальні варіації концентрацій хімічних елементів, виникнення ділянок з відмінним ближнім та середнім порядком, пороутворення тощо. Обґрунтовано необхідність комплексного підходу для виокремлення певних процесів у формуванні загальної нанонеоднорідності. Під час експериментальних досліджень такий підхід має включати поєднання методів просвічуючої та растрової електронної мікроскопії; атомносилової мікроскопії; нанолокального аналізу хімічного складу; застосування режиму нанодифракції з фільтром непружно розсіяних електронів; експериментального вимірювання товщини та густини досліджуваних зразків; комп'ютерних методів оцифрування зображень нано- та мікроструктури.

2. **Вперше** розроблена детальна теорія формування ЕМ зображень нанонеоднорідних аморфних об'єктів складного хімічного складу, яка враховує різноманітні механізми розсіювання електронів. Запропоновано строге фізичне означення контрасту в електронній мікроскопії. Вперше отримані математичні співвідношення, які дозволяють розраховувати вклади різних типів неоднорідностей нано- та мікроструктури наноматеріалів у загальний контраст ЕМ зображень, отриманих на різних реєструючих середовищах у різних умовах експонування. Проаналізовані фізичні принципи та умови використання даних співвідношень у практичній електронній мікроскопії.

3. Використовуючи розроблені теорію та експериментальні методики **вперше** визначені кількісні параметри різних видів стохастично неоднорідної наноструктури аморфних плівок низки халькогенідів товщиною 60 – 100 нм: середні розміри неоднорідностей; середні висоти виступів та середні глибини западин топографії шорстких поверхонь; середні діаметри стовпчиків та зерен; середні розміри каналів між стовпчиками та зернами; середня ступінь нанопористості; середні розміри нанопор.

4. На основі розробленої теорії та розрахунків показано, що контраст на ЕМ зображеннях структурних перетворень та фазових неоднорідностей в аморфних плівках халькогенідів зумовлений відмінностями розсіювання електронів різними ділянками зразків як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. Показано, що при відмінностях хімічного складу різних ділянок, у контраст фазових неоднорідностей дає суттєвий вклад і пружне некогерентне розсіювання електронів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розширенні фізичних уявлень про природу та механізми формування контрасту ЕМ зображень невпорядкованих нанорозмірних речовин складного хімічного складу. У роботі запропонована методична схема вивчення нано- та

мікроструктури неупорядкованих матеріалів, яка дозволяє суттєво підвищити кількість та достовірність інформації про загальну будову їх аморфної матриці та про прояви в ній різних неоднорідностей наномасштабного рівня. Для реалізації даної схеми розроблені нові підходи до ЕМ досліджень складних аморфних речовин. Отримані результати можуть бути основою створення спеціальної комп'ютерної програми для інтерфейсних систем реєстрації, обробки та аналізу зображень сучасних електронних мікроскопів. Розроблені методи кількісного аналізу ЕМ зображень використані для вивчення стохастичних нанонеоднорідностей, фазових перетворень та фазових неоднорідностей в аморфних середовищах запису інформації на основі халькогенідів.

Особистий внесок здобувача. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, виконані в лабораторії електронної мікроскопії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» у співпраці з науковим керівником та співробітниками даної лабораторії. Автором особисто здійснено пошук і аналіз літературних джерел; розроблено теорію формування амплітудно-дифракційного контрасту аморфних речовин складного хімічного складу; запропоновано, обґрунтовано і реалізовано цілу низку практичних методичних прийомів ЕМ досліджень різних нанонеоднорідностей; проведено більшість експериментальних досліджень на електронних мікроскопах і виконано кількісний аналіз ЕМ зображень. Систематизація та узагальнення одержаних результатів проведена спільно з науковим керівником проф. Іваницьким В.П. В обговоренні окремих результатів досліджень брали участь професор Опачко І.І., та доцент Боркач Є.І. Здобувачем особисто підготовлено статті [2, 3, 4] та всі тези доповідей. В статтях [5, 6] опубліковані результати, переважно отримані здобувачем. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях особисто здобувачем.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на X Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ 2005 р.); конференції молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики (Ужгород, 2007 р.); Міжнародній конференції „Наноструктурні системи: технології–структура–властивості–застосування” (Ужгород, 2008 р.); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина» (Киев, 2010); XIII Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (Івано-Франківськ 2011 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено в одній монографії, 5 статтях у фахових наукових виданнях та в 6 тезах міжнародних і вітчизняних наукових конференцій.

Структура дисертації. Робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел інформації. Повний обсяг дисертації складає – 162 сторінки, із них 118 сторінок основного

тексту, 37 рис. та 4 табл. на 30 окремих аркушах, додатки на 7 аркушах, список використаних джерел із 159 найменувань на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета та завдання досліджень, відображені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, подані відомості про апробацію результатів, публікації, структуру і обсяг дисертації, зазначено особистий внесок здобувача в отриманні результати.

У першому розділі проаналізовані загальні особливості методів електронної мікроскопії в дослідженнях мікроструктури аморфного стану речовин. Коротко викладена фізична сутність процесу формування ЕМ зображень невпорядкованих об'єктів. Розглянуті основні види контрасту, які утворюються на ЕМ зображеннях та механізми їх виникнення. Відмічено, що основою ЕМ досліджень аморфних речовин на сьогодні є амплітудний контраст між різними ділянками зображень та встановлено головні типи такого контрасту, які зустрічаються в аморфних зразках.

Проведене узагальнення наявних літературних даних експериментальних досліджень неоднорідностей мікроструктури різних аморфних речовин дозволило встановити ряд закономірностей. Зокрема виявлено, що на рівні континууму однорідна мікроструктура масштабів від кількох нанометрів до сотень мікрометрів в аморфних матеріалах реалізується рідко і проявляється лише в деяких стеклах з хорошою здатністю до склоутворення та у плівках, отриманих за критичних технологічних умов. На ЕМ зображеннях таких об'єктів відсутні варіації як амплітудного, так і фазового контрасту. У матриці багатьох аморфних речовин спостерігаються морфологічні, фазові та структурні неоднорідності різної інтенсивності. Просторово такі неоднорідності проявляються у вигляді різноманітних утворень з розмірами в діапазоні від кількох нанометрів до десятків мікрометрів.

За характером прояву нанонеоднорідної будови значна кількість аморфних речовин подібні фрактальним і кластерним об'єктам. Зміною технологічних параметрів одержання таких речовин можна створити умови для керування в широких межах ступінню прояву неоднорідностей мікроструктури, аж до повного їх зникнення. Але в багатьох випадках реалізація того або іншого типу нанонеоднорідності в аморфних матеріалах може проявлятися як слабо контрольований стохастичний процес.

У кінці першого розділу відмічено, що на сьогодні ЕМ дослідження неоднорідностей мікроструктури аморфних матеріалів та наносистем ведуться переважно на якісному описовому рівні. Це обумовлено відсутністю фізично точної теоретичної основи кількісного аналізу аморфних об'єктів складного хімічного складу, яка враховувала б у процесах формування ЕМ зображень різні ефекти розсіювання електронів

речовиною. Виходячи із викладеного вище, були визначені основні завдання дисертаційної роботи та актуальне наукове завдання, яке слід було вирішити у процесі виконання досліджень у дисертаційній роботі.

У другому методичному розділі описана технологія отримання зразків аморфних речовин для ЕМ досліджень. Для цього використовувалося дискретне термічне випаровування у вакуумі вихідних стекол та методика ультрамікротомування масивних матеріалів. Проаналізовані особливості ЕМ досліджень аморфних речовин з використанням методів на просвіт у режимі «світлого» і «темного» полів та методу нанодифракції (прискорююча напруга 70 – 120 кВ, товщина зразків 30 – 100 нм, локальність нанодифракції 10 – 15 нм). Приведені методичні прийоми, які застосовувалися для визначення хімічного складу різних ділянок зразків аморфних речовин з нанометровою локальністю методом рентгеноспектрального мікроаналізу (чутливість від 0,01 ат.% до 0,1 ат.% в залежності від типу хімічного елемента, відносна похибка 3 – 7 %). Густина аморфних плівок вимірювалась методом прямого зважування на аналітичних вагах першого класу (відносна похибка 3 – 5% для зразків з товщиною більшою, ніж 0,5 мкм).

Критично проаналізовані і методи реєстрації ЕМ зображень на різних носіях. Відмічені позитивні та негативні риси таких носіїв, як фотопластинки, реєструючі електронні матриці, реєструючі фосфорні пластинки, системи прямої електронної реєстрації. Наведені методики експериментального визначення інтенсивності розсіювання електронів в абсолютних одиницях за пружним когерентним, пружним некогерентним і непружним механізмами. Детально описано розроблену методику мікрофотометрування ЕМ зображень на фотопластинках та їх оцифрування з використанням лінійного сканера. Метод забезпечує роздільну здатність, не гіршу за 15 пікселів на міліметр зображення. Відмічено, що під час дослідження методами електронної мікроскопії зразків аморфних речовин достовірні кількісні результати можна отримати лише строго дотримуючись ряду методичних вимог та правил. При цьому, поряд із стандартними методичними прийомами, в ЕМ дослідженнях зразків аморфних речовин слід використовувати нові методичні підходи: визначення розподілу хімічного складу в об'ємі зразка з локальністю до кількох нанометрів; експериментальне вимірювання густини прямим методом; комп'ютерне нано- та мікрофотометрування зображень з їх оцифруванням; застосування режиму нанодифракції з фільтром непружно розсіяних електронів; поєднання методик «світлого» та «темного» полів; використання спеціального програмного забезпечення для кількісного аналізу ЕМ зображень, паралельне застосування досліджень на атомносиловому мікроскопі.

Третій розділ «Теорія процесу формування електронномікроскопічних зображень складних речовин» присвячений отриманню теоретичних співвідношень, необхідних для аналізу загальних принципів утворення в електронному мікроскопі ЕМ зображень аморфних матеріалів. Поглинання електронів у зразку в таких процесах не відіграє значної ролі. Тому

утворення ЕМ зображень практично визначається лише процесами розсіювання електронів зондуючого пучка об'єктом. Важливу роль тут відіграє апертурна діафрагма. Вона пропускає лише невелику центральну ділянку розсіяних електронних хвиль, відсікаючи всю його периферійну частину. Такий процес описується простим співвідношенням $I = I_0 \exp(-Qd)$, де I – інтенсивність електронного пучка, який формує зображення певної локальної ділянки зразка; I_0 – інтенсивність зондуючого електронного пучка; Q – параметр, який характеризує інтегральну розсіюючу здатність у межах апертурної діафрагми відповідної локальної ділянки об'єкта; d – геометрична товщина даної локальної ділянки. Параметр Q відіграє роль ефективного коефіцієнта поглинання (абсорбції) електронів під час проведення ЕМ досліджень, оскільки зростання розсіювання за межі апертурної діафрагми еквівалентне росту поглинання електронів. Тому контраст, який виникає за рахунок таких процесів, часто називають абсорбційним або амплітудним. Проведені теоретичні розрахунки також показують, що розсіююча здатність локальної ділянки Q визначається добутком середньої атомної густини даної локальної ділянки ρ_0 на її усереднений переріз розсіювання електронів у межах апертурної діафрагми σ .

Під час теоретичних розрахунків враховано, що розподіл інтенсивності розсіювання зондуючого пучка на об'єкті в залежності від модуля вектора розсіювання s складається з трьох основних частин (рис.1). Перша визначає пружне некогерентне розсіювання $I_{\text{нн}}(s)$, рівне сумі ефектів розсіювання кожним окремим атомом незалежно від всіх інших (крива 3, рис.1). Друга частина є пружним когерентним розсіюванням $I_{\text{пк}}(s)$, яке зумовлює утворення дифракційної картини від аморфних матеріалів (крива 2, рис.1). І третя частина інтенсивності $I_{\text{н}}(s)$ утворюється за рахунок процесів непружного розсіювання (крива 4, рис.1). Проведені дослідження свідчать, що під час кількісного аналізу ЕМ зображень для знаходження відмічених трьох видів розсіювання слід використовувати і найпростіші елементи теорії дифракційного контрасту.

Кожен із трьох механізмів розсіювання електронів на зразку дає свій вклад у формування ЕМ зображень. У роботі теоретично проаналізовані принципи формування ЕМ контрасту за кожним із цих механізмів окремо. Найпростішим для аналізу є пружне некогерентне розсіювання. Воно визначається хімічними складом локальних ділянок об'єкта досліджень, а саме, атомними електронними амплітудами або атомними факторами розсіювання електронів. Оскільки під час проходження електронів через зразок складного хімічного складу електрони вони по різному розсіюються на різних хімічних елементах, то інтенсивність ЕМ зображення локальної ділянки буде визначатися відносним співвідношенням цих елементів. Теоретичний аналіз показує, що вклад даного механізму у розсіюючу здатність локальної ділянки визначається усередненим перерізом пружного некогерентного розсіювання електронів у межах апертурної

діафрагми атомами даної ділянки $\bar{\sigma}_\Pi$. Нами отримано вираз для розрахунку параметра $\bar{\sigma}_\Pi$:

$$\bar{\sigma}_\Pi = \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_0^{s_\alpha} \sum_{i=1}^m c_i F_i^2(s) s ds, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі де-Бройля електронів зондуючого пучка, s_α – вектор розсіювання, який відповідає межах апертурної діафрагми, m – кількість різних хімічних елементів у локальній ділянці зразка; c_i – відносна частка i -го хімічного елемента в локальній ділянці, $F_i^2(s)$ – атомний фактор розсіювання електронів атомами i -го хімічного елемента локальної ділянки. Тоді інтенсивність електронного пучка, який формує елемент ЕМ зображення за рахунок пружного некогерентного розсіювання певною локальною ділянкою зразка, визначається виразом

$$I = I_0 \exp(-\bar{\sigma}_\Pi \rho_0 d). \quad (2)$$

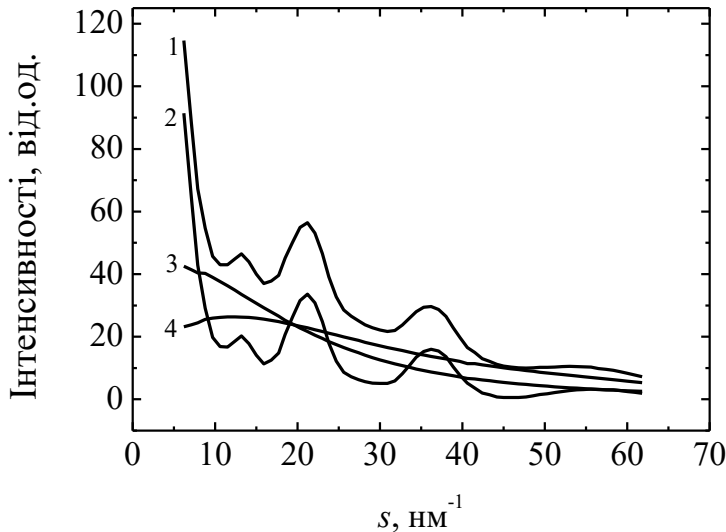


Рис. 1. Типова дифрактограма аморфної плівки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ товщиною 60 нм (крива 1) з виділеними різними складовими розсіювання: пружне когерентне (2), пружне некогерентне (3), та непружне (4)

Для пружного когерентного розсіювання контраст на ЕМ зображеннях формується за рахунок як відмінностей хімічного складу локальних ділянок зразка, так і відмінностей їх атомної будови. Обидва ці фактори враховуються у виразі для перерізу пружного когерентного розсіювання

$$\sigma_k = \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_0^{s_\alpha} \sum_{i=1}^m [c_i F_i^2(s)] S(s) s ds, \quad (3)$$

де $S(s)$ – структурний фактор атомної сітки відповідної локальної ділянки. Для його знаходження запропоновано використовувати традиційний експериментальний метод функцій радіального розподілу атомів. При цьому основою таких розрахунків є експериментальні нанодифрактограми аналізованих локальних ділянок з розмірами у кілька нанометрів.

Вклад у контраст непружно розсіяних електронів можна знайти як теоретично, так і експериментально. Але, враховуючи труднощі в теоретичних розрахунках атомних перерізів непружного розсіювання електронів та їх сильну залежність від реальних умов реєстрації електронів, більш надійні та достовірні результати має давати експериментальний метод знаходження величини σ_n . Для цього необхідно вилучити із загальної експериментальної нанодифрактограми від локальної ділянки досліджуваного об'єкта нормовану функцію інтенсивності фону $\varphi(s)$. Це можна легко зробити паралельно з розрахунками експериментальної функції $S(s)$. Тоді повний переріз непружного розсіювання електронів у межах апертурної діафрагми становить:

$$\sigma_n = \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_0^{s\alpha} \varphi(s) s ds. \quad (4)$$

Визначені даним методом параметри σ_k та σ_n задають інтенсивність електронного пучка, який формує елемент ЕМ зображення за рахунок відповідно пружного когерентного та непружного розсіювання електронів, аналогічно виразу (2).

У четвертому розділі «Методи експериментального визначення вкладу в контраст різних механізмів розсіювання електронів» на основі отриманих у попередньому розділі теоретичних співвідношень розроблено методику виділення вкладу в контраст ЕМ зображень різних механізмів розсіювання електронів на досліджуваному об'єкті. Для цього зроблено критичний аналіз різних визначень величини контрасту в електронній мікроскопії. У результаті запропоновано визначати ЕМ контраст аналогічно до стандартного методу розрахунку контрасту в оптиці за співвідношенням

$$K = \frac{|I_1 - I_2|}{I_1 + I_2}, \quad (5)$$

де I_1 та I_2 – інтенсивності електронних пучків у площині реєстрації, які формують зображення двох аналізованих локальних ділянок ЕМ зображення.

Застосовуючи введене означення контрасту, теоретично отримані вирази для його кількісного розрахунку для різних реєструючих середовищ. При цьому виділено три основні випадки. Перший відповідає реєструючим пластинкам та ПЗС-матрицям (прилад із зарядовим зв'язком) Для них величина контрасту розраховується безпосередньо із файлу зображення, оскільки значення відтінку сірого різних пікселів цього файлу безпосередньо відповідає інтенсивності електронного пучка, який створив ці пікселі. Другий випадок стосується фотопластинок з діапазоном малих почорнень $D < 0,3$. Тут існує прямопропорційна залежність між почорнінням та інтенсивністю електронного пучка, що відповідає виразу для контрасту:

$$K = \frac{|\lg(\Phi_2 / \Phi_1)|}{\lg[(\Phi_0 \Phi_0) / (\Phi_1 \Phi_2)]}, \quad (6)$$

де Φ_1 , Φ_2 , Φ_0 – відтинки сірого пікселів файлу фотометрування фотопластинки для двох її аналізованих ділянок та для неекспонованої частини фотопластинки. Третій, найбільш складний випадок, відповідає фотопластинкам з діапазоном почорнень від 0,3 до 2. Тут спостерігається логарифмічна залежність між почорнінням та інтенсивністю пучка, звідки математичний вираз для контрасту має такий вигляд:

$$K = \frac{|\Phi_2^{1/\delta} - \Phi_1^{1/\delta}|}{\Phi_2^{1/\delta} + \Phi_1^{1/\delta}}, \quad (7)$$

де δ – коефіцієнт контрастності фотоемульсії фотопластинки.

Отримані в роботі математичні співвідношення дозволяють розраховувати контраст ЕМ зображень на різних реєструючих середовищах та знаходити парціальні вклади в контраст фазових, структурних, хімічних та морфологічних неоднорідностей аморфних матеріалів складного хімічного складу та піддати аналізу фізичні принципи та умови використання даних співвідношень для вирішення різних завдань у практичній електронній мікроскопії.

Для підвищення точності кількісного аналізу контрасту нами уточнено атомні електронні амплітуди більшості елементів періодичної таблиці та багатьох їх йонів. Для цього використано поліномно задані рентгенівські атомні амплітуди. Порівняння з відомими табличними електронними амплітудами різних атомів показує на надійну кореляцію отриманих нами та наявних даних, при цьому маємо значно вищу точність скоректованих амплітуд.

Отримані закономірності формування ЕМ зображень та математичні вирази для розрахунків контрасту використані нами для кількісних досліджень наноструктури ряду подвійних та потрійних аморфних халькогенідів. Експериментальні результати даних досліджень наведені в **розділі 5** «Кількісний аналіз електронномікроскопічних зображень аморфних халькогенідів». Для всіх зразків ми отримували ЕМ зображення у вигляді розподілу інтенсивності пікселів по площі ЕМ зображення. Після цього проводилася математична обробка цього розподілу, яка дозволяла визначити контрасти між різними локальними ділянками та зв'язати ці контрасти зі структурними параметрами об'єкту досліджень. На даному етапі використовувався такий же методичний підхід, як і при статистичній обробці зображень в атомносиловій мікроскопії: проводиться комплексний аналіз функції розподілу почорніння вздовж вибраних прямих ліній. У результаті були розраховані: середнє арифметичне відхилення профілю мікрофотограми від базової лінії R_c ; висота елементів профілю за 10-ма точками R_z ; найбільша висота елементів профілю R_{\max} ; середній розмір елементів профілю S_c та середній розмір локальних неоднорідностей профілю S .

З проведених ЕМ досліджень випливає, що зображення нано- та мікроструктури більшості аморфних халькогенідів у тій або іншій мірі містять нанорозмірні флуктуації контрасту (рис.2). На знімках даних об'єктів локалізуються більш «темні» та більш «світлі» ділянки 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. Результати фотометрування та оцифрування зображень на рис.2 наведені на рис.3. Аналогічно наведені результати досліджень в атомносиловому мікроскопі топографії поверхні даних зразків на рис.2 і 3. Отримані при обробці зображень параметри нанонеоднорідностей наведені в таблиці 1.

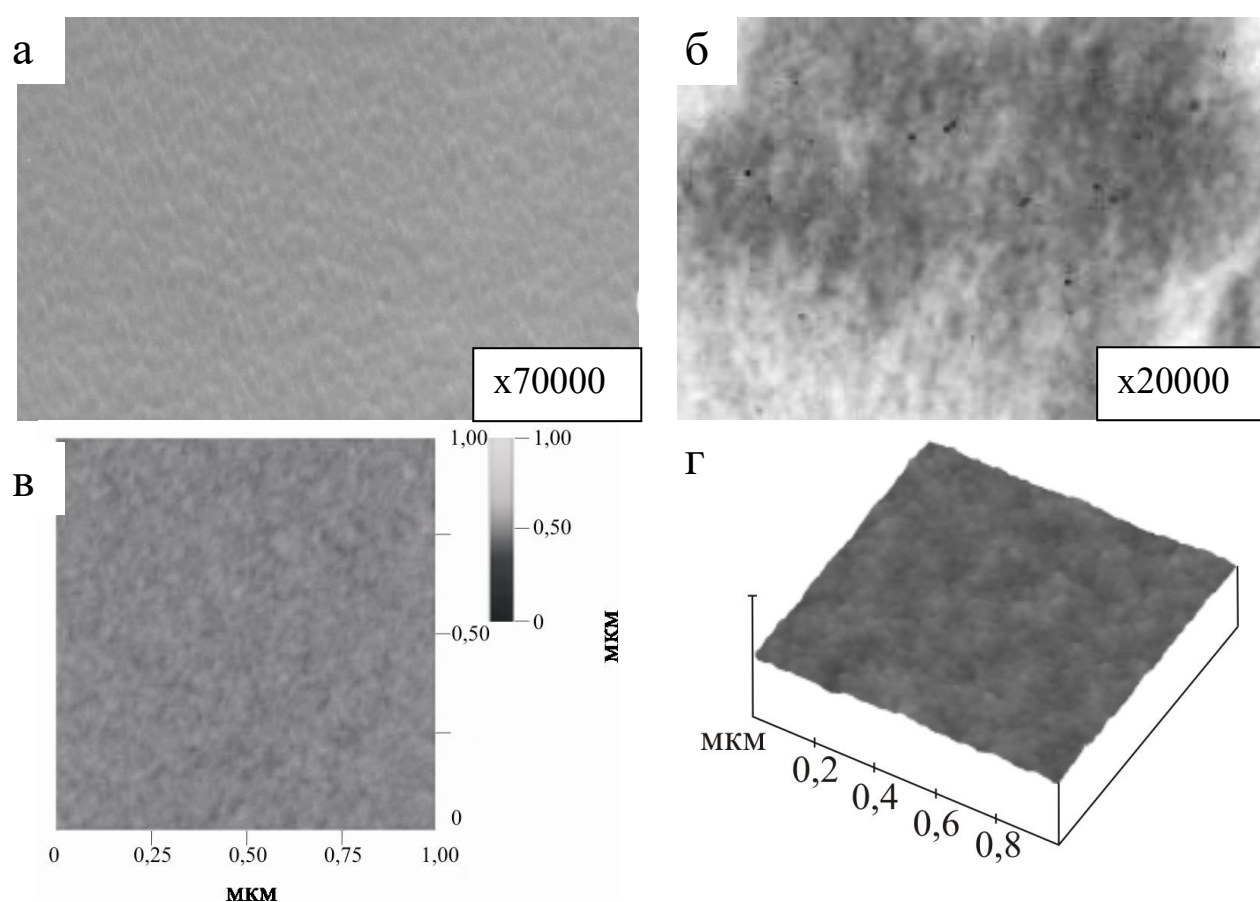


Рис.2. ЕМ (а, б) та атомносилові (в, г) зображення нанонеоднорідної мікроструктури аморфних плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{72}$ (а, в) та скла As_2S_3 (б, г)

Таблиця 1

Параметри стохастично нанонеоднорідної мікроструктури об'єму і топографії поверхні плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ та стекол As_2S_3

Параметр	Наноструктура плівки $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	Поверхня плівки $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	Наноструктура скла As_2S_3	Поверхня скла As_2S_3
R_c , нм	4 – 6	2,3	18 – 20	14
R_z , нм	6 – 8	4,1	25 – 30	23
R_{\max} , нм	8 – 10	7,7	48 – 52	44

Атомносілові дослідження дають параметри профілю поверхні, тобто виступів і впадин, безпосередньо у нанометрах. Для їх порівняння з даними ЕМ досліджень параметри ЕМ зображень мають бути також перераховані з відносних одиниць в абсолютні, тобто у відхилення товщин локальних ділянок. Для цього зробили припущення, що контраст на ЕМ знімках, аналогічних рис.2, зумовлений чисто різницями товщин Δd локальних ділянок зразка. Дана умова дає змогу встановити простий зв'язок між ЕМ контрастом та параметрами досліджуваного зразка. Використовуючи виміряні експериментально та розраховані за розробленою методикою величини контрасту, в роботі були визначені відмінності товщин локальних ділянок об'єктів, які мали б відповідати контрасту ЕМ зображень (табл.1). Аналіз отриманих результатів показує, що відмінності товщин локальних ділянок зразка не можуть бути зумовлені лише наявністю виступів та западин на поверхні об'єкта, оскільки при реалізації такої ситуації параметри R для ЕМ та атомносілових зображень були б близькими. Реально ж отримані дані більші для ЕМ зображень (табл.1). Такі відмінності проявляються внаслідок наявності нанопористості аморфних плівок і стекол, на що вказують і їх темнопольні зображення. При цьому визначена із наших даних відносна нанопористість зразків складає 4 – 5 %, що узгоджується з результатами експериментальних досліджень інших авторів.

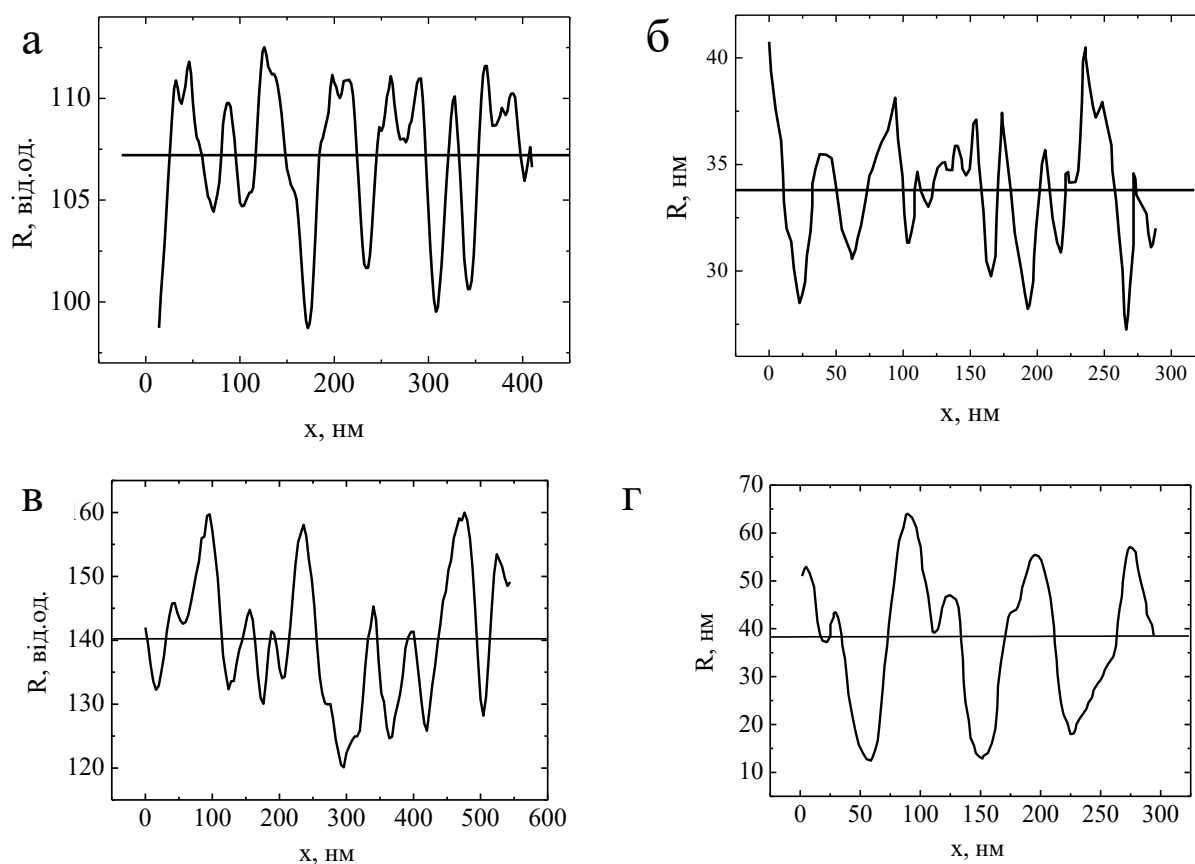


Рис.3. Криві фотометрування ЕМ знімків (а, в) та профілограма поверхні (б, г) аморфних плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (а, б) та стекло As_2S_3 (в, г)

Описані вище закономірності прояву стохастичних нанонеоднорідностей як якісно, так і кількісно характерні для широкого кола досліджених халькогенідних матеріалів. При цьому на параметри нанонеоднорідності зразків досить сильно впливає як їх хімічний склад, так і технологічні умови отримання. Це ілюструється прикладом аморфних плівок системи Ge-Se, параметри мікроструктури яких наведені в табл. 2.

Виявлена стохастично неоднорідна наноструктура аморфних плівок, швидше всього, є наслідком зародкового механізму формування шарів на початкових стадіях їх конденсації. У більш товстих плівках нанонеоднорідність проявляється в ростовій стовпчиковості, яка часто є відповідальною за утворення характерної "сіткової" структури конденсованих у вакуумі плівок різних речовин. При цьому розміри окремих стовпців у площині товстих плівок співпадають з середніми розмірами окремих „зерен” нанонеоднорідності тонких плівок. Виявлений ефект свідчить про те, що стовпчикова структура більш товстих аморфних плівок у значній мірі є результатом еволюції нанонеоднорідної структури тонких плівок у процесі їх росту.

Таблиця 2

Результати кількісного аналізу ЕМ зображень аморфних плівок системи Ge-Se товщиною 70 нм

Хімічний склад плівки (та метод випаровування)	Середній контраст R_c , нм	Середні розміри неоднорідностей S_c , нм
Ge ₅₀ Se ₅₀ , (дискретне)	<2	-
Ge ₃₃ Se ₆₇ , (дискретне)	2,5	30
Ge ₂₅ Se ₇₅ , (дискретне)	5	35
Ge ₄₅ Se ₄₅ , (дискретне)	3	15
Ge ₄₅ Se ₅₅ , (дискретне, $T_{\text{пд}} = 370$ К)	3,5	30
Ge ₄₅ Se ₅₅ , (дискретне, $T_{\text{пд}} = 450$ К)	5	30
Ge, (лазерне)	<2	-
Ge ₅₀ Se ₅₀ , (лазерне)	3,5	30
Ge ₃₃ Se ₆₇ , (лазерне)	5	30
Ge ₂₅ Se ₇₅ , (лазерне)	8	35

Під час ЕМ досліджень у багатьох аморфних плівках та стеклах халькогенідів під час нагріву до певної температури спостерігаються різні фазові неоднорідності та термостимульовані фазові перетворення із збереженням аморфності структури. Різні за контрастом ділянки зображення відповідають двом станам плівок: вихідному і такому, що зазнав структурного перетворення (рис.4). У літературі пропонується багато механізмів і моделей для пояснення описаних перетворень. У дисертаційній роботі були використані розроблені нами методи кількісного аналізу ЕМ зображень для уточнення можливої природи даних перетворень. Експериментальні дослідження не показали під час структурних перетворень змін товщини зразків та їх хімічного складу,

більших за межі похибки вимірювань. Не було також виявлено і помітних змін густини плівок товщиною 1 мкм після їх прогріву.

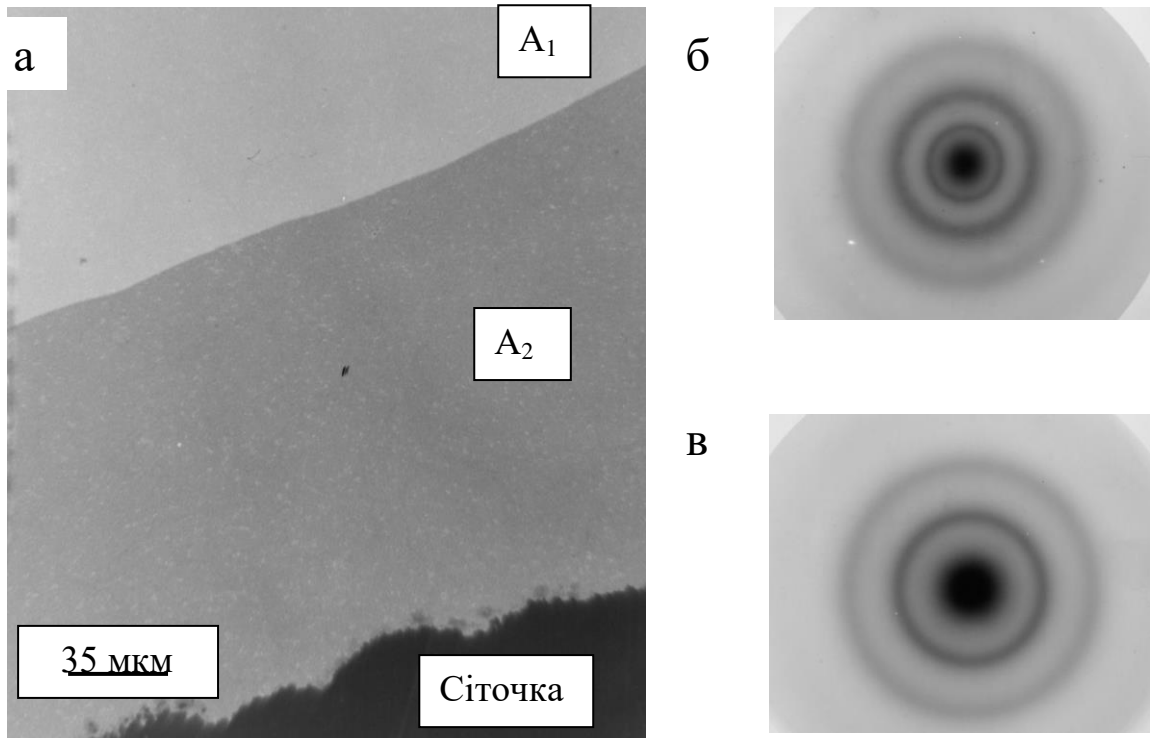


Рис.4. ЕМ зображення фазового перетворення в аморфних плівках $As_{40}S_{60}$ (а) та електронोगрами вихідного (б) і кінцевого (в) станів

Тому контраст між ділянками ЕМ знімків має бути структурно-фазовим, який обумовлений тим, що при формуванні зображення апертурна діафрагма виділяє не лише центральний пучок мікроскопа, а й значну частину загальної інтенсивності розсіювання до значення хвильових векторів $s = 5 - 15 \text{ nm}^{-1}$. Для різних структурних станів халькогенідів характерна відмінність дифрактограм в цій ділянці (рис.4б, в). Саме цей чинник зумовлює появу контрасту на ЕМ зображеннях. Для перевірки даної гіпотези розраховували експериментальні перерізи пружного когерентного та непружного розсіювання електронів різними фазовими станами аморфних халькогенідів. При цьому інтегрування велося в межах апертурної діафрагми, які відповідають граничній величині $s_{\alpha} = 13 \text{ nm}^{-1}$. Результати проведених розрахунків наведені в табл.3. Встановлено, що контраст на ЕМ зображенні структурного перетворення 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.

Мікроструктура багатьох аморфних плівок халькогенідів досить часто містить неоднорідності, характер яких подібний до фазового розділення аморфної матриці конденсату $As_{20}S_{80}$ (рис.5). Розміри таких неоднорідностей варіюються у значних межах від кількох десятків нанометрів до кількох мікрометрів. У дисертації використали розроблені методи для вивчення особливостей формування контрасту на ЕМ знімках

від даних неоднорідностей. Їх локальний рентгеноспектральний аналіз показав, що хімічний склад плівки в межах точності аналізу не змінюється під час переходів до локальних ділянок з різним ЕМ потемнінням. Не проявлялися й суттєві неоднорідності профілю поверхні плівки на атомносилових знімках. Тому виявлені мікронеоднорідності вказують на можливе фазове розділення матриці аморфних плівок $As_{20}Se_{80}$. При цьому більш «темні» і більш «світлі» ділянки на ЕМ зображеннях (рис.5) відповідають локальним ділянкам плівки з різною структурою.

Таблиця 3

Перерізи пружного когерентного та непружного розсіювання електронів аморфними плівками As_2S_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	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7, \cdot 10^{-4}$
Після перетворення	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$

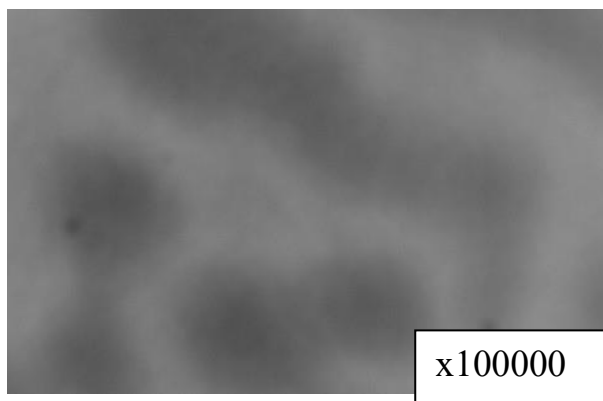


Рис.5. ЕМ зображення фазово неоднорідної аморфної плівки $As_{20}Se_{80}$

Експериментальні нанодифрактограми різних ділянок були оброблені тими ж методами, що і при вивченні термостимульованих фазових перетворень у аморфних плівках $As_{40}S_{60}$. Отримані результати свідчать, що більш «світлі» ділянки плівки мають значно вищий переріз сумарного пружного когерентного та непружного розсіювання у порівнянні із «темними» ділянками (рис.5). Тобто, фізичний механізм формування контрасту на ЕМ зображеннях рис.5 та рис.4 є одним і тим же. При такій умові розрахована величина середнього контрасту між темними та світлими ділянками фазово неоднорідних плівок $As_{20}Se_{80}$ у межах похибки відповідає експериментальному значенню $13 \pm 2 \%$.

Таким чином, різні ділянки досліджених фазовонеоднорідних аморфних плівок халькогенідів відрізняються структурою ближнього та проміжного порядку. На нашу думку, більш «світлі» ділянки мають значну кількість молекулярних фрагментів в атомній сітці, а в більш «темних» ділянках реалізується полімеризаційно неперервна атомна сітка. Виникнення даних ділянок з різною структурою у межах одного зразка (рис.5) обумовлюється локальною флуктуацією технологічних параметрів процесу конденсації, наприклад, локальним перегрівом темних ділянок до більш високої температури, що стимулює в них полімеризаційні процеси

вже під час осадження. У випадку плівок $As_{40}S_{60}$ (рис.4), полімеризаційні процеси протікають у вигляді фазового переходу від структурного стану А1 до структурного стану А2 лише під час нагріву зразків вище порогової температури.

ВИСНОВКИ

1. **Вперше шляхом комплексного підходу** експериментально показано, що нанонеоднорідності аморфних плівок складного хімічного складу формуються в результаті поєднання дії різних фізичних процесів, основними із яких є конденсація парового потоку на підкладку, утворення топографії зростаючої шорсткої поверхні, локальні варіації концентрацій хімічних елементів, виникнення областей з відмінним ближнім та середнім порядками, пороутворення тощо. Вперше показано, що під час експериментальних кількісних досліджень нанонеоднорідностей аморфних матеріалів складного хімічного складу необхідно поєднувати: використання методів «світлого» та «темного» полів під час реєстрації зображень на просвіт; визначення розподілу хімічного складу у об'ємі зразка з локальністю до кількох нанометрів; застосування режиму нанодифракції з фільтром непружно розсіяних електронів; вивчення поверхневої топографії об'єктів; експериментального вимірювання густини досліджуваних зразків; однозначного мікрофотометрування та оцифрування зображень; використання спеціального програмного забезпечення для кількісного аналізу ЕМ зображень.

2. **Вперше розроблена теорія формування** ЕМ зображень аморфних об'єктів складного хімічного складу, яка враховує різні механізми розсіювання електронів і основний зміст якої містять такі положення:

- однократне пружне некогерентне розсіювання описується через усереднений за всіма хімічними елементами зразка повний переріз, який у

розрахунку на один атом становить:
$$\bar{\sigma}_{\text{п}} = \sum_{i=1}^m c_i \sigma_{\text{п}i};$$

- вклад пружного некогерентного розсіювання визначається розподілом інтенсивності електронного пучка у площині ЕМ знімку і задається відмінностями середнього перерізу розсіювання $\bar{\sigma}_n$, середньої атомної густини ρ_0 та геометричної товщини d різних локальних ділянок досліджуваного зразка;

- вклад пружного когерентного розсіювання доцільно розраховувати через його структурний фактор $S(s)$ у вигляді диференціального перерізу за рівнянням $D_{\text{пк}}(s) = F^2(s)S(s)$;

- вплив непружного, кратного та фонового розсіювання електронів слід проводити шляхом експериментального визначення суми їх вкладів у

вигляді інтенсивності розподілу загального шумового фону у площині утворення ЕМ зображень.

3. На основі загальноприйнятого фізичного означення контрасту в оптиці вперше отримані прості математичні співвідношення, які дозволяють розраховувати контраст між локальними ділянками експериментальних ЕМ зображень, отриманих на різних реєструючих середовищах у різних умовах експонування. Вперше розроблені теоретичні та експериментальні методи розділення вкладу в контраст структурних, хімічних та топологічних параметрів аморфних речовин.

4. Використовуючи розроблену теорію та створені експериментальні методики, вперше визначені кількісні параметри стохастично неоднорідної наноструктури аморфних плівок ряду халькогенідів подвійного хімічного складу, а саме:

- середні розміри неоднорідностей 15 – 35 нм;
- середні висота виступів та глибина впадин рельєфу поверхні 3 – 8 нм;
- середні діаметри зерен або стовпчиків 20 – 30 нм;
- середні розміри каналів між стовпчиками 3 – 4 нм;
- середні розміри нанопор 1 – 3 нм;
- ступінь нанопористості 3 – 5 %.

Експериментально показано, що стохастична нанонеоднорідність реалізується завдяки двом основним вкладам: наявністю рельєфу поверхні досліджуваних зразків та їх нанопористістю. Виявлено, що ступінь нанопористості та характер топографії поверхні суттєво залежать від технологічних умов конденсації плівок, які визначають фізичні механізми формування їх структурної неоднорідності.

5. На основі розробленої теорії вперше встановлено, що при відсутності варіацій хімічного складу контраст на ЕМ зображеннях структурних перетворень та фазових неоднорідностей в аморфних плівках халькогенідів зумовлений відмінностями розсіювання електронів як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. Показано, що основою утворення такого контрасту є відмінності ближнього та проміжного порядку атомної сітки локальних ділянок плівки. Причиною виникнення даних неоднорідностей є як термодинамічна нестабільність аморфного стану, так і варіація умов конденсації плівки на підкладці та дія зовнішніх чинників.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Bobyk M. Yu. Peculiarities of the amorphous state / Bobyk M. Yu., Borkach E. I., Ivanitsky V. P. – Sighetu Marmatiei: Aska grafika S.R.L., 2011. – 131 p.
2. Бобик М. Ю. Фазові неоднорідності та механізм фазових переходів аморфних халькогенідів /М.Ю. Бобик, В.П. Іваницький, В.С. Ков-

- туненко, М. М. Рябошук // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2012. – №38. – С.44-51.
3. Бобик М. Ю. Кількісне визначення контрасту електронно-мікроскопічних зображень аморфних наноматеріалів складного хімічного складу / М. Ю. Бобик, В. П. Іваницький, В. С. Ковтуненко, О. Я. Сватюк // Журнал нано- та електронної фізики. – 2012. – Т.4. – №2. – С.02041-1 – 02041-5.
 4. Бобик М.Ю. Уточнення атомних електронних амплітуд для електроннографії / М. Ю. Бобик, В. П. Іваницький, О. В. Лукша // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №4. – С. 840-843.
 5. Бобик М. Ю. Методика комп'ютерного мікрофотометрування електронно-мікроскопічних фотографічних зображень / В.П. Іваницький, М. Ю. Бобик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 589 – 592.
 6. Бобик М.Ю. Еліпсометричні дослідження оптичних констант легованого і опроміненого халькогенідного скла **As₂S₃**. / В.М. Жихарев, М.І. Козак, М.Ю. Бобик, І.Д. Сейковський. // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2004. – №16. – с.31-37.
 7. Vobyk M. Y. Research of the contrast of the micro electronic images of the amorphous tapes. / Vobyk M. Y., Svatyuk O. Y. // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і ехнологія тонких плівок та наносистем». Івано-Франківськ, 2011, Т.1, 127 – 128.
 8. Vobik M.Yu. Analysis of electron microscope images of amorphous films./ Vobik M.Yu. // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». Івано-Франківськ, 2011, Т.1, 126.
 9. Vobyk M. Y. Determination of contrast on the photographic micro electronic images of unordered nanosystems./ Vobyk M. Y. Borkach E.I., Svatyuk O.Y. // Mediterranean – East-Europe meeting multifunctional nanomaterials: Program and materials. Uzhgorod, 2011. – P. 119 – 120.
 10. Бобик М. Ю. Особливості формування контрасту зображень складних матеріалів наносенсорів. / Бобик М. Ю. // 4-а Міжнар. науково-техн. конф. „Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-4): тези допов. – Україна, Одеса, 28 червня – 2 липня 2010 р.– Одеса: Астропринт, 2010. – С. 260.
 11. Бобик М.Ю. Цифровий аналіз та моделювання електронно-мікроскопічних зображень аморфних речовин / М. Ю. Бобик // Матеріали Міжнародної конференції „Наноструктурні системи: технології - структура - властивості - застосування”. – Ужгород: „Водограй”, – 2008. – С. 103.
 12. Бобик М.Ю. Компьютерное фотометрирование электронно-микроскопических фотографических изображений. XXI Российская конференция по электрон-ной микроскопии/ М.Ю.

Бобик, В.П. Иваницкий, В.С. Ковтуненко, Г.Н. Дубровская// 5 – 10 июня 2006г.: тезисы докладов. – Черноголовка, 2006. – С. 77.

АНОТАЦІЯ

Бобик М.Ю. Механізми формування наноструктур в аморфних халькогенідних плівках та методи їх дослідження. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Україна, Івано-Франківськ, 2012.

Експериментальними дослідженнями наноструктури аморфних матеріалів складного хімічного складу обґрунтовано необхідність комплексного підходу до вивчення цих об'єктів, який включає поєднання просвічуючої та растрової електронної мікроскопії; атомно-силової мікроскопії; нанолокального аналізу хімічного складу; нанодифракції; вимірювання товщини та густини; оцифрування зображень наноструктури.

Розроблена теорія формування в електронному мікроскопі нано- та мікроскопічних зображень аморфних об'єктів складного хімічного складу, яка враховує різні механізми розсіювання електронів. Отримані математичні співвідношення, які дозволяють розраховувати вклади різних елементів наноструктури у загальний контраст зображень. Розроблена теорія та експериментальні методи й методики використані для визначення кількісних параметрів наноструктурних та фазових неоднорідностей аморфних плівок ряду халькогенідів.

Ключові слова: аморфні наноматеріали, наноструктура, електронна мікроскопія, розсіювання електронів, контраст зображень.

АННОТАЦИЯ

Бобик М.Ю. Механизмы формирования наноструктур в аморфных халькогенидных пленках и методы их исследования. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – физика и химия поверхности. – ГВУЗ «Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника», Украина, Ивано-Франковск, 2012.

Экспериментальными исследованиями наноструктуры аморфных материалов сложного химического состава обосновано необходимость комплексного подхода, который включает сочетание просвечивающей и растровой электронной микроскопии; атомно-силовой микроскопии; нанолокального анализа химического состава; нанодифракции; измерения толщины и плотности; оцифровки изображений наноструктуры.

Разработана строгая теория формирования электронномикроскопических изображений аморфных объектов сложного химического состава, которая учитывает разные механизмы рассеяния электронов. В теории использованы принципы образования как амплитудного, так и дифракционного контраста. Получены математические соотношения, которые позволяют рассчитывать вклады разных элементов наноструктуры в суммарный контраст изображений.

Показано, что однократное упругое некогерентное рассеяние описывается усредненным по всем химическим элементам образца

сечением рассеяния на один атом $\bar{\sigma}_{\pi} = \sum_{i=1}^m c_i \sigma_{\pi i}$. Вклад упругого

некогерентного рассеяния определяется распределением интенсивности электронного пучка в плоскости электронномикроскопического снимка $I = I_0 \exp(-\bar{\sigma}_n \rho_0 d)$ и задается отличиями среднего сечения некогерентного рассеяния $\bar{\sigma}_n$, средней атомной плотности ρ_0 и геометрической толщины d

разных локальных участков исследуемого образца. Упругое когерентное рассеяния целесообразно рассчитывать через структурный фактор $S(s)$ у виде дифференциального сечения $D_{\text{нк}}(s) = F^2(s)S(s)$. Учет неупругого, кратного и фонового рассеяния электронов следует проводить путем экспериментального измерения суммы их вкладов у виде интенсивности распределения общего шумового фона в плоскости формирования электронномикроскопических изображений. Разработанные теоретические и экспериментальные методы разделения вклада в контраст структурных, химических та топологических параметров аморфных веществ.

Предложено новое определение контраста в электронной микроскопии, которое базируется на общепринятом физическом определении контраста в оптике. В результате получены простые математические выражения, которые позволяют рассчитывать контраст между локальными участками экспериментальных электронномикроскопических изображений, полученных на разных регистрирующих средах в разных условиях экспонирования.

Созданная теория и экспериментальные методики применены для определения количественных параметров наноструктурных и фазовых неоднородностей аморфных пленок ряда халькогенидов. Для таких объектов определены средние размеры неоднородностей 15 – 35 нм; средняя высота выступов и глубина впадин рельефа поверхности 3 – 8 нм; средние диаметры зерен или столбиков 20 – 30 нм; средние размеры каналов между столбиками 3 – 4 нм; средние размеры нанопор 1 – 3 нм; степень нанопористости 3 – 5 %. Экспериментально показано, что стохастическая нанонеоднородность микроструктуры реализуется за счет двух основных вкладов: наличием рельефа поверхности исследуемых образцов и их нанопористостью.

Количественными расчетами установлено, что при отсутствии вариаций химического состава контраст на изображениях структурных превращений и фазовых неоднородностей аморфных пленок халькогенидов обусловлен отличиями рассеяния электронов как за упругим когерентным, так и за неупругим механизмами.

Ключевые слова: аморфные наноматериалы, наноструктура, электронная микроскопия, рассеяние электронов, контраст изображений.

SUMMARY

Bobyk M.Ju. Formation of amorphous chalcogenide films nanostructures and their investigation methods. - Manuscript.

Thesis for a completion of candidate science degree in physics and mathematics, specialty 01.04.18 – surface physics and chemistry. – Ivano-Frankivsky National University, Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2012.

Necessity of the complex approach for experimental researches of amorphous materials nanostructure is proved. It includes a combination of transmission electron scanning electron and atomic-power microscopy; nano scale analytical analysis; nanodiffraction; measurements of a thickness and density; computer analysis of images.

The theory of electron microscopic images formation for amorphous materials and nanosystems is created. The theory considers different mechanisms of electron scanning. Mathematical equations which allow to count contributions of separate nanostructure elements in total contrast of images are received. Quantitative nanostructure and phase inhomogeneity parameters of amorphous chalcogenide films are defined.

Keywords: amorphous nanomaterials, nanostructure, electron microscopy, electron scattering, imaging contrast.