

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физики конденсированного состояния и наноразмерных систем

На правах рукописи

ЮШКОВ Антон Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИПА A^V - B^{VI} И СУЛЬФИДНЫХ
НАНОПОРОШКОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

Доктор физико-математических наук,

профессор А. Н. Бабушкин

Кандидат физико-математических наук,

доцент В. Ю. Колосов

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	10
1.1. Выбор образцов для исследования	10
1.2. Применяемые методики	13
2. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	27
2.1. Исследования вакуумно напыленных пленок висмута.....	27
2.2. Исследование образцов тонких градиентных пленок Bi_2Te_3	31
2.3. Исследование образцов пленок сурьмы.....	35
2.4. Исследование образцов тонких пленок Sb-Te переменного состава и толщины	40
2.5. Исследование образцов тонких пленок системы Sb-Te	50
2.6. Обсуждение	57
2.7. Основные выводы главы.....	60
3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ	62
3.1. Исследование образцов CdS	62
3.2. Исследование образцов сульфида свинца PbS	66
3.3. Исследование образцов ZnS	71
3.4. Исследование образцов ZnS-Sc	76
3.7. Обсуждение	81
3.8. Основные выводы главы.....	83
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫНУЖДЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И АМОРФИЗАЦИИ В ТОНКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.....	84
4.1. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки висмута.....	84
4.2. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки системы висмут- теллур	89
4.3. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки сурьмы.....	93
4.4. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки системы сурьма- селен	95

4.5. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки системы сурьма-теллур	103
4.6. Исследование образцов градиентных пленок Sb_2Te	105
4.7. Воздействие электронного пучка на нанопленки системы германий-сурьма-теллур	111
4.8. Обсуждение	119
4.9. Основные выводы главы.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Аморфное состояние вещества характеризуется наличием лишь ближнего порядка атомов, при отсутствии дальнего порядка, характерного для кристаллического состояния. Аморфное состояние является метастабильным. Переход от аморфного состояния к кристаллическому (или обратный) является фазовым переходом первого рода и обычно сопровождается сильными изменениями механических свойств материала, физических свойств – тепло-, электропроводности, светопроницаемости и т.д.

Переход аморфная фаза-кристалл в твердых телах, в частности, в тонких пленках, может происходить без изменения агрегатного состояния вещества. Такие материалы в англоязычной литературе имеют название phase-change materials [1-3]. Русскоязычная адаптация этого термина – фазопереходные материалы. Важно различать такой фазовый переход и перекристаллизацию вещества пленки через плавление [4, 5] (данный процесс так же будет рассмотрен в настоящей работе на примере образцов пленок висмута). Для стабилизации аморфного состояния пленок в практических применениях в их состав могут вводиться допанты, повышающие структурный беспорядок системы, например, аморфный углерод [6]. Другие допанты облегчают обратный переход материала из кристаллического состояния в аморфное, например, азот, повышающий электросопротивление пленок для термического воздействия током [5].

Аморфные металлы и сплавы могут быть получены быстрым охлаждением расплавов, при температуре ниже температуры плавления [7]. Тонкие аморфные пленки получают конденсацией в вакууме на относительно холодную подложку паров вещества, образованных в результате испарения [8, 9], магнетронного распыления [10, 11], экспонирования лазерным [12], ионным [13] или электронным [14] пучком. Методы различаются производительностью и составом паров вещества (атомы, молекулы, кластеры), что влияет на структуру получаемых пленок. Одним из наиболее применимых в промышленности является метод магнетронного напыления, как один из самых производительных [15]. Так же применяются методы химического осаждения [16] и молекулярной эпитаксии [17]. Конденсация на подложку при температуре много ниже температуры плавления выбранного вещества обеспечивает быстрый отвод энергии от осаждаемых частиц и стабилизацию аморфного состояния пленки.

Важным технологическим аспектом применения фазопереходных материалов является то, что для запуска процесса кристаллизации в метастабильной аморфной пленке требуются температуры существенно ниже температур плавления [18]. Для современных халькогенидных материалов фазопеременной компьютерной памяти характерны близкие значения температур

аморфизации и кристаллизации [5, 19], а так же высокая скорость протекания процессов. Наиболее активно ведутся прикладные исследования в целях создания энергонезависимой компьютерной памяти (phase-change memory, PCM) и носителей информации [20, 21]. В случае ячеек памяти используется свойство изменения проводимости вещества при фазовом переходе аморф-кристалл. В случае дисков-носителей информации используется изменение оптических свойств при переходе. Размеры структур ячеек памяти PCM характерны для современных интегральных схем, и исчисляются единицами-десятками нанометров. Для обеспечения стабильной работы таких устройств, оценок надежности, времени хранения данных, необходимо исследование процессов кристаллизации и аморфизации в применяемых материалах. Изменения микроструктуры, морфологии пленок так же необходимо учитывать для прогнозирования механической и электрической целостности устройств в процессе работы.

Для вынужденной кристаллизации исходно аморфных пленок и обратного перевода в аморфное состояние применяют различные энергетические воздействия: лазерный или электронный пучок [15], вакуумный отжиг [19], электрический ток (в готовых устройствах флеш-памяти). Воздействие электронного пучка сочетает как омический тепловой эффект, так и кинетическую энергию высокоэнергетичных электронов, поэтому в данном методе, примененном в настоящей работе, силу и характер воздействия можно менять как изменением тока пучка, так и изменением ускоряющего напряжения.

Кристаллизация в аморфном материале распространяется из исходно существующих, либо возникающих, спонтанно или под внешним воздействием, центров кристаллизации. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет выявлять такие центры, а также наблюдать процесс их возникновения, в т.ч. в реальном времени.

Аморфное состояние характеризуется наличием лишь ближнего порядка атомной структуры. В случае наночастиц, имеющих размер порядка единиц-десятков нм, методом электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) можно определить принадлежность отдельной частицы к аморфной или кристаллической фазе. Халькогенидные нанопорошки, такие, как сульфиды цинка, свинца, кадмия и их композиты, являются важными материалами в задачах солнечной энергетики, электрохимии, фотокатализа, производстве электроники, электролюминесцентных материалов. Нередко частицы таких порошков, насыщенные дефектами кристаллической ячейки, имеющие значительную долю атомов в поверхностном слое, по данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, имеют структуру, близкую к аморфной. Свойства таких наноматериалов во многом определяются структурой дефектов и размерными эффектами.

Цели работы

- установление закономерностей зарождения и роста кристаллической фазы в тонких аморфных пленках типа A^V-B^{VI} (Bi-Te, Sb-Te, Sb-Se, Ge-Sb-Te, Sb, Bi), полученных методами термического осаждения и магнетронного напыления;
- установление условий кристаллизации указанных тонких пленок, определение их кристаллографических ориентировок, степени дефектности кристаллической решетки;
- определение особенностей поведения рассматриваемых пленок в условиях контролируемого и фиксируемого в реальном времени воздействия электронным пучком на образцы;
- определение морфологии, фазового состава и структуры дефектов в образцах нанопорошков ZnS, ZnS-Sc, PbS, CdS, полученных методом химической конденсации.

Задачи исследования

- Изучить морфологию, микро- и наноструктуру тонких пленок типа A^V-B^{VI} средствами электронной микроскопии.
- Определить фазовый состав, кристаллографические ориентировки в образцах, распределение химических элементов.
- Выявить закономерности кристаллизации исходно аморфных пленок в зависимости от градиента толщины, химического состава, морфологии, наличия неоднородностей пленки, применяемых воздействий.
- Оценить степень дефектности кристаллизованных пленок посредством определения изгиба кристаллической решетки методом изгибных экстинкционных контуров. Рассмотреть закономерности формирования и изменения изгиба.
- Исследовать кристаллическую структуру, фазовый состав образцов сульфидных нанопорошков, полученных методом химической конденсации из водных растворов прекурсоров, выявить и классифицировать дефекты кристаллической структуры.
- Исследовать процессы вынужденной кристаллизации и рекристаллизации вышеназванных тонких пленок под действием электронного пучка и термического отжига, провести сравнение со спонтанной кристаллизацией.

Научная новизна

Впервые исследованы особенности структуры кристаллизующихся исходно аморфных тонких пленок типа A^V-B^{VI} , таких как Sb, Bi, Sb-Te, Bi-Te, Sb-Se, Ge-Sb-Te.

Определены структурно-морфологические зависимости, фазовый состав и преобладающие кристаллографические ориентировки в указанных пленках. Оценена дефектность формируемых кристаллов: измерен локальный внутренний изгиб решетки, интегральный изгиб, для ряда образцов оценена толщина кристаллизованного слоя.

Проведены оригинальные *in situ* эксперименты по воздействию на образцы пленок и сульфидных нанопорошков электронным пучком в колонне ПЭМ.

Определены фазовый состав и особенности структуры частиц нанопорошков PbS, CdS, ZnS, ZnS+Sc, полученных методом химического осаждения, и формируемых ими агломератов.

Теоретическая значимость работы

Выявлены закономерности кристаллизации тонких аморфных пленок типа A^V-B^{VI} , тенденции роста кристаллов в них в зависимости от толщины, состава и условий воздействия.

При исследовании пленок с градиентом толщины обнаружено наличие критической толщины аморфной пленки при термическом вакуумном напылении при развитии спонтанной или вынужденной (под воздействием температуры или электронного пучка) кристаллизации. Предложен возможный механизм зарождения и распространения фронта кристаллизации в объеме тонкой пленки.

Практическая значимость работы

Показана применимость метода изгибных контуров для оценки степени дефектности структуры новых кристаллических материалов, полученных методами термического осаждения и магнетронного напыления.

Проанализирована структура дефектов кристаллических решеток сульфидных наночастиц.

Экспериментально показана возможность контролируемого создания кристаллических микро- и наноструктур в тонких аморфных пленках посредством наблюдаемого в реальном времени воздействия электронного пучка ПЭМ. Локальность формируемых структур зависит от материала пленки и используемого метода фокусировки пучка.

Положения, выносимые на защиту

В тонких пленках Bi_2Te_3 , Sb, Sb-Se, Sb-Te с градиентом толщины спонтанная кристаллизация начинается обычно в отдельных центрах в наиболее толстой части пленки и распространяется в области наименьшей толщины.

При кристаллизации тонких пленок типа $\text{A}^{\text{V}}\text{-B}^{\text{VI}}$ под действием электронного пучка в образцах формируются поликристаллические области без преимущественной кристаллической ориентировки. При кристаллизации под действием вакуумного отжига в пленках протекают процессы нуклеации и роста кристаллов. С увеличением температуры процесс нуклеации преобладает над ростом отдельных кристаллов.

В тонких кристаллизуемых пленках типа $\text{A}^{\text{V}}\text{-B}^{\text{VI}}$ наблюдается сильная внутренняя разориентировка кристаллической решетки, до порядка 100 град/мкм. Спонтанная кристаллизация не происходит при толщине пленки менее критической (порядка 5 нм).

В составе нанопорошков ZnS и PbS выявлены частицы, содержащие две кристаллические фазы, разделенные кристаллическим интерфейсом. В нанопорошках сульфида цинка выявлены так же частицы фазы, обладающей ближним кристаллическим порядком (переходной к аморфной).

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного сертифицированного исследовательского оборудования, методов интерпретации результатов, аттестованных образцов.

Апробация результатов

Полученные в ходе работы результаты доложены и обсуждены на конференциях: "Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016", Екатеринбург, 2016 г; XXVII Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ 2016, Зеленоград, 2016 г; X Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", Санкт-Петербург, 2016 г; European Microscopy Congress, Лион, Франция, 2016 г; «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2016 г; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г; Забабахинские научные чтения, Снежинск, 2017 г; «Стекло: наука и практика» GlasSP2017, Санкт-Петербург, 2017 г; "Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2017", Екатеринбург, 2017 г; Microscience Microscopy Congress, Манчестер, Великобритания, 2017 г; 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography, Хайдерабад, Индия, 2017 г; EUROMAT 2017, European Congress on advanced materials and processes, Тессалоники, Греция, 2017 г; 2-й Международный форум по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники, Москва, 2017 г; Уральская минералогическая школа, Екатеринбург, 2017 г;

"Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018", Екатеринбург, 2018 г; 5-ая школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов», Черноголовка, 2018 г; 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC XVI, Екатеринбург, 2018 г; Microscopy Conference 2019, Берлин, Германия, 2019 г; «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ – 2019, Черноголовка, 2019 г; 3rd International Conference «Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials» (MOSM2019), Екатеринбург, 2019 г; "Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019", Екатеринбург, 2019 г; "Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020", Екатеринбург, 2020 г; 7th International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2020", Санкт-Петербург, 2020 г; 4th International Conference «Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials» (MOSM2020), Екатеринбург, 2020 г; 12я международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» AMS12, Санкт-Петербург, 2021 г.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке целей и задач исследования, самостоятельном проведении экспериментов, обработке и интерпретации данных, подготовке публикаций, выступлении с докладами на конференциях.

Публикации

Основное содержание диссертационного исследования изложено в 7 статьях в изданиях из перечня ВАК, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science ([81 – 87]), и в 18 иных рецензируемых публикациях и тезисах международных и всероссийских конференций ([88 – 105]).

1. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Ближний порядок в аморфных телах имеет место в масштабах до нескольких ангстрем. Близкий масштаб имеют и наночастицы, получаемые методом химического осаждения из растворов – от единиц нанометров. Нередко такие частицы, насыщенные дефектами кристаллической ячейки, имеющие значительную долю атомов в поверхностном слое, по данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии имеют структуру, близкую к аморфной. Свойства таких наноматериалов во многом определяются структурой дефектов и размерными эффектами.

1.1. Выбор образцов для исследования

Тонкие пленки висмута исследуются в связи с их необычными термоэлектрическими, магнитными и квантовыми свойствами, как компонент термоэлектрических устройств, основа радиационных датчиков. Фазовые переходы в нанопленке висмута изучались ранее. Так, в [18] рассматривалось плавление и кристаллизация пленок Bi, заключенных между двумя слоями аморфного германия. Наблюдалось снижение температуры плавления с уменьшением толщины пленки, с минимумом в 190 С при 5 нм.

Теллурид висмута Bi_2Te_3 – перспективный материал, исследуемый и применяемый в различных областях полупроводниковой промышленности. Широко изучаются его термоэлектрические свойства [22-26]. Теллурид висмута проявляет свойства топологического изолятора [27-30]. Представляет интерес применение Bi_2Te_3 в фотоэлектрохимии [31], индустрии сверхпроводников [32], изготовлении памяти на эффекте фазового перехода [33, 34].

Сурьма занимает особое место в ряду исследованных образцов, являясь известным примером материала, в тонких пленках которого наблюдали явление очень быстрой, «взрывной» кристаллизации. Сурьма входит в состав многих фазопереходных материалов, в том числе и рассмотренных в данной работе. Ранее процессы конденсации и кристаллизации тонких пленок сурьмы изучались рядом авторов. Так, было исследовано: влияние на скорость и критическую толщину кристаллизации типа подложки и её температуры [35, 36], скорости осаждения [35, 37], угла к источнику вещества [38], электронного облучения подложки [35], [39]; распределение аморфных островков по размерам и концентрации на единицу площади [37], [40]; возможный механизм взрывной кристаллизации [41-43]; рост сферолитных кристаллов в пленках [44], [45]. На снимках, приводимых в ряде работ [35], [36], видны некоторые характерные особенности микроструктуры, в том числе, и картины изгибных контуров. Однако авторами не приводится их интерпретация.

Теллурид сурьмы считается перспективным термоэлектриком [46, 47]. Sb_2Te рассматривается как перспективный материал для изготовления постоянной памяти на эффекте фазового перехода [48, 49]. В отличие от других фазопереходных материалов, он характеризуется высокой скоростью кристаллизации и температурной стабильностью.

Авторы [50] указывают рост нуклеации (появление множества центров кристаллизации в аморфной матрице) в халькогенидных пленках на основе Sb_2Te с уменьшением толщины (в экспериментах с кристаллизацией при одновременном нагреве и воздействии пучка ПЭМ), и называют этот эффект парадоксальным: если нуклеационная кристаллизация имеет место на поверхности пленки образца, то она не должна зависеть от толщины; если же нуклеация развивается в объеме образца, то большее число центров кристаллизации должно возникать в более толстой пленке.

Сплавы семейства Ge-Sb-Te (GST) с различным составом компонент являются наиболее применимыми в индустрии носителей информации. Для данного фазопереходного материала из литературы известны две основные кристаллические фазы: ГЦК, [51], формируемая при температуре порядка 185 С, и гексагональная, [52], формируемая при температуре выше 325 С. Авторы [53] так же указывают на нуклеационную кристаллизацию в пленках GST под воздействием электронного пучка. В данной работе воздействие ПЭМ происходило одновременно с нагревом образцов до 70-130 С, что вызывало рост крупных монокристаллов вблизи края нуклеационной зоны. Вместе с тем, в выбранных экспериментальных условиях (ускоряющее напряжение 200 кВ, пучок 3 нА при диаметре 0,4-1,8 мкм, толщины пленок 10, 40, 70 нм) кристаллизации без нагрева образца авторам получить не удалось. Она была достигнута только при ускоряющем напряжении 400 кВ и токе пучка 30 нА. Так же переход аморфная фаза – кристалл в пленках GST рассмотрен в [54].

Интерес вызывает так же кристаллизация халькогенидных соединений в фазе одного из компонент. В случае составов на основе сурьмы это, обычно, фаза сурьмы. Здесь может иметь влияние более низкая температура кристаллизации данной фазы [5]. Так же может играть роль процентное содержание элементов, так, пленки Bi-Sb с преобладанием висмута кристаллизуются в фазе висмута [55]). Возможно, речь идет о более низкой энергии связи Sb-Sb (подобно случая для In-Sb [19]), или совместно действующих факторах.

Селенид сурьмы – перспективный термоэлектрический материал [56]. Допированный титаном SbSe рассматривается как кандидат для изготовления устройств фазоперемемной памяти, фазовые переходы в нем под действием нагрева рассматривались в [57].

Халькогенидные нанопорошки, такие, как сульфиды цинка, свинца, кадмия и их композиты, являются важными материалами в задачах солнечной энергетики, электрохимии, фотокатализа [58], производстве электроники, электролюминисцирующих материалов [59-61]. Исследование структуры составляющих их наночастиц и образуемых ими скоплений обеспечивает понимание и прогнозирование свойств синтезируемых материалов. Сульфид цинка – известный широкозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны в котором варьируется введением различных допантов – рутения [62], никеля [63], олова [64] (использование последних так же существенно меняет магнитные свойства ZnS), скандия и др. Использование в качестве допанта азота [65] позволяет улучшить фотостабильность сульфида цинка. Ширину запрещенной зоны так же возможно варьировать, изменяя размер наночастиц (вблизи размеров экситонов в веществе) и/или создавая гетероструктуры наночастиц различных полупроводников [66]. Сульфид цинка не токсичен, что делает возможным его применение в медико-биологических исследованиях [67].

Активно растущая отрасль солнечной энергетики требует поиска новых материалов для создания фотоэлектрических ячеек повышенной эффективности. Работы отечественных и зарубежных научных групп в последние годы привели к появлению концепции элементов QDDSSC (quantum dots dye-sensitized solar cell, солнечные ячейки, сенсibilизированные красителями на квантовых точках), где в качестве дешевых и устойчивых красителей предлагаются наночастицы халькогенидов металлов, которые при уменьшении пороговых размеров проявляют свойства квантовых точек [68-70]. В качестве квантовых точек наиболее перспективны сульфиды металлов, что вызвано поглощением ими части оптического спектра, на которую приходится максимум интенсивности солнечного излучения.

Процесс получения сульфидных нанопорошков методом химического осаждения из растворов легко масштабируем и вполне экологичен [71-73]. В рамках работ [71, 72] были проведены рентгеноструктурные и ПЭМ-исследования нанопорошков, в ходе которых, в дополнение к известным вюрцитной и сфалеритной фазам, была выявлена так же фаза, названная авторами «случайно-плотноупакованной».

1.2. Применяемые методики

Экспериментальная часть исследования была выполнена главным образом на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100, с максимальным ускоряющим напряжением 200 кВ, оснащенный термополевым катодом из гексаборида лантана. ПЭМ оснащен современной высокопроизводительной ПЗС-камерой Gatan Orius, позволяющей делать снимки разрешением до 4008x2672 пикселей. Программное обеспечение Gatan позволяет также вести видеозапись в реальном времени в режиме снимков экрана. Прибор имеет так же сканирующие детекторы светлого и темного поля, вторичных и обратноотраженных электронов, позволяющие проводить исследование одних и тех же участков образцов с быстрым переключением между режимами, в частности, для исследования топологии. Гониометр микроскопа и набор специальных держателей позволяют проводить съемку образцов при различных углах наклона, до 70 град к электронному пучку, что дает возможность наблюдать топологию образцов, профиль поверхности, края разрывов. ПЭМ оборудован так же твердотельным энергодисперсионным рентгеновским детектором (ЭДС) Bruker XFlash 6Ti30 под управлением ПО Esprit 1.2, позволяющим проводить качественный и количественный элементный анализ образцов и качественное элементное картирование. Съемки проводились в режимах светлого поля (с.п.), темного поля (т.п.), съемки электронограмм (ЭГ) выбранной области, высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ, режим прямого разрешения кристаллической решетки, увеличения до x800 тыс.), сканирования на просвет и на отражение. Большинство съемок проводилось при ускоряющем напряжении 200 кВ, ряд съемок – при 80 кВ (во избежание повреждения некоторых чувствительных к пучку образцов, а так же для получения более контрастных снимков).

Были проведены эксперименты по воздействию на образцы пленок и нанопорошков *in situ* пучком ПЭМ. В ряде случаев для изменений в образцах было достаточно обычной интенсивности пучка, применяемой для съемки. Было отмечено и в дальнейшем применялось, что кристаллизация (аморфизация) образцов чаще происходят при фокусировке пучка микроскопа в режиме высокого разрешения. Так же применялось фокусирование в режиме малых-средних увеличений (x5000-x25000) пучка максимальной интенсивности на образце, при выведенных из колонны микроскопа конденсорных диафрагмах. Соотнеся измеряемый прибором ток пучка, 100 мкА, и площади областей воздействия на образце, получили оценки плотности тока, до 100 МА/м² для метода ВРЭМ-пучка и до 10 МА/м² для метода пучка максимальной яркости. Эксперименты по рекристаллизации пленок висмута были выполнены (с.н.с. ЛЭМ Веретенниковым Л. М.) на просвечивающе-сканирующем низковольтном (5 кВ) электронном микроскопе LVEM5 с автоэмиссионным вольфрамовым катодом повышенной яркости. Для наблюдения процессов кристаллизации и перекристаллизации в динамике, оценки их скорости,

были выполнены ряд видеосъемок в режимах светлого поля (с.п.) (с интенсивностью пучка, обеспечивающей работу камеры микроскопа без пересвечивания), и в режиме высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ).

Некоторые образцы дополнительно были исследованы методами оптической микроскопии на микроскопе Olympus.

Обработка отснятого материала (анализ микроструктур, измерения кристаллических решеток и ЭГ) велась с использованием инструментов программ Gatan Digital Micrograph и ImageJ. Кристаллографические данные получены из статей Springer Materials. Данные рентгенофазового анализа получены из базы данных JCPDS. Моделирование кристаллических ячеек и дифракции от них проводилось в программах CaRIne Crystallography 3.1 и CrystalMaker.

Для выявления границ кристаллитов в кристаллизованных областях пленок, для оценки толщин кристаллов, для исследования границы между кристаллической и аморфной фазами применялась съемка в режиме темного поля (т.п.), Рисунок 1.1. В данном методе для формирования ПЭМ-изображения используется не прямой прошедший электронным пучок, а рассеянный на определенный угол (предварительно выбираемый на ЭГ выбранной области) и выделяемый с помощью объективной диафрагмы микроскопа. При этом на изображении видны кристаллы определенной кристаллографической ориентировки. Выделение дифрагированного пучка возможно посредством наклона электронного луча оптической системой микроскопа, либо смещением объективной диафрагмы от осевого положения. Первый метод менее времязатратен и частично автоматизирован в ПЭМ, но приводит к смещению темнопольного изображения относительно светлопольного, а так же к постепенному нарушению юстировки. Поэтому использовался главным образом метод смещения диафрагмы.

Для исследования границы аморфная фаза/кристалл метод модифицирован следующим образом. Признаком аморфной фазы на электронограмме являются кольца аморфного гало. Как правило, они сильно размыты, в отличие от немного уширенных колец ЭГ от мелкокристаллических материалов. Следует отметить, что подложка аморфного углерода так же дает гало, однако, интенсивность его мала. На границе фаз ЭГ имеют смешанный вид: рефлекс кристаллической фазы плюс аморфное гало. Диафрагмой выделяется одновременно рефлекс и участок яркого аморфного гало. Аморфные области на итоговом изображении распознаются по однородному контрасту, Рисунок 1.1 б.

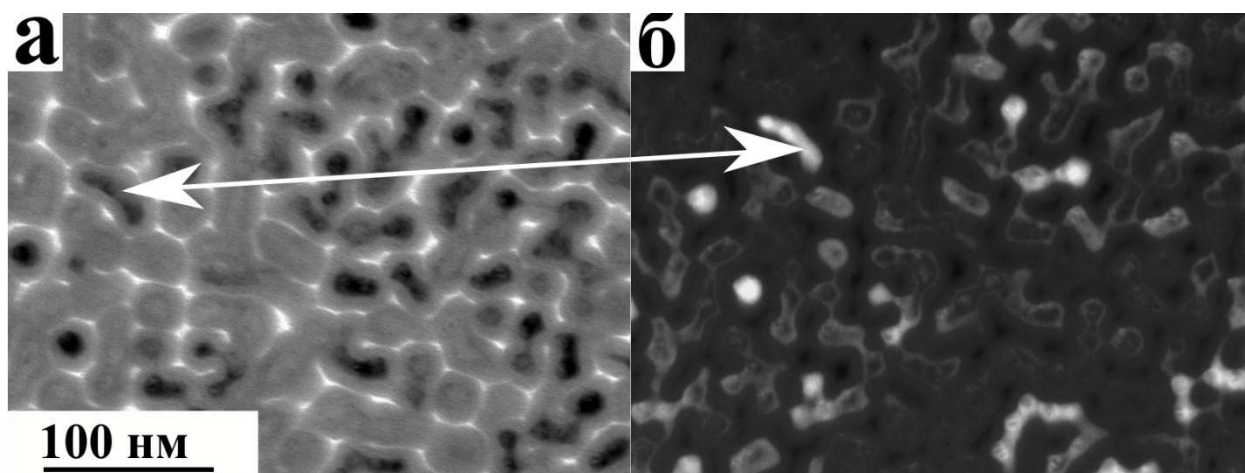


Рисунок 1.1. а - ПЭМ-снимок области образца (Sb-Te) с присутствием аморфной и кристаллической фаз в режиме с.п., б – снимок той же области в режиме т.п. с захватом аморфного гало (стрелкой указаны характерные детали контраста). Видно значительное усиление контраста кристаллизованных участков на темнопольном снимке при сохранении однородного контраста аморфной фазы между ними.

В ряде случаев применялась съемка при пониженном ускоряющем напряжении. В случае тонких пленок это позволяет получить более контрастные изображения кристаллических структур, Рисунок 1.2.

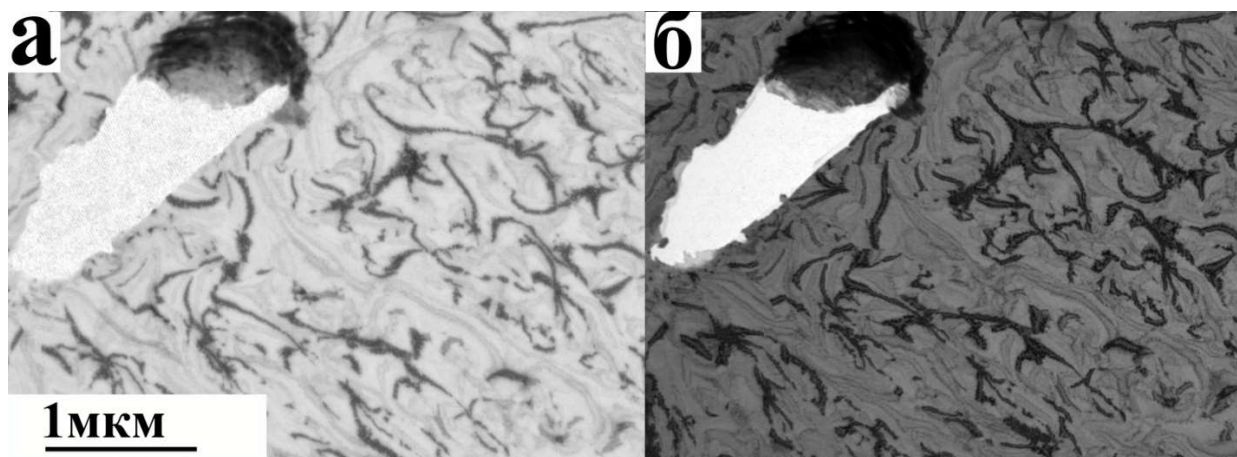


Рисунок 1.2. ПЭМ-снимки области образца Sb, а – при ускоряющем напряжении 200 кВ, б – при 80 кВ. Микроструктуры на Рисунок 1.2 б заметно более контрастны.

Наклон и поворот образца в гониометре микроскопа и специальных держателях позволяет производить съемку кристаллов в определенных кристаллографических ориентировках. Возможности ПЭМ JEM-2100 в нашей комплектации позволяют последовательно проводить съемку выбранных областей образца как в просвечивающих режимах, так и сканирующих на просвет и отражение (во вторичных и обратно рассеянных электронах). Это дает возможность получать сведения не только о микроструктуре, но и о топологии участков образца.

Внутренние разориентировки решетки кристаллов, Рисунок 1.3, выявлялись и оценивались по методу изгибных экстинкционных контуров (ИК). Изгибные экстинкционные контуры (ИК) как явление были описаны в кристаллографической литературе ещё в 60х гг XX века [74]. Тогда же, в рассмотрении механического изгиба кристаллов, были предложены методы расчета искривления [75]. В 1979 г Колосовым В. Ю были подробно описаны картины изгибных контуров в монокристаллах, растущих в тонких кристаллизуемых аморфных пленках. В последующие годы в статьях была дана геометрическая интерпретация явления и соответствующий математический аппарат [76, 77]. Методом изгибных экстинкционных контуров, как дающим наглядное представление о кристаллической структуре образцов с высокой локальностью, в дальнейшем были исследованы тонкие пленки различных классов веществ – халькогенидов, оксидов, металлов и других. В 2000 г для обозначения необычных кристаллов с внутренним изгибом решетки Колосовым В. Ю. был введен новый термин – трансротационный кристалл [78]. Термин отражает структуру решетки таких кристаллов в соответствие с предложенной моделью: трансляционная симметрия плюс разворот соседних ячеек кристалла на малый угол. Лишь в последние десятилетия, на волне растущего интереса к фазопереходным материалам, к исследованиям такого рода кристаллов приступили отдельные зарубежные научные группы [79, 80].

Контуров проявляются в виде изогнутых линий дифракционного контраста различной яркости и являются характерной особенностью микроструктуры исследованных образцов пленок на ПЭМ снимках. Контуров при сильном изгибе решётки кристалла возникают в виде пары, соответствующей противоположным рефлексам $ЭГ\ h\ k\ l$ и $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$ и взаимно разориентированным плоскостям решетки. Исторически метод ИК применялся для оценки механического изгиба тонких пленок и фольг. Группой Болотова И. Е. и Колосова В. Ю. было показано, что ИК формируются и при кристаллизации из аморфного состояния и свидетельствуют о сильном внутреннем изгибе кристаллической решетки. Радиус внутреннего изгиба решетки можно найти из измерений расстояний между двумя яркими контурами в паре $h\ k\ l$ и $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$, снятыми в режиме светлого поля (с.п.). Для таких контуров (параллельных оси изгиба кристалла или изгиба его решётки) согласно закону дифракции Вульфа-Брэгга, можно записать:

$$N = R \cdot 2 \Theta (1),$$

где N – расстояние между контурами в паре на с.п. изображении, R – радиус изгиба кристаллической решетки вокруг оси, лежащей в плоскости образца, Θ – угол между плоскостями hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ в отражающем положении.

С учетом (1), можно записать выражение для определения радиуса изгиба решетки через измеряемые на снимках величины:

$$R = 2N/\lambda D \quad (2),$$

где λ – длина волны электрона (0,0025 нм при 200 кВ), D – расстояние между парой противоположных рефлексов на ЭГ выбранной области.

Пересекающиеся пары изгибных контуров образуют зонно-осевые картины (ЗОК), соответствующие той или иной кристаллографической ориентировке. Поскольку пары ИК формируются вдоль определенных кристаллографических направлений, фактически система пересекающихся ИК и смежных ЗОК является отображением на плоскость образца стереографической проекции кристалла. Иными словами, метод подобен методу кичули-линий, однако не требует активного использования гониометра (хотя в ряде случаев оно желательно), перехода в режим дифракции, и образцов относительно большой толщины. Совмещая светопольную, темнопольную съемку и дифракцию электронов, анализируя картины дифракции и сопоставляя рефлексам на них определенные пары изгибных контуров в составе зонно-осевых картин, становится возможным быстрое визуальное определение встречающиеся в образцах кристаллографические ориентировки с высокой локальностью, сопоставимой с методами нанодифракции или дифракции в сходящемся пучке.

Сопоставление пар контуров рефлексам ЭГ проводится по снимкам в режиме темного поля (т.п.), Рисунок 1.4. В ходе измерений строили кривые интенсивности (в направлении, перпендикулярном к паре контуров в данной точке) в соответствующих точках на снимках, Рисунок 1.3 в. Примеры измерений в образце Sb_2Te 145С-60s приведены в Таблице 1.1. При измерениях изгиба в соседних парах контуров, как демонстрирующих динамические эффекты рассеяния (точки 1-5 на Рисунке 1.4 а), так и не демонстрирующих (точки 6-10), получаемые значения изгиба близки. Таким образом, ИК динамической дифракции, имеющие тонкую структуру на изображении, но с явно выраженными максимумами, так же могут использоваться для измерений местоположения отражения (изгибного контура). Для узких сливающихся пар контуров, разделяемых только на снимках в режиме т.п., на гистограммах измеряли участки

однородной интенсивности с коэффициентом 0,7. Это значение было найдено опытным путем при анализе темнопольных изображений и их сравнения со светлопольными на примере других веществ ранее в нашей лаборатории. Для каждой пары ИК измерения проводили в нескольких точках (в зависимости от протяженности). Точки измерений условно нумеруются слева направо, сверху вниз от номера контура на снимке. По значению радиуса изгиба рассчитывали внутренний изгиб решётки на единицу длины - локальный удельный изгиб, измеряемый в град/мкм.

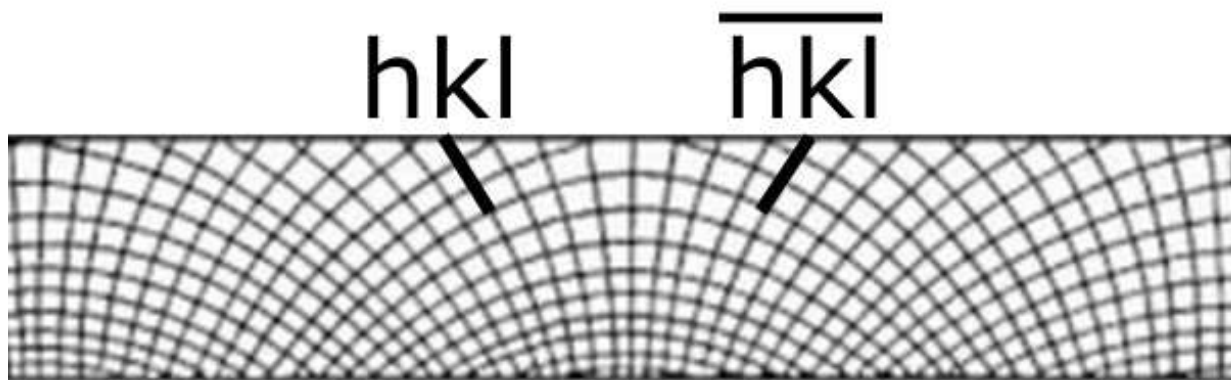


Рисунок 1.3. Схема кристалла с искривленной решеткой и обозначением пары взаимно разориентированных плоскостей $\pm hkl$, отвечающих симметричной паре рефлексов на ЭГ и паре ИК на ПЭМ-изображении.

В случае присутствия на снимках ИК в т.п. динамических эффектов дифракции, проявляющихся в виде вторичных максимумов интенсивности, согласно [3], становится возможной оценка толщины кристалла по формуле

$$(3) t = d_{hkl}^2 \cdot N / \lambda k$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, k – расстояние между побочными (либо главным и первым побочным) максимумами интенсивности на изображении.

Пример измерения толщины кристалла приведен на Рисунке 1.5 и в Таблице 1.2. Более точным оценкам толщины отвечают измерения на более удаленных побочных максимумах интенсивности. Вместе с тем, максимумы более высокого порядка обычно имеют меньшую интенсивность и более уширены, что затрудняет точное определение их местоположения на гистограмме. В качестве компромисса для оценки в данном примере использовалось k между вторым и третьим побочными максимумами (k 2-3). В двух точках получены близкие значения толщины кристалла – 26 и 33 нм. Нужно отметить, что данным методом измеряется только толщина кристаллизованной пленки. В ряде случаев возможна кристаллизация, не полная по толщине образца, в таких случаях результаты расчетов и прямых измерений отличаются.

Для ряда образцов, в которых были выявлены крупные кристаллы, содержащие несколько смежных ЗОК, было проведено измерение интегрального внутреннего изгиба кристаллической

решетки – между двумя и более кристаллографическими осями. Идентификация осей, определение углов между ними проводились с помощью стереографических проекций и моделей дифракционных картин кристаллов выявленных фаз, построенных в программе Carine Crystallography, Рисунок 1.6 а (Стереографическая проекция подготовлена м.н.с. Лаборатории электронной микроскопии Бокуняевой А. О.), Таблица 1.3. В некоторых монокристаллических участках, выходящих размерами за крайние измеренные ЗОК, проводилась экстраполяция изгиба на весь участок (вычислялось удельное искривление и умножалась на линейный размер участка).

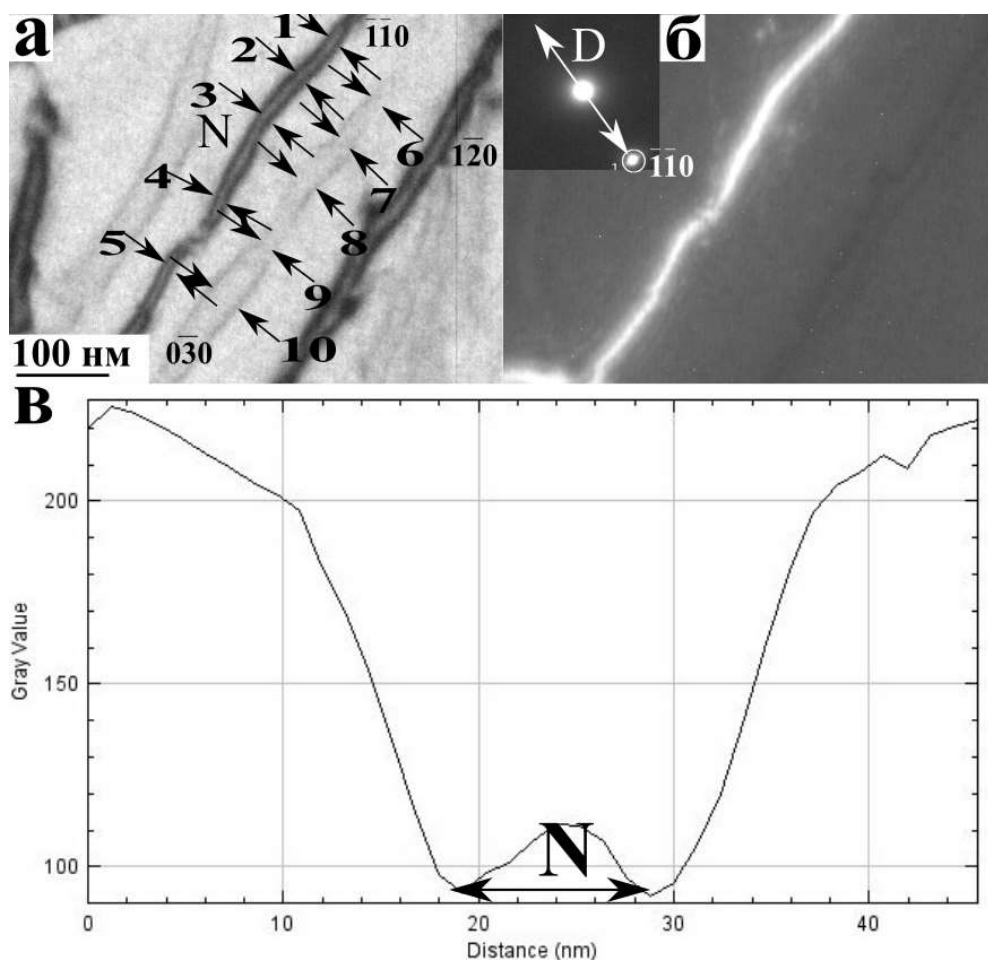


Рисунок 1.4. Измерение локального изгиба кристаллической решетки по методу ИК (снимок 19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3). а – с.п. снимок участка с проиндцированными контурами, стрелками и номерами (Таблица 1.1) показаны места измерений N для двух пар контуров, ± 110 , точки 1-5 – пара, демонстрирующая динамическую дифракцию электронов, и ± 030 , точки 6-10 – пара, демонстрирующая кинематическую дифракцию). б – т.п. снимок области на Рисунке 1.4 а, полученный от одного из рефлексов пары (указан белым кругом) на ЭГ от области на Рисунке 1.4 а на врезке (стрелкой обозначена величина D, симметричный рефлекс слабый). Видно яркое высвечивание одного из контуров пары, что позволяет идентифицировать интересующий контур с рефлексом ЭГ в– гистограмма интенсивности от пары контуров на Рисунке 1.4 а (в точке 1), стрелки указывают место измерения N.

Таблица 1.1. Измерения локального изгиба кристаллической решетки в образце 145С-60s (Рисунок 1.4).

№	Снимок	N, нм	D, 1/нм	R, мкм	Изгиб, град/мкм	hkl	Средний изгиб
1	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	10	6,59	1,2	49	110	52
2	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	11	6,59	1,3	44	110	
3	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	10	6,59	1,2	46	110	
4	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	9	6,59	1,0	55	110	
5	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	7	6,59	0,9	64	110	
6	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	22	1,23	1,1	52	030	58
7	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	18	1,23	0,9	65	030	
8	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	19	1,23	0,9	61	030	
9	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	16	1,23	0,8	72	030	
10	19-1174 145C-60s x5k 5 deg cell3	30	1,23	1,5	39	030	

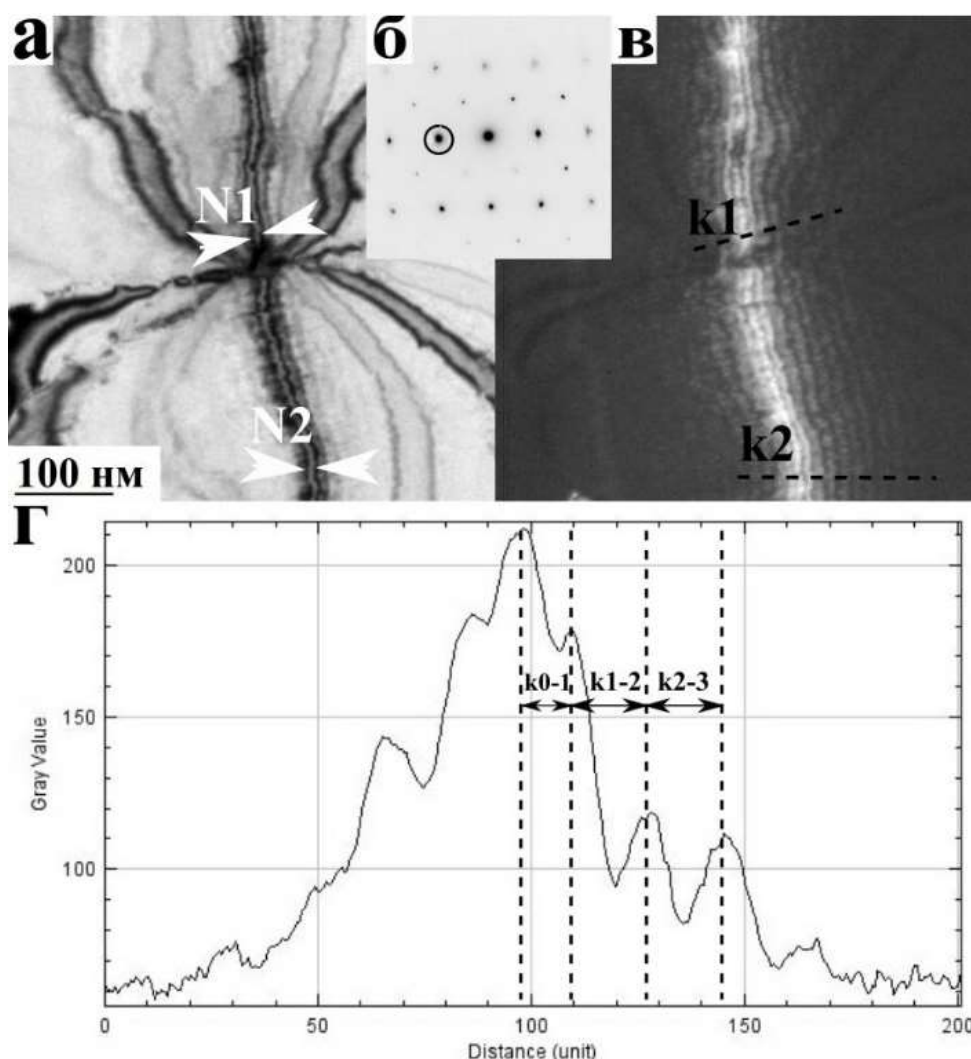


Рисунок 1.5. Пример измерения толщины кристалла (в образце 145С-48s) по методу изгибных контуров. а – с.п. снимок контуров (формирующих ЗОК), белыми стрелками отмечены места измерений N; б – ЭГ от ЗОК на Рисунке 1.5 а, кругом выделен рефлекс, в котором был получен т.п. снимок; в – т.п. снимок участка на Рисунке 1.5 а от рефлекса ($1\bar{1}2$) на Рисунке 1.5 б, пунктиром показаны области построения гистограмм интенсивности, соответствующие местам измерений N; г – гистограмма интенсивности от области k1 на Рисунке 1.5 в, с нанесенными измерениями расстояний между пиками интенсивности k (Таблица 1.2).

Таблица 1.2. Примеры измерения толщины кристаллов по методу изгибных контуров (Рисунок 1.5)

№ места	d_{hkl} , Å	N, нм	k 0-1, нм	t 0-1, нм	k 1-2, нм	t 1-2, нм	k 2-3, нм	t 2-3, нм
1	3,11	13	12	42	17	30	20	26
2		14	19	29	18	30	17	33

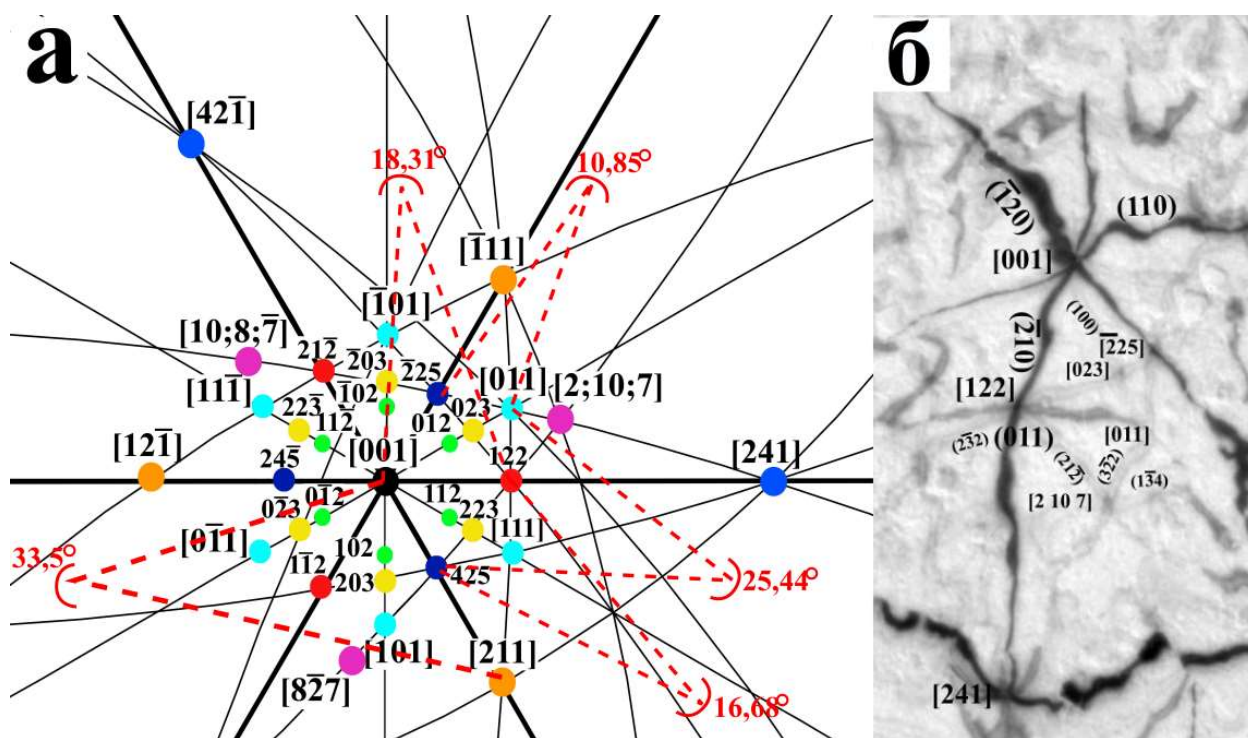


Рисунок 1.6. а – стереографическая проекция (участок с рассмотренными в работе кристаллографическими осями зон и плоскостями решетки) для кристалла сурьмы (ASTM 05-0562, тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$). Красными пунктиром и надписями дополнительно обозначены использовавшиеся в работе углы между осями (Таблица 1.3). б –ПЭМ-снимок кристалла в пленке Sb_2Te с идентифицированными ЗОК, (индексы в квадратных скобках) и изгибными контурами (в круглых скобках). Осям проекции соответствуют проиндексированные ЗОК, парам ИК (для более ярких – слившимся парам контуров) - соответствующие плоскости (чёрные линии на Рисунке 1.6 а).

Таблица 1.3. Углы между кристаллографическими осями рассмотренных ЗОК в кристалле Sb.

Индексы пары кристаллографических осей	Угол между осями, град
$[001] - [211]$	33,50
$[001] - [122]$	18,31
$[\bar{2}25] - [011]$	10,85
$[011] - [425]$	25,44
$[122] - [425]$	16,68

Образцы тонких пленок в Лаборатории электронной микроскопии были получены путем испарения из тигля в вакуумной установке ВУП-4 при остаточном давлении 10^{-3} Па и осаждения на подложку слюды, предварительно покрытую слоем аморфного углерода (напыленном там же). Напыление аморфного углерода имело целью изолировать пленку вещества от кристаллической поверхности подложки во избежание начала кристаллизации по эпитаксионному механизму. Так же, слой аморфного углерода позволяет легко отделять напыленную пленку от подложки на поверхности дистиллированной воды за счет сил поверхностного натяжения, для переноса на сеточку для ПЭМ-исследований. Толщина углеродной пленки составляла единицы-десятки нм. Подложка имела комнатную температуру и располагалась на расстоянии 10 см от тигля или тиглей. Для двухкомпонентных пленок применялось одновременное или последовательное, для получения слоистой структуры, напыление. Для получения градиентов концентрации веществ тигли разносились к противоположным краям подложки, на расстояние 6-7 см друг от друга. Напыление первоначально производилось на незатененные подложки, либо с использованием одиночной затеняющей пластинки, либо через маску с круглыми отверстиями диаметром 3 мм. При этом возможно получить до десятков образцов пленок для исследования за один цикл напыления, в т.ч. имеющих переменный состав. Таким образом были созданы области пленки с сильным градиентом толщины, от 0 до 70 нм на 1 мм. При первичном просмотре и съемках в оптическом микроскопе было отмечено, что при такой схеме напыления в образцах образуется малое число центров кристаллизации, порядка 1-3 на участках диаметром 3 мм. Зачастую при подготовке образцов для ПЭМ эти центры оказывались перекрыты ребрами предметной сетки. Для получения большего числа центров в дальнейшем было применено напыление через двойную систему масок, диаметром 3 мм и порядка 0,2 мм, Рисунок 1.7. Образцы сульфидных нанопорошков были получены группой Кожевниковой Н. С. и Вороха А. С. из Института химии твердого тела УрО РАН методом конденсации из водных растворов прекурсоров.

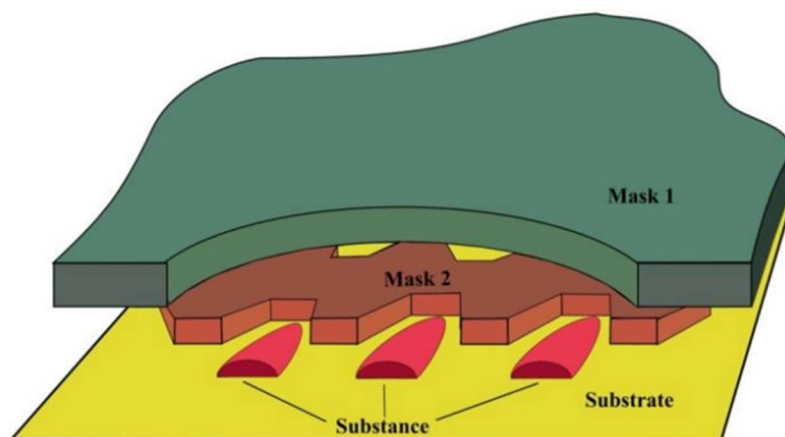


Рисунок 1.7. Схематическое изображение системы масок, применявшейся для напыления образцов пленок Sb, Sb-Te и Bi₂Te₃.

ЭГ измерялись в программе ImageJ. Данные для интерпретации ЭГ получены из базы данных рентгенофазового анализа JCPDS. ВРЭМ-снимки обрабатывались в программе Gatan Digital Micrograph. Для измерений межплоскостных расстояний и углов области исходных снимков подвергались фурье-фильтрации, Рисунок 1.8. Сначала к исходному участку, Рисунок 1.8 а, применялась операция быстрого фурье-преобразования FFT, Рисунок 1.8 б. (Таким же образом могут быть получены фурье-образы – «синтетические» ЭГ от больших участков изображения, для определения преобладающих межплоскостных расстояний на снимке.) Затем из полученного фурье-образа инструментом Mask выделялась область (области), содержащая рефлексы, соответствующие кристаллической решетке на участке снимка, Рисунок 1.8 в. Затем к полученной части образа применялась операция обратного фурье-преобразования IFFT, Рисунок 1.8 г. Результирующее изображение очищено от большей части шумов, позволяет выполнять прямые измерения параметров решетки и выявлять кристаллические дефекты. Следует отметить, что применение фурье-фильтрации к участкам изображения, находящимся не в фокусе, может приводить к артефактам, напоминающим аморфные области и дефекты (область с внешней стороны пунктирной границы на Рисунке 1.8 г). Такие области исключались из рассмотрения. Так же, следует верно интерпретировать наложения частиц на исходном изображении, поскольку фурье-фильтрация сильно меняет контраст исходной области.

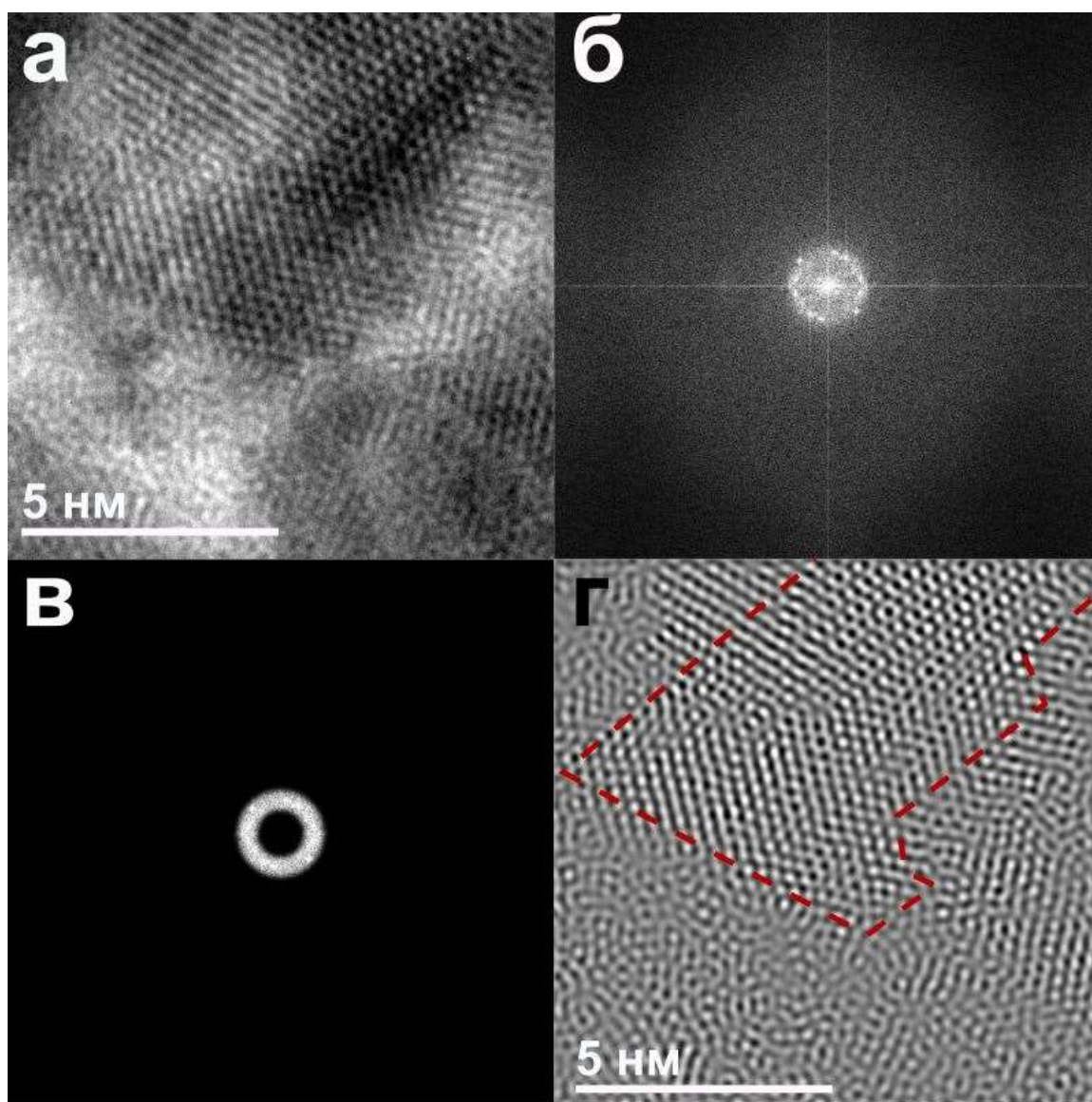


Рисунок 1.8. Фурье-фильтрация исходного ПЭМ-изображения в программе Digital Micrograph: а – исходное изображение; б – фурье-образ изображения на Рисунке 1.8 а; в – выделенная маской информативная область образа на Рисунке 1.8 б; г – обратное фурье-преобразование части образа на Рисунке 1.8 в, пунктиром выделена область, находившаяся в фокусе микроскопа, где возможно проведение измерений.

Измерения межплоскостных расстояний проводились с помощью инструмента Profile, Рисунок 1.9. Ширина полосы интегрирования составляла 60 пикселей. Полоса интегрирования выставлялась перпендикулярно интересующим плоскостям, расстояние между пиками гистограммы соответствует периоду кристаллической решетки, усреднение проводилось по 10 пикам (в некоторых случаях сильно дефектных областей – по меньшему числу пиков, но не менее 6), Рисунок 1.9 б. Межплоскостные углы измерялись в программе ImageJ. Полученные данные использовались для поиска соответствий плоскостям модельных кристаллов в программе CaRIne Crystallography 3.1. Параметры модельных кристаллов взяты из Springer Materials.

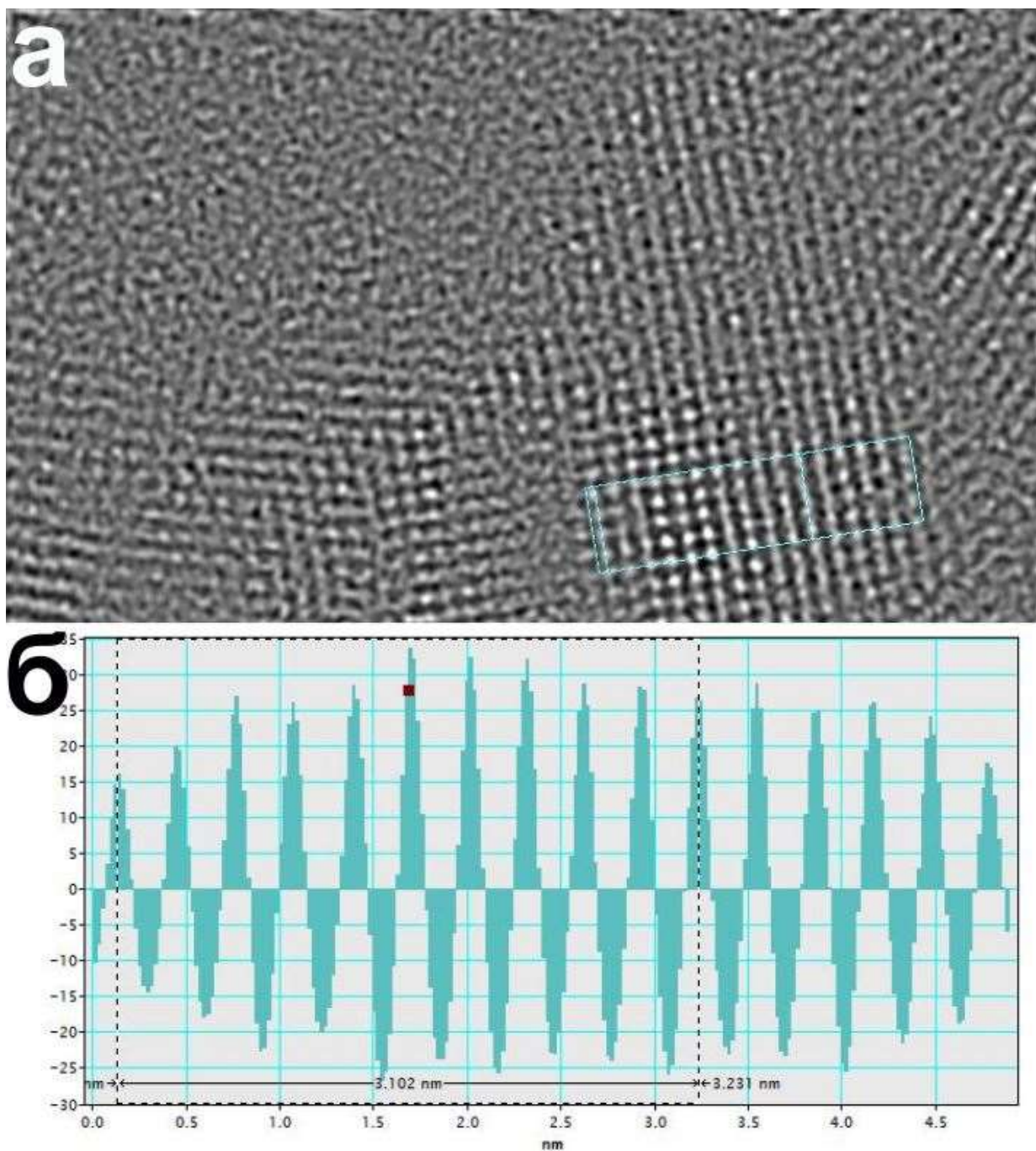


Рисунок 1.9. Пример измерения межплоскостного расстояния в программе Digital Micrograph: а – рассматриваемый фурье-фильтрованный участок ПЭМ-изображения с областью построения гистограммы интенсивности; б – гистограмма от области на Рисунке 1.9 а с измерительными маркерами, соответствующими пикам интенсивности.

2. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данном разделе приводятся результаты исследований методами электронной микроскопии тонких пленок различных фазопереходных материалов: висмута, теллурида висмута, сурьмы, теллурида сурьмы, селенида сурьмы, сплава Ge-Sb-Te. Используются данные электронной дифракции, метода изгибных экстинкционных контуров, рентгеновского энергодисперсионного анализа. Рассматриваются закономерности кристаллизации пленок в зависимости от состава, толщины, условий отжига. Исследуются фазовый состав, кристаллографические ориентировки, внутренний изгиб кристаллической решетки, морфология образцов.

2.1. Исследования вакуумно напыленных пленок висмута

Образец пленки висмута был получен методом термического напыления в вакууме, без градиента толщины. Пленка исходно поликристаллична, с размерами кристаллитов от ~ 10 до 200 нм, Рисунок 2.1.1 а, в. Отдельных центров кристаллизации не было выявлено. Морфология зёрен разнообразна, часто они имеют заметную огранку, преимущественно гексагонального мотива. Толщина исходной пленки оценена прямыми измерениями (края пленки на разрыве) и методом ИК в пределах 10-20 нм. Расшифровка ЭГ выбранной области, Рисунок 2.1.1 б, показала соответствие фазе тригонального висмута (ASTM № 01-0699). Преобладающая кристаллографическая ориентировка – [001], Рисунок 2.1.1 г.

Внутренний изгиб решетки присутствует практически во всех кристаллах поликристаллической пленки. Это подтверждается проведенной съемкой с наклоном образца на небольшие углы, порядка нескольких градусов, Рисунок 2.1.2: при этом в отражающее положение приходят кристаллические плоскости в кристаллах, где ИК не наблюдались в исходном положении образца. Таким образом, ИК также становятся видны и в этих кристаллах вследствие дифракционного контраста. По той же причине видимые в исходном положении образца ИК могут перестать быть видимы или изменить свое положение. Рассчитанный локальный внутренний изгиб кристаллической решетки лежит в пределах от 7 град/мкм до 90 град/мкм, Таблица 2.1 Приложения.

С использованием комбинации методов ПЭМ и СЭМ выявлена особенность топологии пленки – присутствие ограненных кристаллов, размерами десятки нм, лежащих поверх основного слоя пленки, Рисунок 2.1.3.

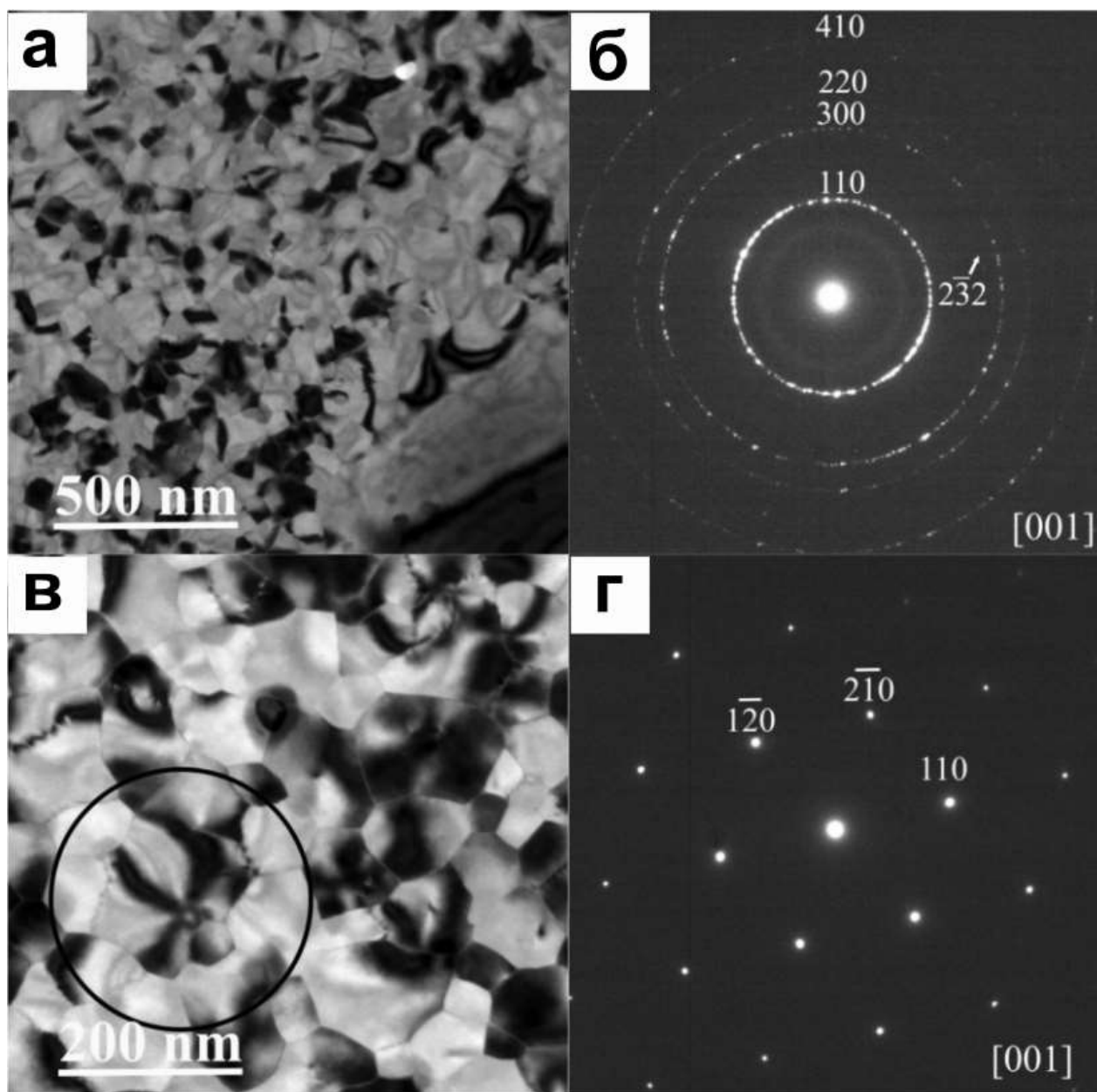


Рисунок 2.1.1. а, в – ПЭМ-снимки участков поликристаллической пленки висмута (на Рисунке 2.1.1 в кругом выделен кристалл с хорошо различимой ЗОК); б – проиндицированная кольцевая ЭГ области на Рисунке 2.1.1 а; г – проиндицированная точечная ЭГ выделенной области на Рисунке 2.1.1 в.

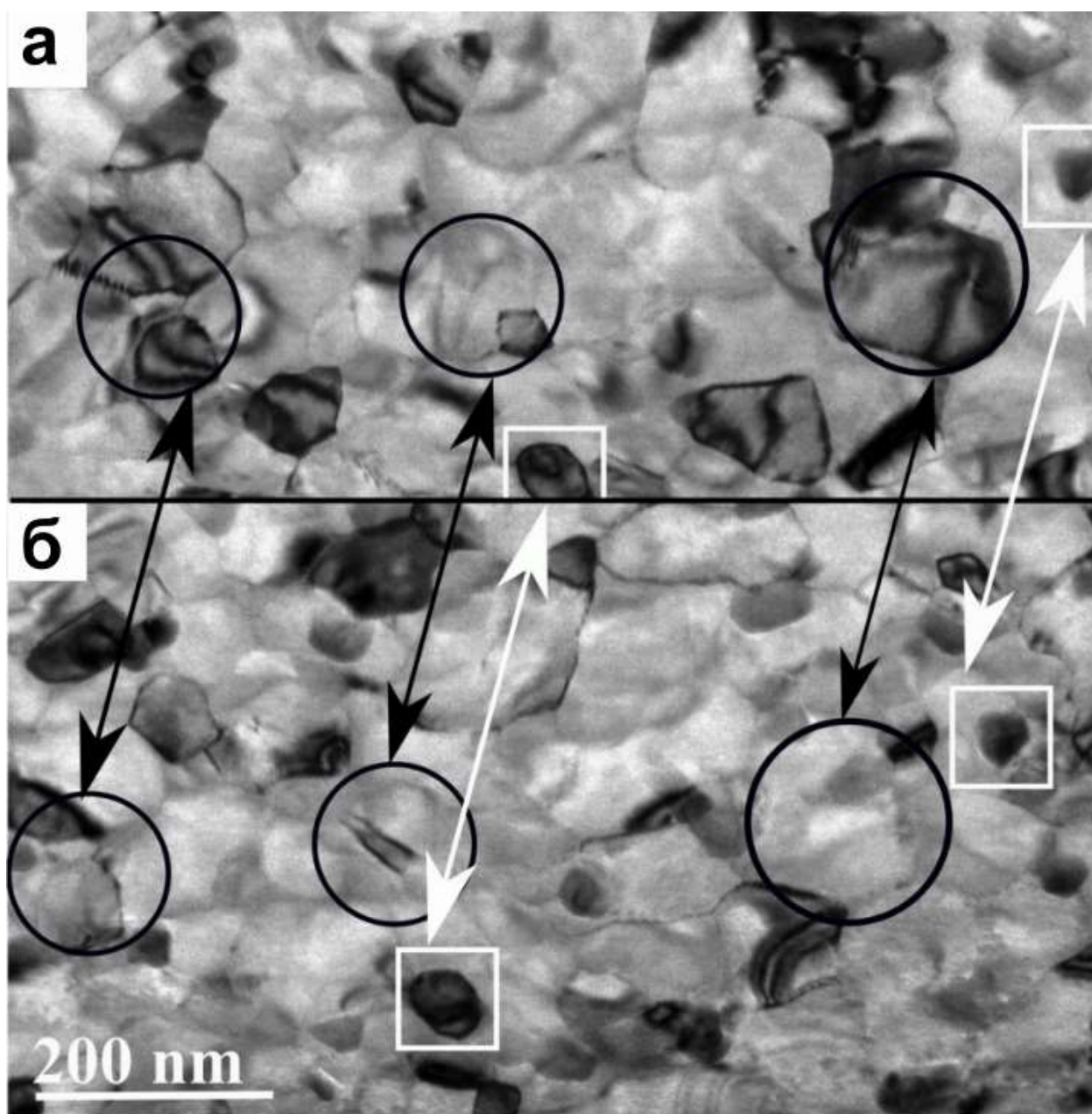


Рисунок 2.1.2. а – ПЭМ-снимок участка пленки висмута без наклона в гониометре; б - ПЭМ-снимок участка на Рисунке 2.1.2 а после наклона на 10 град. Белыми стрелками и квадратами указаны некоторые характерные детали рельефа пленки; черными стрелками и кругами указаны кристаллы с наиболее существенными изменениями контраста.

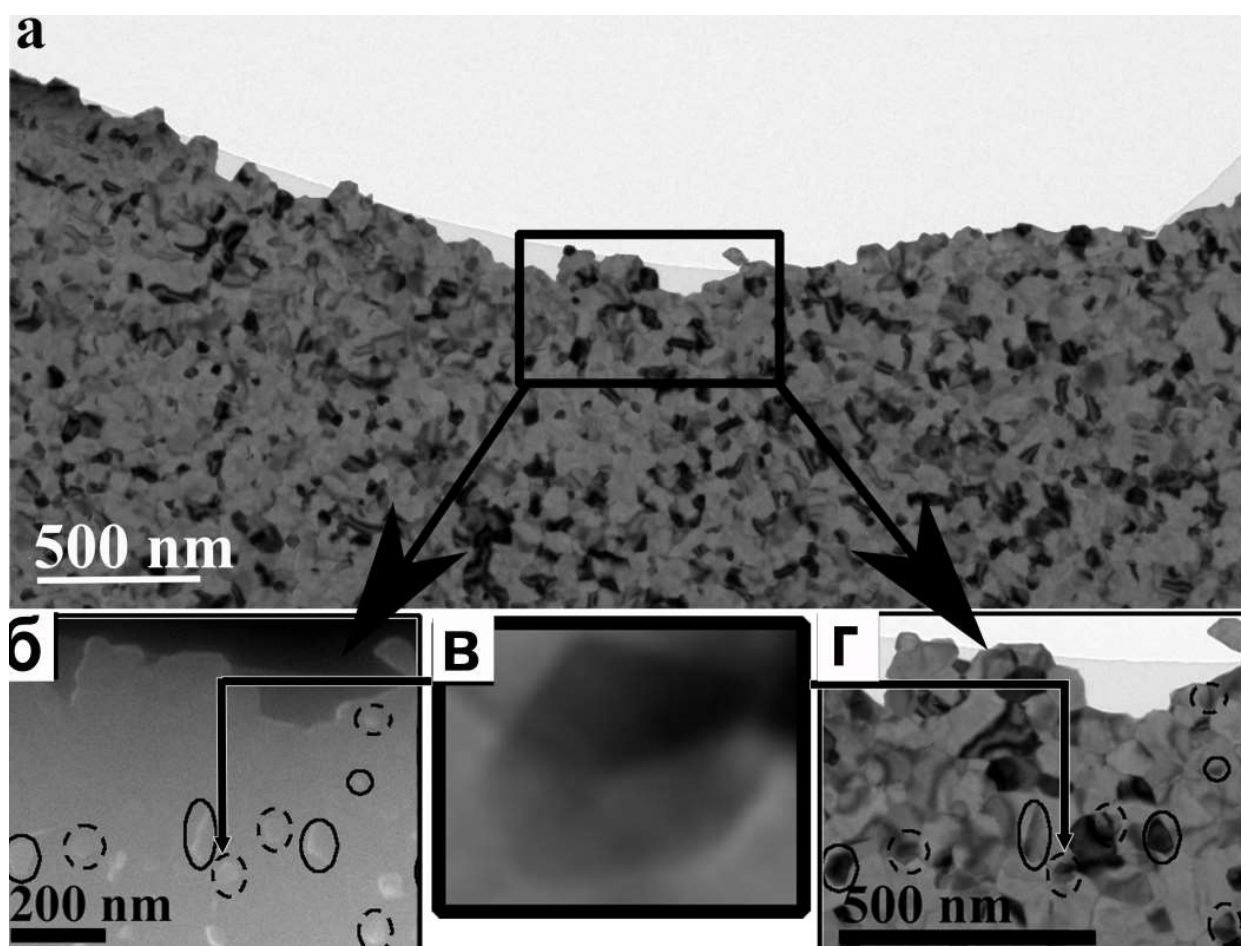


Рисунок 2.1.3. а – ПЭМ-снимок участка пленки Bi вблизи разрыва, видно замощение пленки кристаллитами, содержащими ИК; б – участок пленки на Рисунке 2.1.3 а, выделенном прямоугольником, снятый в режиме СЭМ обратноотраженных электронов, эллипсами выделены некоторые детали рельефа пленки; в – ПЭМ-снимок при большем увеличении указанной стрелкой на Рисунке 2.1.3 б детали – кристалла гексагонального мотива огранки; г – ПЭМ-снимок участка на Рисунке 2.1.3 б, с указанными деталями рельефа.

2.2. Исследование образцов тонких градиентных пленок Bi_2Te_3

Образцы были получены термическим напылением в вакууме стехиометрического соединения через двойную систему масок. Результаты ЭДС образца приведены на Рисунке 2.1 и в Таблице 2.2 Приложения. По данным ЭДС, массовые доли висмута и теллура в образце приблизительно равны. Градиент толщины имеет протяженность до десятков мкм. Вещество осаждается на аморфную углеродную подложку в начале градиента в виде мелкокристаллической островковой пленки, с размером кристаллов не более 20 нм, Рисунок 2.2.1 а. Кольцевые ЭГ, снятые в областях островково-лабиринтных структур, указывают на их мелкокристаллический характер, Рисунок 2.2.1 б, в. Расшифровка ЭГ выявила соответствие фазе ромбоэдрического Bi_2Te_3 (ASTM 08-0027). Данные расшифровки ЭГ на Рисунке 2.2.1 в, приведены в Таблица 2.3 Приложения. Выявленного гало, которое могло бы указывать на присутствие аморфного вещества в образце, на ЭГ не наблюдается.

Было установлено, что симметричные, читаемые ЗОК находятся только в узкой полосе градиента, шириной порядка нескольких сотен нанометров. В более тонкой области ЗОК не образуются, в более толстой – сильно размыты или искажены, что затрудняет их расшифровку и измерения входящих в них пар ИК. От характерных для образцов зонно-осевых картин были получены ЭГ выделенной области. Примеры индирования электронограмм приведены на Рисунке 2.2.2 и в Таблице 2.4, Рисунке 2.2 и Таблице 2.4 Приложения. В образцах преобладают ориентировки кристаллографических осей зон, идентифицированные как $[100]$, Рисунок 2.2.2 в, и $[2\bar{2}1]$, Рисунок 2.2.2 г. Данные ЭГ идентифицированы как относящиеся к тригональной фазе теллура. Пример прямых измерений параметров кристаллической решетки образца приведен на Рисунке 2.2.3.

В областях большей толщины пленки становятся различимы отдельные монокристаллические зерна. Зерна хорошо видны в режиме темного поля, Рисунок 2.2.4. Их размеры достигают сотен нм. В пленке наблюдается внутренний изгиб кристаллической решетки, достигающий 150 град/мкм. Примеры измерений локального изгиба решетки в образцах приведены в Таблице 2.5 и на Рисунке 2.3 Приложения.

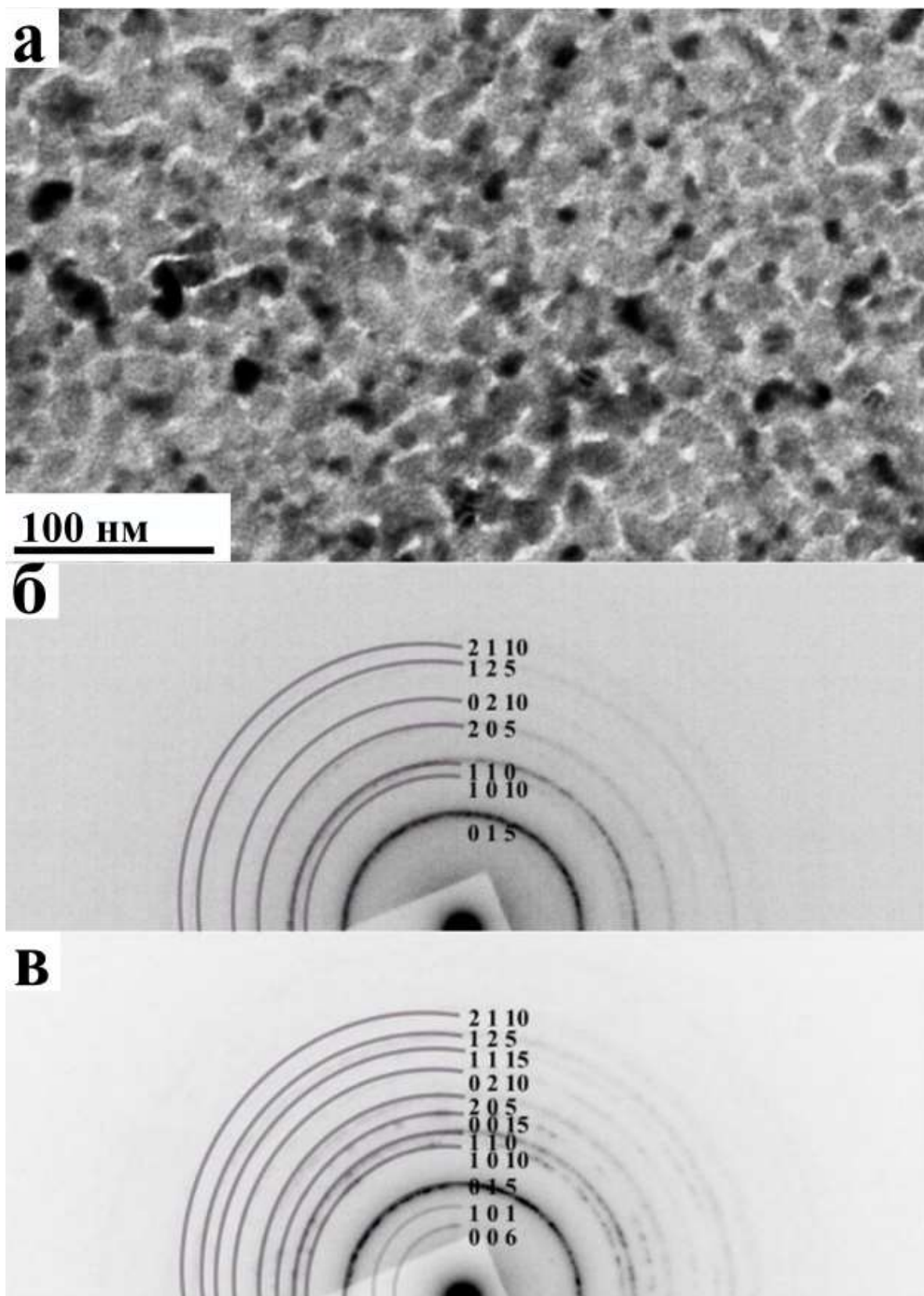


Рисунок 2.2.1. а – островково-лабиринтная структура в пленке образца Bi_2Te_3 начале градиента толщины; б, в - кольцевые ЭГ с проиндексированными рефлексами (выделены дугами) фазы Bi_2Te_3 , от участка в начале градиента толщины (б) (снимок 18-0545 29.11.17 dif25 sel1), и от участка в области формирования сплошной пленки (в) (снимок 18-0550 29.11.17 dif25 sel1) (ASTM 08-0027, ромбоэдрическая фаза, пространственная группа $R\bar{3}m$).

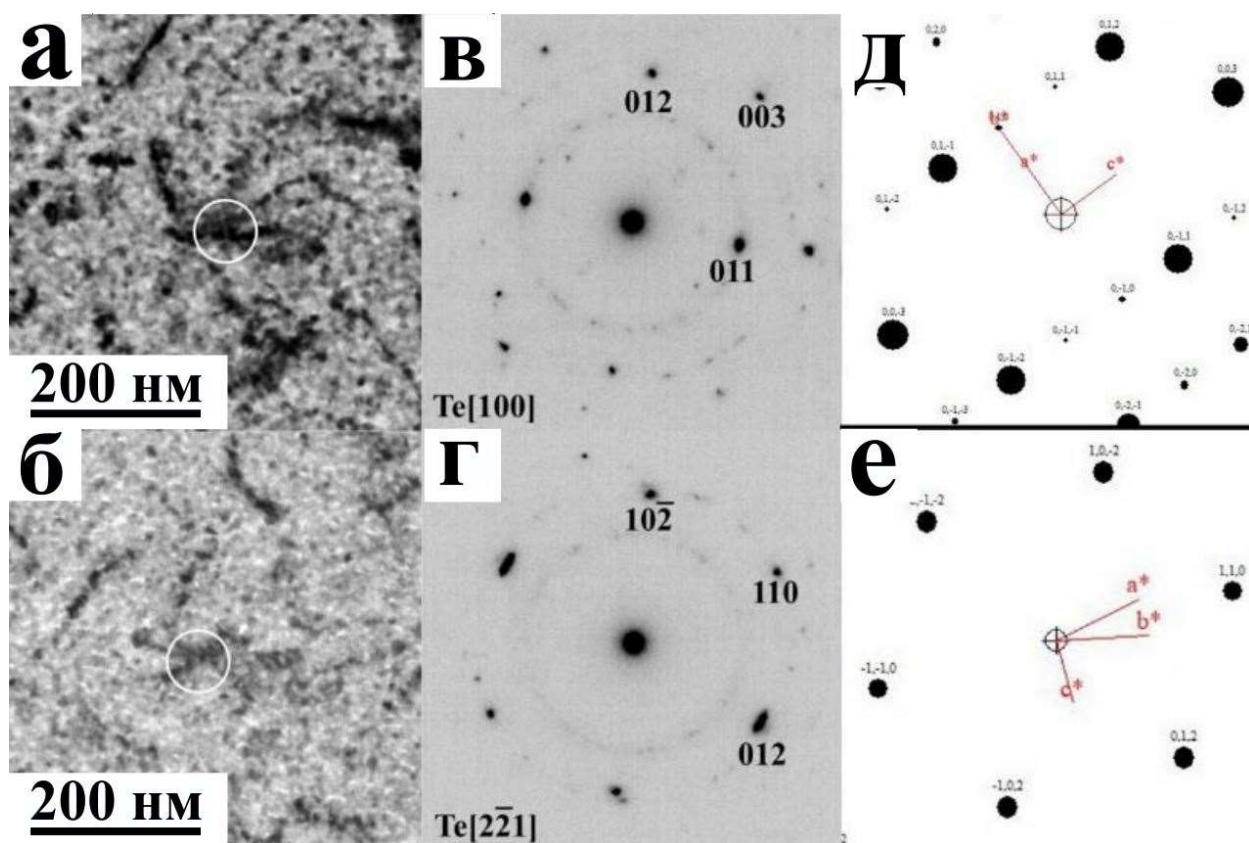
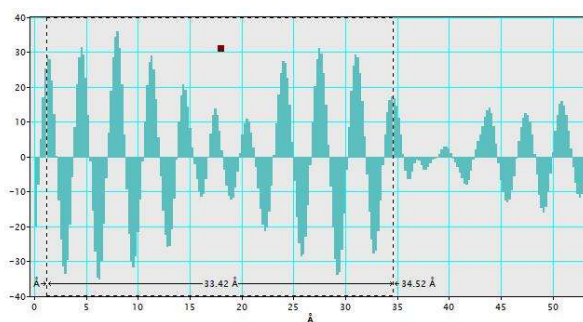
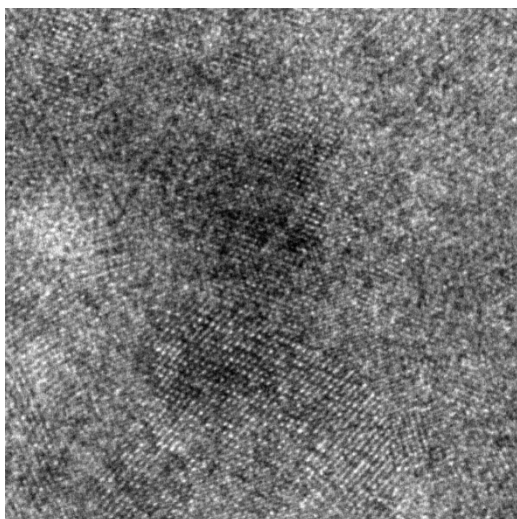
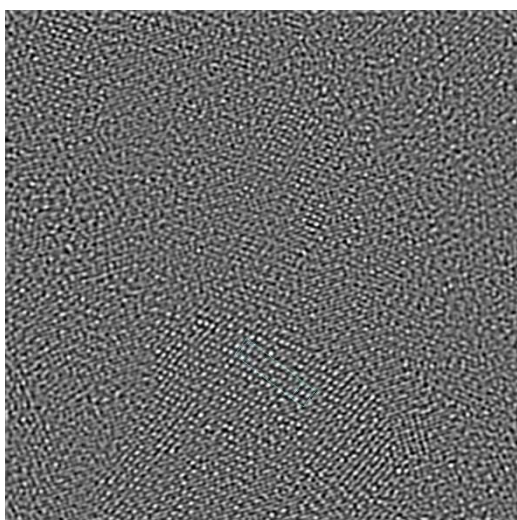


Рисунок 2.2.2. а, б – ЗОК в пленке Bi_2Te_3 ; в – соответствующая проиндицированная ЭГ, отвечающая ориентировке $[\bar{2}21]$ (снимок 18-0621 Bi_2Te_3 29.11.2017 grad dif25 sel4 15deg), г - ЭГ, отвечающая ориентировке [100] (снимок 18-0625 Bi_2Te_3 29.11.2017 grad dif25 sel4 20deg); д – эмулированная ЭГ ориентировки [100] теллура; е - эмулированная ЭГ ориентировки $[\bar{2}21]$ теллура.



3,34 Å



63,55 град

3,40 Å

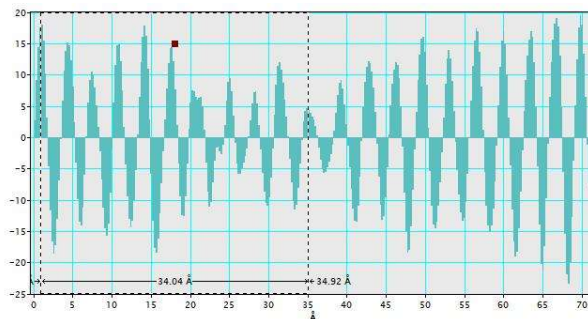


Рисунок 2.2.3. Исходный ВРЭМ-снимок кристалла в образце Bi_2Te_3 (20-0672 Bi_2Te_3 07.12.2017 grad x300k) и фурье-фильтрованное изображение с примером прямого измерения межплоскостного расстояния в программе DigitalMicrograph (расстояния и угол соответствуют плоскостям оси зоны [100] Bi_2Te_3 (теор. 3,39 Å, 3,4 Å и 63,48 град, соответственно).

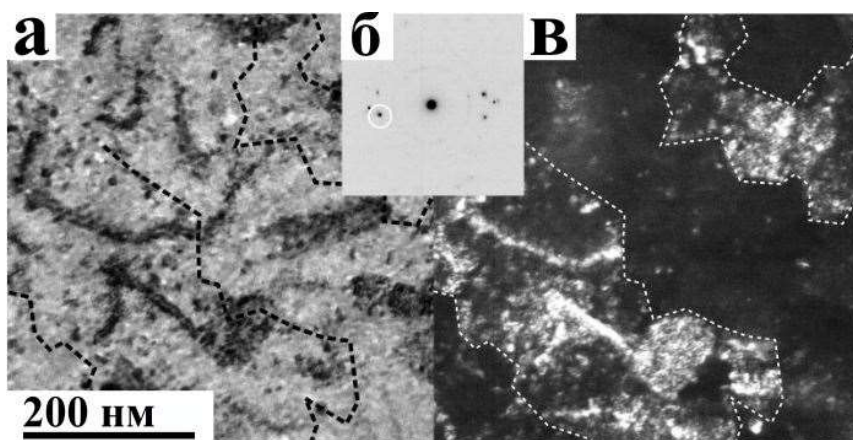


Рисунок 2.2.4. а – ПЭМ участка пленки в режиме с.п.; б – ЭГ участка на Рисунке 2.2.4 а; в – ПЭМ участка на Рисунке 2.2.4 а в режиме т.п. от рефлекса, выделенного на Рисунке 2.2.4 б. Границы кристаллитов выделены пунктирной линией.

2.3. Исследование образцов пленок сурьмы

Образцы нанопленок сурьмы были получены методом термического вакуумного напыления через систему масок. Вблизи края тени маски сурьма осаждается на углеродную подложку в виде островков размером от нескольких нм. При приближении к условной границе сплошной пленки размер островков достигает 40 нм. Одновременно их число на единицу площади растет с 250 на 1 мкм^2 до 500 на 1 мкм^2 , Рисунок 2.3.1 а, б. С ростом максимального размера и концентрации островков на углеродной подложке отмечается разброс размеров островков: островки исходного размера от 5 нм соседствуют с крупными островками, до 40 нм. При анализе на одном снимке островков, сильно отличающихся по размерам, заметно, что они обладают разной степенью прозрачности для электронного пучка. Это указывает на различную толщину пленки в островках. При больших плотностях и размерах островки часто образуют связные скопления – различимы отдельные округлые островки, соединенные перемычками.

Явно выявляемой границы аморфной и кристаллической фаз не наблюдается. Ей соответствует переходная область лабиринтной структуры высокой степени связности, Рисунок 2.3.2. Имеются прорастания кристаллической фазы вглубь аморфной. На некоторых участках граничной области при более тщательном исследовании удалось выявить изолированные аморфные включения, представляющие собой агломераты островков, не связанные с кристаллической структурой. Они почти не различимы на снимках в режиме с.п., Рисунок 2.3.2 а, однако их удалось обнаружить на снимках в т.п. одного из рефлексов с частичной подсветкой участками аморфного гало и ореола центрального пучка. В результате на снимке аморфные области вне и внутри кристаллического окружения становятся отличимыми от кристаллических участков по одинаковому серому контрасту, Рисунок 2.3.2 б.

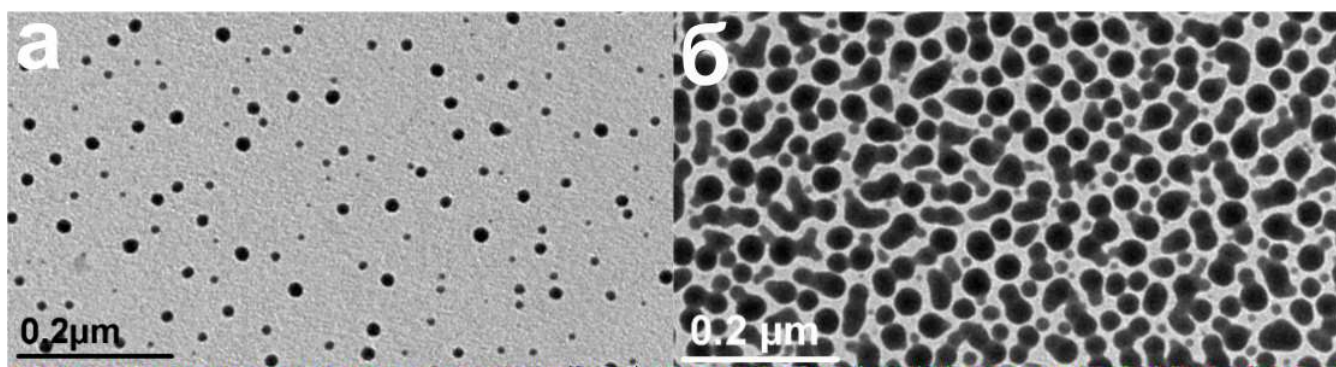


Рисунок 2.3.1. а – ПЭМ-снимок островков-частиц Sb на углеродной подложке вблизи края маски; б – ПЭМ-снимок островков вблизи области слияния в связную лабиринтную структуру.

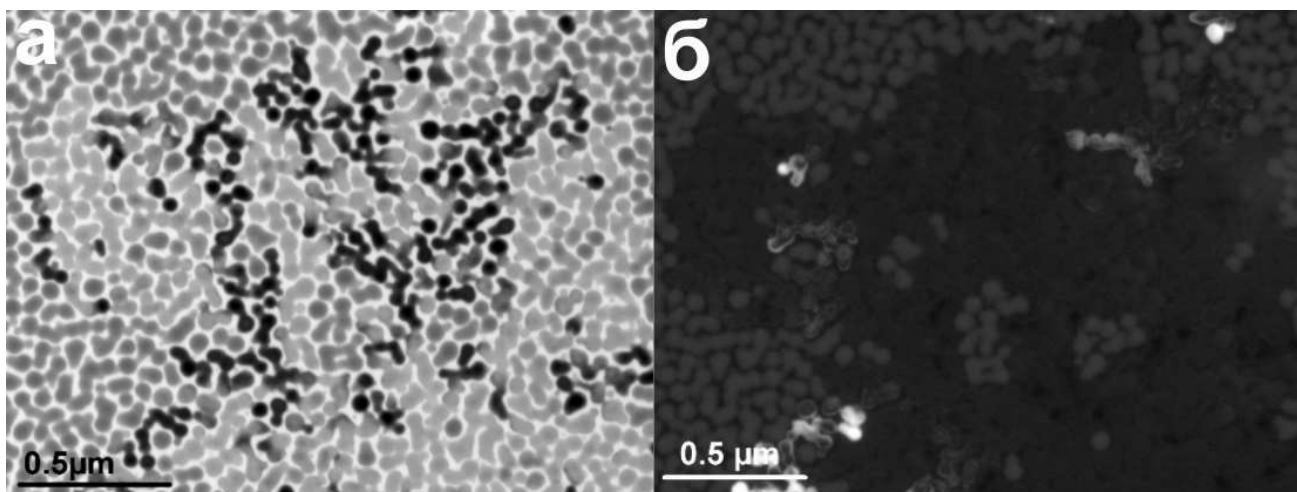


Рисунок 2.3.2. а – ПЭМ-снимок лабиринтной структуры в области границы аморфной и кристаллической фаз, заметен неоднородный дифракционный контраст островков; б – ПЭМ-снимок участка на Рисунке 2.3.2 а в режиме т.п. с захватом аморфного гало, видны области однородного (более светлого серого цвета) контраста, соответствующие аморфной фазе.

Редкие центры кристаллизации в пленках сурьмы легче выявляются оптической микроскопией в поляризованном свете, Рисунок 2.3.3 а. Один из этих центров показан при большем увеличении в ПЭМ на Рисунке 2.3.3 б. Монокристалл-предполагаемый зародыш кристаллизации выделен прямоугольником, содержит многочисленные чередующиеся ЗОК, свидетельствующие о заметных разориентировках решётки.

От центра фронт кристаллизации распространялся к краям образца, формируя почти радиально разрастающуюся структуру. Наиболее характерные элементы микроструктуры – блоки слабо разориентированных кристаллитов, примыкающие друг к другу, Рисунок 2.3.4 а, б. Кристаллиты нередко почти параллельны, имеют лентовидную форму. Они могут также иметь небольшую кривизну в плоскости образца. Кристаллиты, составляющие блоки, имеют лентовидную форму, шириной 100-1000 нм и длиной 2-100 мкм. По мере удаления от центра кристаллизации длина кристаллитов увеличивается, аспектное соотношение длина/ширина растет от 10 до 100, а границы становятся менее различимыми. В областях вблизи тонкого края сплошной плёнки такие структуры не выявляются. Эти области соответствуют лабиринтным структурам границы кристаллической и аморфной фаз. На некоторых участках градиента граница аморфной и кристаллической фаз явно очерчена, на других – образует неровный край с прорастаниями кристаллической фазы вглубь лабиринтной структуры и с изолированными аморфными включениями в окружении кристаллической фазы, Рисунок 2.3.5.

В структурах, примыкающих к центру кристаллизации, локальный удельный изгиб решётки, определенный по методу ИК, составляет 12-17 град/мкм. Толщина пленки при этом

достигает 60-70 нм, Таблица 2.6 Приложения. В удаленных от центров областях образца измеренная по методу ИК толщина составляет 20-30 нм. Для областей вблизи границы фаз локальный удельный изгиб достигает 120 град/мкм. Прямыми измерениями (на сгибах пленки) толщина при этом определена как порядка 10 нм (тонкая структура контуров в т.п. здесь не наблюдается). Интегральный изгиб, измеренный в центре кристаллизации, достигает 36 град/мкм (между осями [122] и [001]). Преобладающие кристаллографические ориентировки в образце - [001] (вблизи границы раздела фаз) и [111] (вблизи центра кристаллизации). В области малых толщин пленки встречаются разориентировки оси зоны от положения, перпендикулярного плёнке, выявляемые в виде доменов ориентировки в т.п. (Рисунок 2.3.6 а, б). Пример расшифровки характерной ЭГ от образца приведен на Рисунке 2.4 и в Таблице 2.7. Приложения. Так же было проведено прямое измерение межплоскостных расстояний в кристаллах на ВРЭМ-снимках с использованием программы DigitalMicrograph, Рисунок 2.3.7.

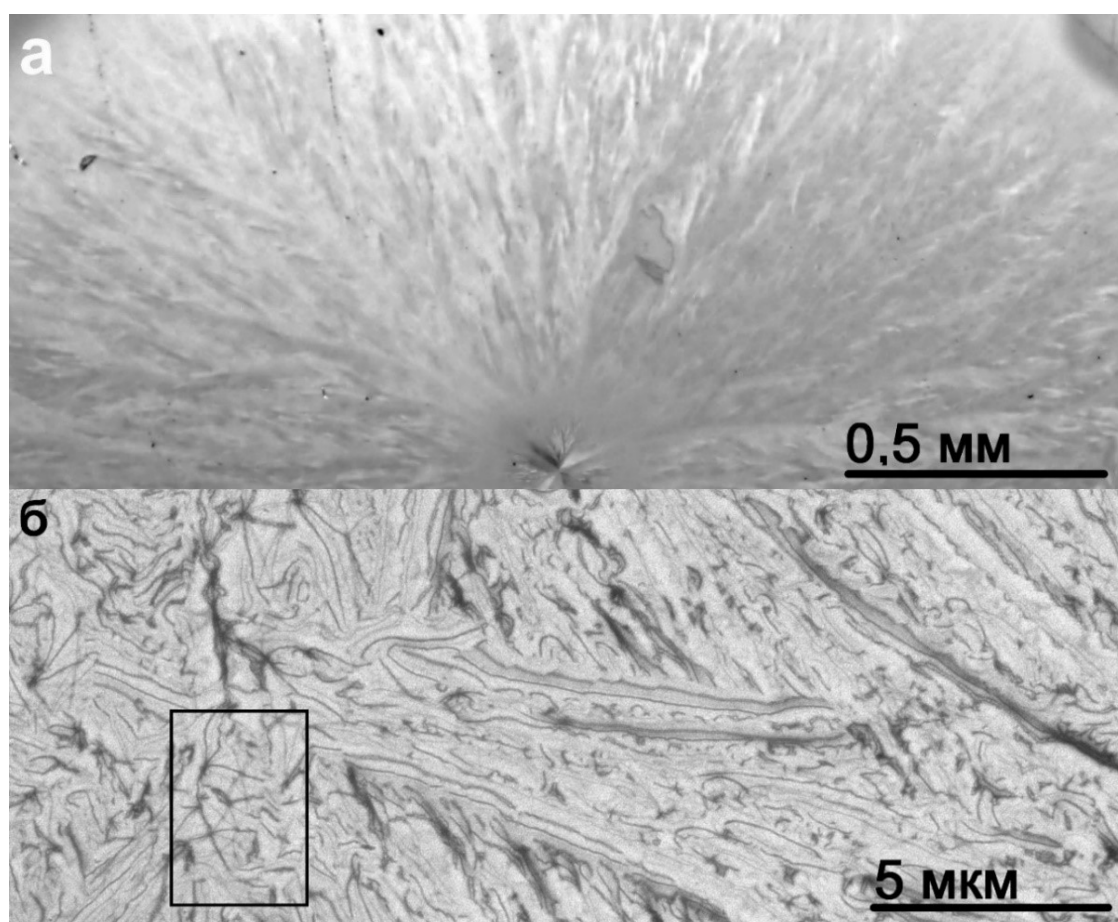


Рисунок 2.3.3. а– снимок центра кристаллизации в пленке в поляризованном свете (след отверстия маски диаметром 3 мм); б – ПОМ-снимок центра кристаллизации в пленке.

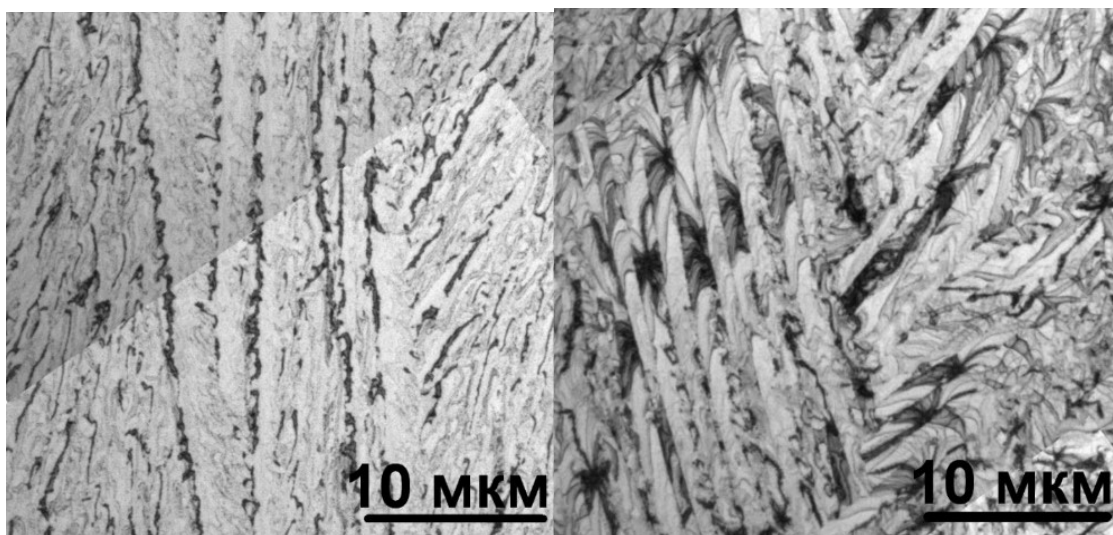


Рисунок 2.3.4. а – монтаж ПЭМ-снимков вблизи границы фаз, видны протяженные кристаллиты, имеющие небольшую кривизну в плоскости пленки; б - монтаж ПЭМ-снимков в области максимальной толщины пленки вблизи центра кристаллизации, видны пакеты кристаллитов и разделяющие их области без преимущественной ориентировки.

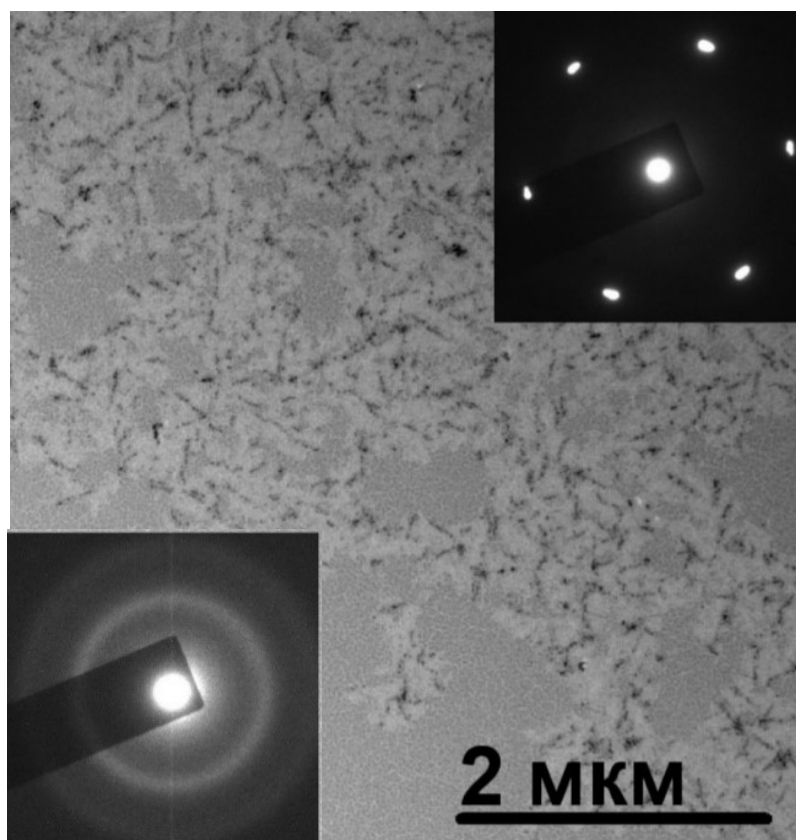


Рисунок 2.3.5. Участок неоднородной границы кристаллической (вверху) и аморфной фаз (снизу), с соответствующими ЭГ на врезках.

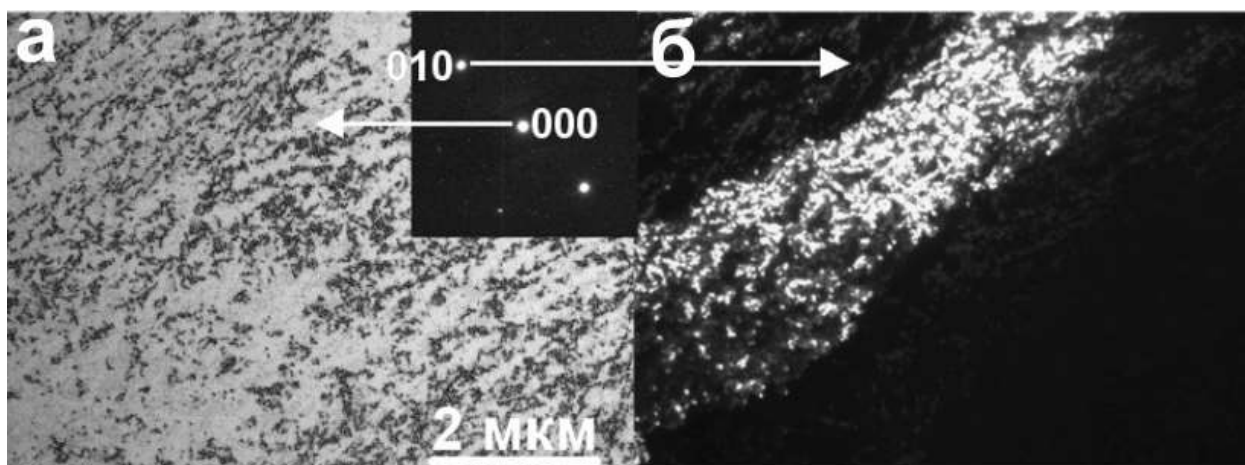
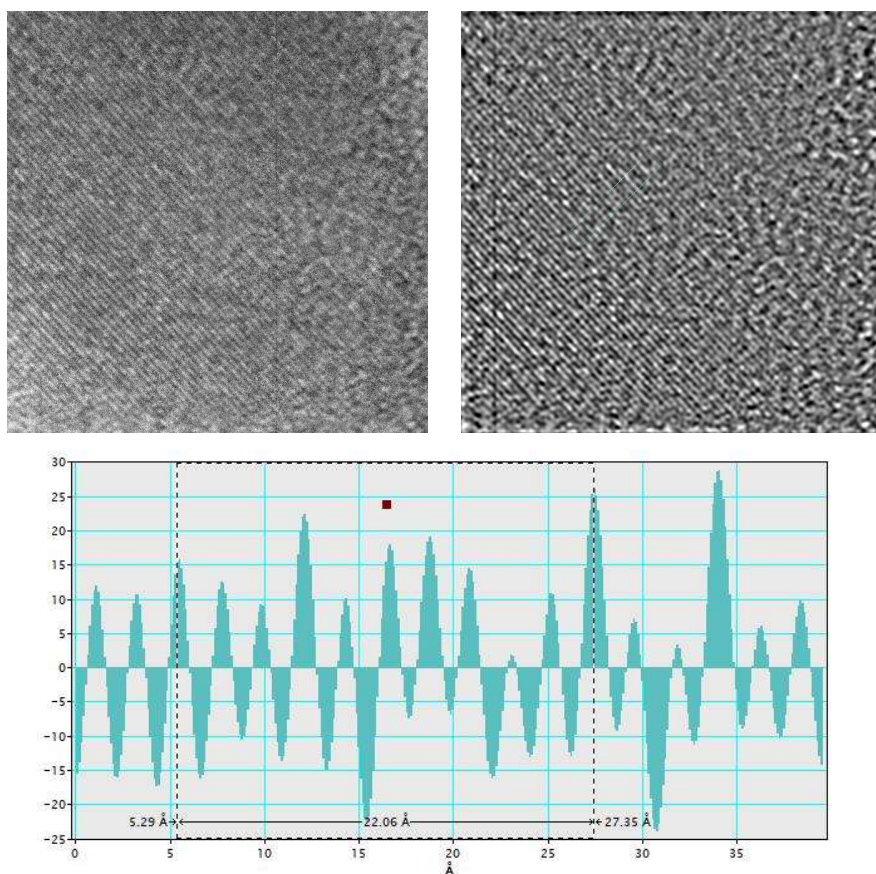


Рисунок 2.3.6. а – снимок участка границы аморфной и кристаллической фаз в режиме с.п.; б – снимок участка в режиме т.п. от указанного рефлекса ЭГ на врезке, виден высвеченный домен ориентировки.



2,21 Å

Рисунок 2.3.7. Исходный ВРЭМ-снимок кристалла сурьмы (16-02389 Sb cellX x600k 1s 2lines) (слева) и фурье-фильтрованное изображение (справа) с примером прямого измерения межплоскостного расстояния в программе DigitalMicrograph (внизу) (расстояние 2,21 Å соответствует плоскостям (104), теоретическое значение 2,24 Å).

2.4. Исследование образов тонких пленок Sb-Se переменного состава и толщины

Пленки системы Sb-Se были получены методом термического напыления в вакууме (см. методику для пленок сурьмы). Руководствуясь опытом напыления пленок сурьмы, для получения большего числа центров кристаллизации в образцах, было применено напыление через двойную систему масок – диаметром 3 мм и 0,2 мм. В результате на подложке было образовано большое число островков вещества с градиентами толщины, имеющих центры кристаллизации.

Напыление производилось последовательно, первым напылялся селен, затем – сурьма. Тигли для напыления располагались напротив противоположных краев подложки, на расстоянии 6 см друг от друга и в 10 см от подложки. В одном цикле напыления соотношение Sb:Se составляло 5:1, в другом – 4:6,5 (с целью получения пленки соединения Sb_2Se_3). Образцы для ПЭМ-исследований отделялись от разных участков подложек, от краев напротив тиглей, и из середины, на равном расстоянии от тиглей. Это было сделано для исследования влияний различных концентраций напыляемых веществ на структуру пленок.

Образец Sb-Se 5:1 (more Sb). Данный образец был получен в цикле напыления с соотношением Sb:Se 5:1 и был отделен от края подложки, располагавшегося вблизи тигля с сурьмой.

В начале градиента толщины вещества осаждаются на подложку в виде островково-лабиринтной структуры (подобно образцам чистой сурьмы), Рисунок 2.4.1 а. Выделяются более крупные и контрастные островки, Рисунок 2.5 Приложения. Элементный анализ показывает для них повышенную концентрацию селена (Таблица 2.8 Приложения). Так же для измерения были выбраны спектры углерода (материал подложки), кислорода (возможное окисление образца), меди (материал предметной сетки). Судя малому, порядка 0,5%, массовому содержанию кислорода, окисления образца не произошло.

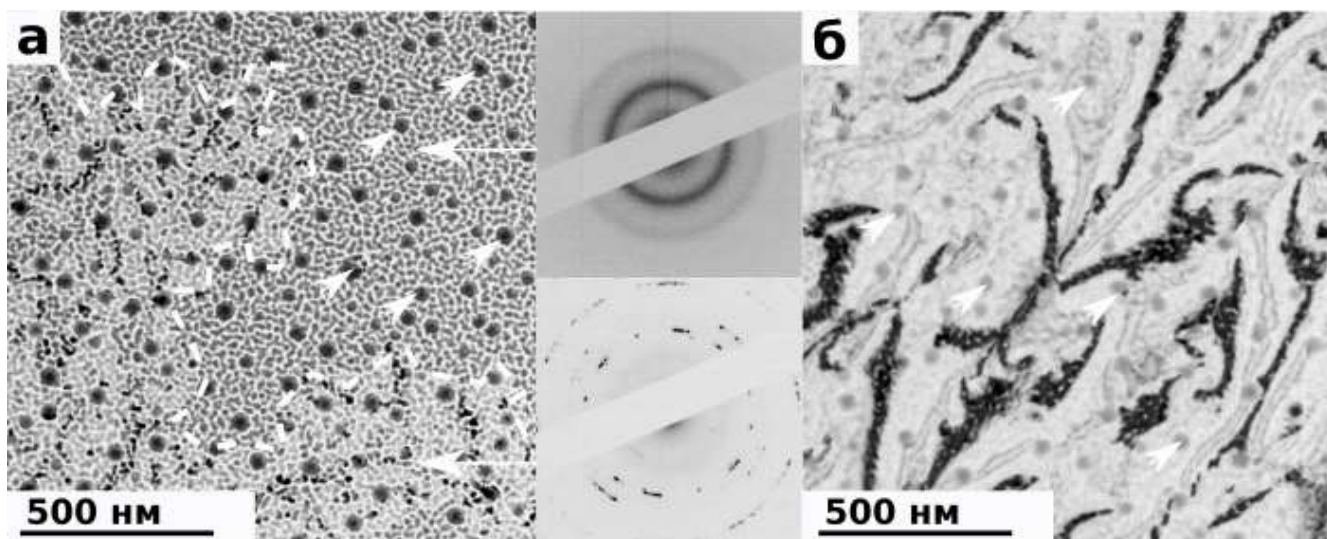


Рисунок 2.4.1. а – ПЭМ-снимок области границы аморфной (более темные области на изображении) и кристаллической (более светлые области) фаз в образце Sb-Se 5:1 (more Sb) (граница обозначена пунктиром), на врезках приведены ЭГ соответствующих фаз (17-0634, 17-0636). Заметны относительно крупные островки с повышенным содержанием Se (некоторые указаны стрелками) (17-0632). б – снимок участка пленки образца вблизи центра кристаллизации, с характерными ЗОК (принадлежащими ориентировке $[001]$ Sb) (17-0620). В пленке так же контрастно выделяются селен-содержащие островки (некоторые указаны стрелками).

Граница аморфной и кристаллической фаз неровная, сильно изрезанная (так же аналогично образцам сурьмы), Рисунок 2.4.1 а. Островки с повышенным содержанием селена наблюдаются как на границе, так и на всем протяжении градиента толщины пленки, Рисунок 2.4.1 б. Исходя из использованного метода напыления и результатов ЭДС, можно сделать вывод, что селен в данной области подложки локализован в этих островках, покрытых слоем позднее напыленной сурьмы.

В области наибольшей толщины пленки присутствуют центры кристаллизации, заметные по веерообразно расходящимся кристаллитам, содержащим яркие пары ИК, Рисунок 2.6 Приложения. Вблизи центров кристаллизации пары контуров хорошо разделимы, Рисунок 2.6 а, тогда как в области меньших толщин пленки они, как правило, сливаются, Рисунок 2.6 в. Наблюдаются ЗОК, соответствующие преимущественно ориентировке $[001]$ фазы сурьмы. По данным расшифровки ЭГ, преобладающие кристаллографические ориентировки в пленке - $[001]$, Рисунок 2.6 б и $[120]$, Рисунок 2.6 г, Таблица 2.9 Приложения.

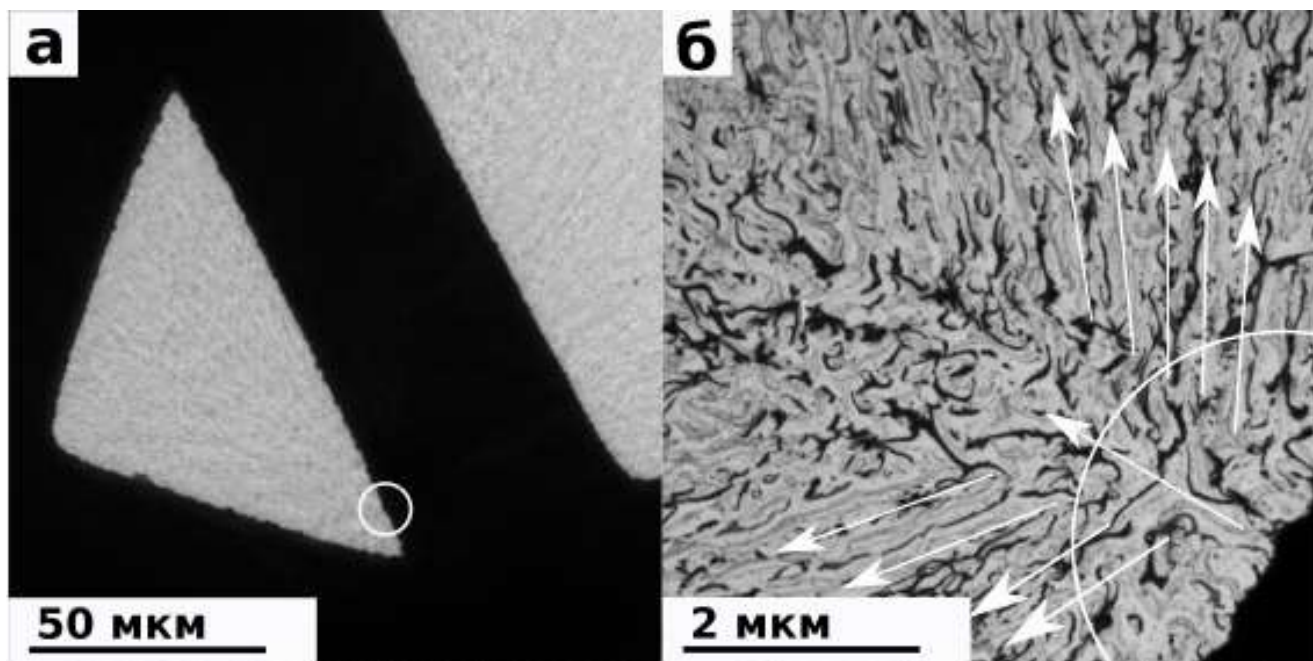


Рисунок 2.4.2. а – ПЭМ-снимок центра кристаллизации в образце (выделен кругом, частично перекрывается ребром предметной сетки); б – снимок центра кристаллизации в пленке при большем увеличении, стрелками указаны веерообразно расходящиеся пакеты вытянутых кристаллитов.

Локальный внутренний изгиб, измеренный по разделенным парам контуров вблизи центра кристаллизации, достигает 130 град/мкм (так же присутствуют более узкие неразделяемые в с.п. пары, указывающие на больший изгиб), Рисунок 2.7, Таблица 2. 10 Приложения. В наиболее тонкой части пленки изгиб достигает 100 град/мкм, Рисунок 2.8, Таблица 2.11 Приложения.

Образец Sb-Se 5:1 (middle). Данный образец был получен в цикле напыления с соотношением Sb:Se 5:1 и был отделен из середины подложки, между тиглями с сурьмой и селеном.

В пленке образца так же контрастно выделяются островки исходно осажденного селена, подобно предыдущему образцу с преобладанием сурьмы, Рисунок 2.4.3.

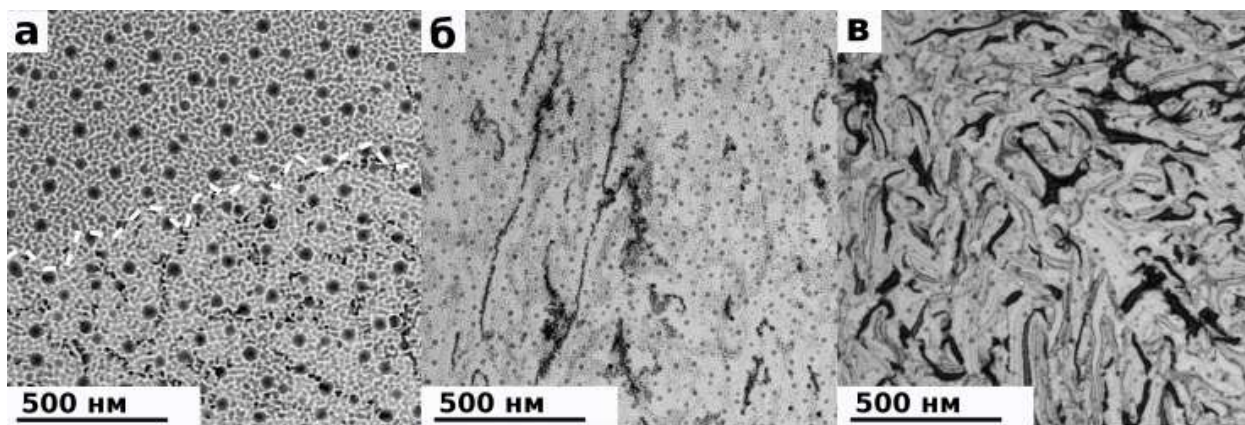


Рисунок 2.4.3. а – ПЭМ-снимок области границы аморфной и кристаллической фаз в образце Sb- Se 5:1 (middle) (граница обозначена пунктиром), видны относительно крупные селенсодержащие островки (17-0654); б – участок пленки образца в середине градиента толщины, видны слившиеся пары контуров и островки Se (17-00661 Sb-Se 5-1 10.03.2017 A9 x5k grad1 cut); в – участок образца вблизи центра кристаллизации, видны разделяемые пары ИК, ЗОК, в основном искаженные, и так же островки Se (17-00680 Sb-Se 5-1 10.03.2017 A9 x5k center).

В образце так же заметны центры кристаллизации, при этом более выражено текстурирование пленки в виде веерообразно расходящихся пакетов сильно вытянутых кристаллитов, ширина которых порядка 200 нм при длине до десятков мкм, Рисунок 2.4.4. Вид ЗОК аналогичен образцу Sb-Se 5:1 (more Sb), Рисунок 2.4.4 б, г, Рисунок 2.9 Приложения, что указывает на те же преобладающие кристаллографические ориентировки, главным образом [001].

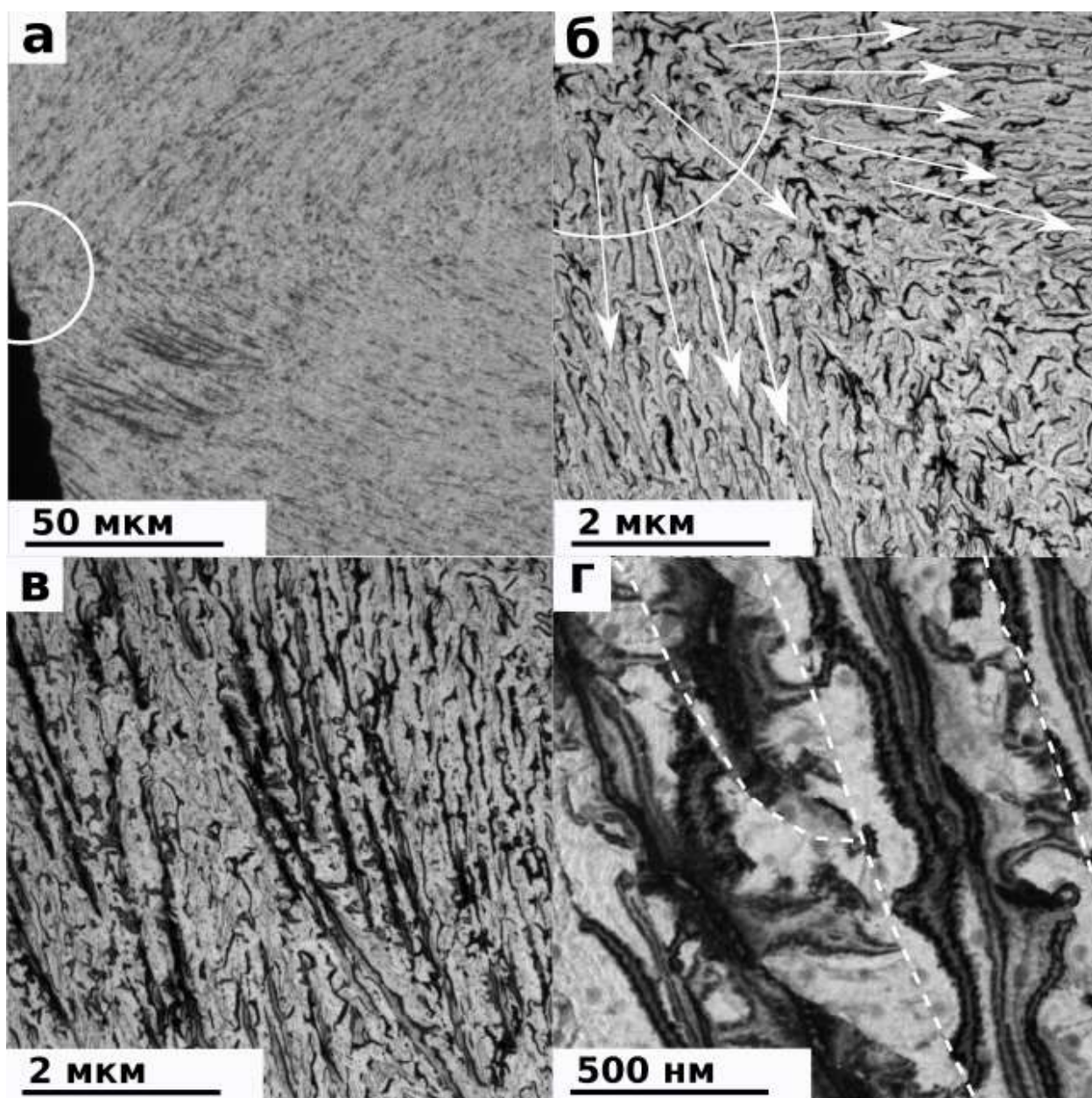


Рисунок 2.4.4. а, б – ПЭМ-снимки центра кристаллизации в пленке образца Sb-Se 5:1 (middle) при различных увеличениях (частично перекрыт предметной сеткой, обозначен кругом; стрелками указаны расходящиеся от центра пакеты кристаллитов (17-00675 Sb-Se 5-1 10.03.2017 A9 x300 center, 17-00676 Sb-Se 5-1 10.03.2017 A9 x2k center); в, г – участок выраженного текстурирования кристаллизованной пленки в виде примыкающих друг к другу сильно вытянутых кристаллитов при разных увеличениях (на снимке с большим увеличением видны границы кристаллических блоков, некоторые выделены пунктиром) (17-00677 Sb-Se 5-1 10.03.2017 A9 x2k center, 17-00678 Sb-Se 5-1 10.03.2017 A9 x10k center).

Локальный внутренний изгиб кристаллической решетки, измеренный по разделенным парам ярких ИК вблизи центра кристаллизации, достигает в образце 145 град/мкм. Изгиб в области малых толщин пленки, измеренных по разделенным слабым парам ИК (принадлежащим

тем же ЗОК [001], при слившихся парах ярких ИК), составляет порядка 60 град/мкм, Рисунок 2.9, 2.10, Таблица 2.12, 2.13 Приложения.

Образец Sb-Se 5:1 (more Se). Данный образец был получен в цикле напыления с соотношением Sb:Se 5:1 и был отделен от края подложки, располагавшегося вблизи тигля с селеном.

Морфология образца аналогична двум предыдущим, Рисунок 2.4.5. В образце наблюдаются те же ЗОК и преобладающие кристаллографические ориентировки: [001], $[\bar{2}25]$ и [122], Рисунок 2.11, Таблица 2.14 Приложения. Выраженных центров кристаллизации в пленке, однако, обнаружить не удалось.

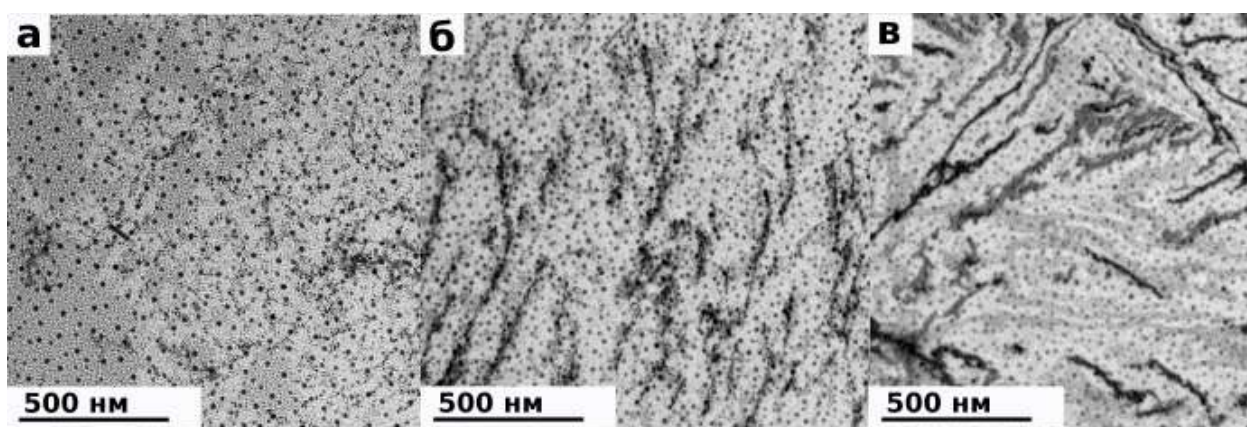


Рисунок 2.4.5. ПЭМ-снимки участков образца Sb-Se 5:1 (more Se): а – на границе раздела аморфной и кристаллической фаз (17-00731 Sb-Se 5-1 10.03.2017 (more Se) x5k); б – в середине градиента толщины (17-00832 Sb-Se 5-1 10.03.2017 (more Se) grad x2k); в – вблизи предполагаемого центра кристаллизации (область наибольшей толщины пленки) (17-00948 Sb-Se 5-1 10.03.2017 (more Se) middle x2k). Всюду заметно присутствие островков селена.

При съемке пленки при больших углах наклона замечен рельеф её поверхности, Рисунок 2.4.6.

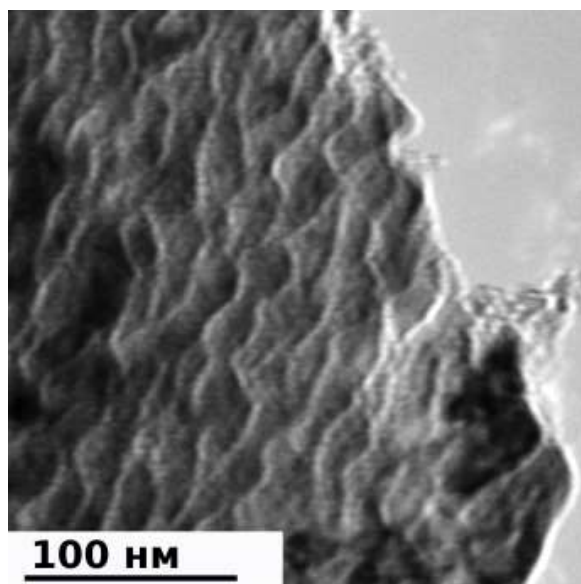


Рисунок 2.4.6. Участок пленки образца, снятый при угле наклона в гониометре 70 град. Видны детали рельефа пленки.

Локальный внутренний изгиб вблизи центров кристаллизации в образце достигает 130 град/мкм, Рисунок 2.12, Таблица 2.15 Приложения. Изгиб в тонкой части пленки (измеренный по слившимся парам ярких контуров по ширине на полувысоте с коэффициентом 0,7) достигает 90 град/мкм, Рисунок 2.13, Таблица 2.16 Приложения.

Образец Sb-Se 4:6,5 (middle). Данный образец был получен в цикле напыления с соотношением Sb:Se 4:6,5 и был отделен от подложки между тиглями с сурьмой и селеном.

Вид границы аморфной и кристаллической фаз в образце соответствует таковому для образцов сурьмы и образцов из напыления 5:1. Граница так же сильно неоднородна, присутствуют островки с повышенным содержанием селена, Рисунок 2.4.7 а. Селеновые островки с примерно постоянной частотой наблюдаются в пленке на всем протяжении градиента толщины.

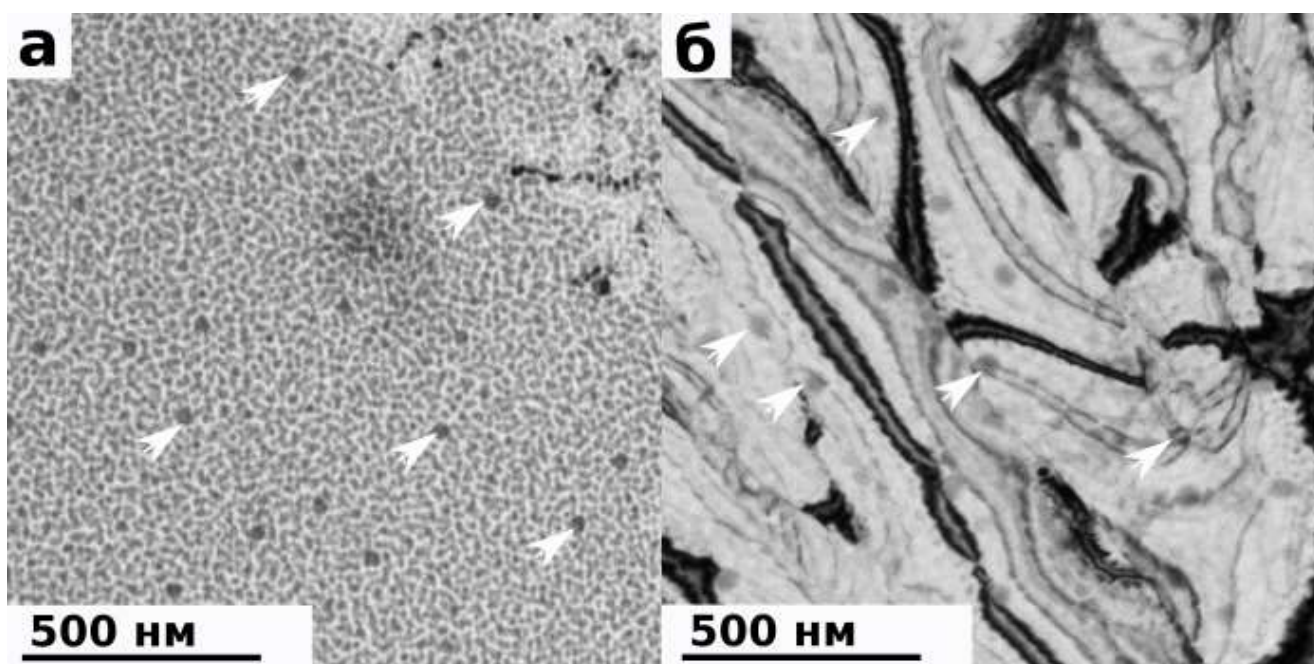


Рисунок 2.4.7. ПЭМ-снимки участков пленки образца: а – на границе раздела фаз (17-00992 Sb-Se 22.03.2017 grad x2k); б – вблизи центра кристаллизации (17-01026 Sb-Se 22.03.2017 center x10k 0deg). На обоих участках заметно присутствие островков селена (некоторые указаны стрелками).

В образце так же можно выделить центры кристаллизации, подобные таковым в образцах Sb-Se 5:1 (middle) и Sb-Se 5:1 (more Sb), Рисунок 2.4.8.

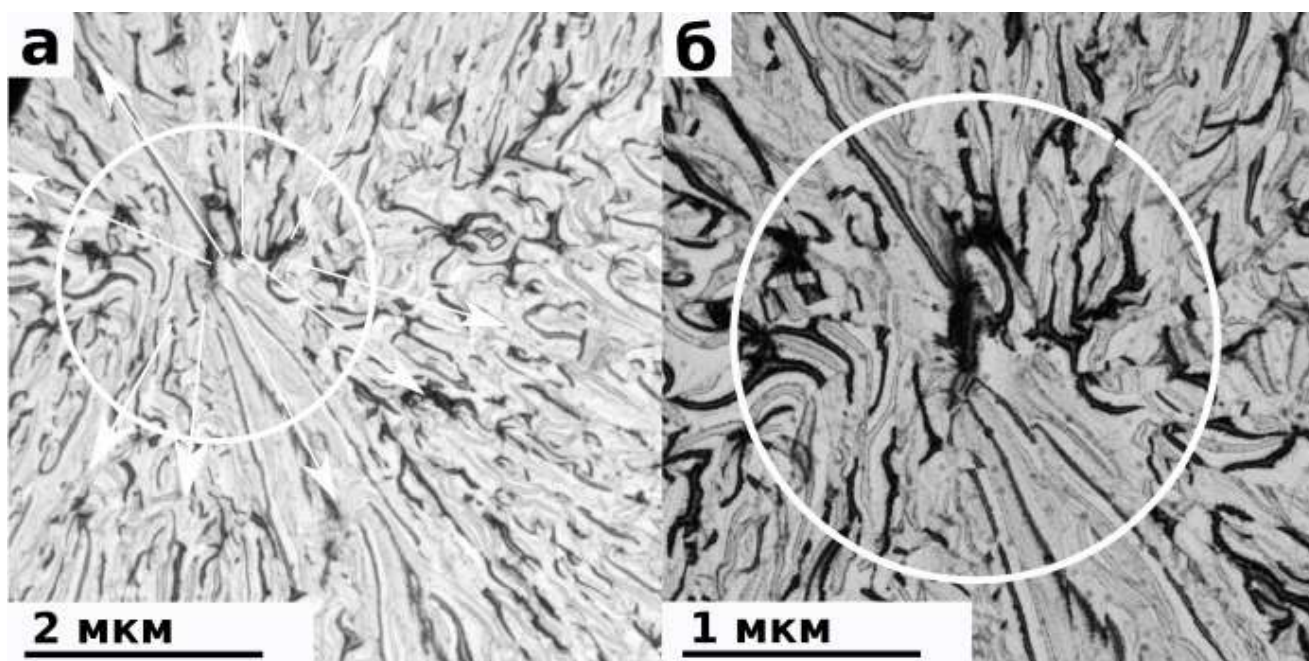


Рисунок 2.4.8. ПЭМ-снимки центра кристаллизации в образце Sb-Se 4:6,5 (middle), при различных увеличениях (17-00988 Sb-Se 22.03.2017 center x2k 0deg, 17-00961 Sb-Se 22.03.2017 center x5k). Стрелками обозначены пакеты расходящихся от центра кристаллитов.

Основные кристаллографические ориентировки в образце - [001], [111] (последняя наблюдалась, однако, качественных ЭГ получить не удалось; см. Рисунок 2.16 г Приложения), [122] фазы сурьмы. Так же наблюдаются соответствующие ЗОК, Рисунок 2.14 Приложения. По сравнению с образцами серии 5:1, пленка выглядит более однородной, что косвенно указывает на её большую толщину.

Локальный изгиб в пленке, измеренный вблизи центра кристаллизации, в области наибольшей толщины, достигает 100 град/мкм, Рисунок 2.15, Таблица 2.17 Приложения. Изгиб в области наименьшей толщины, вблизи границы фаз, составляет порядка 60 град/мкм.

Образец Sb-Se 4:6,5 (more Sb) Данный образец был получен в цикле напыления с соотношением Sb:Se 4:6,5 и был отделен от края подложки, напротив тигля с сурьмой.

Вид границы фаз в пленке аналогичен выше рассмотренным образцам, Рисунок 2.4.9.

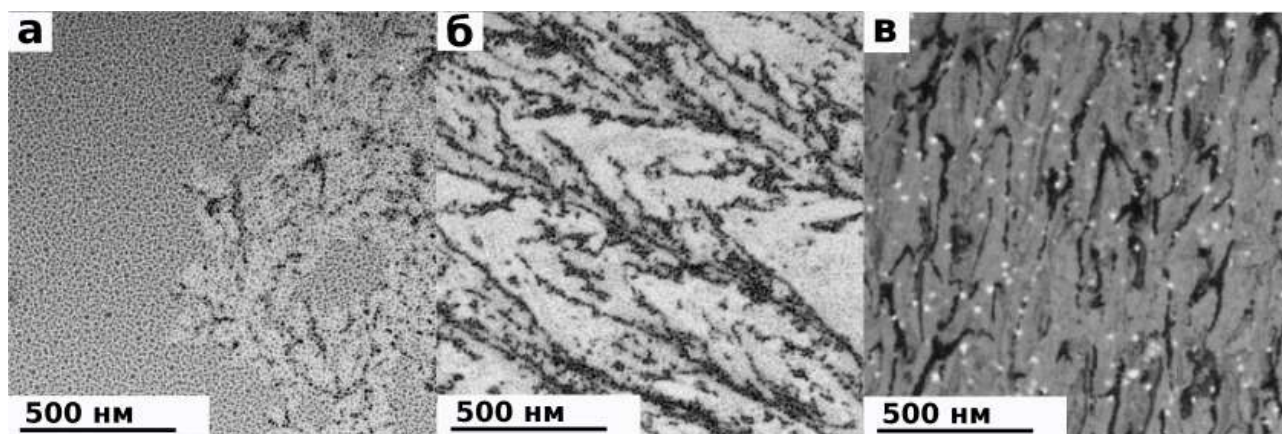


Рисунок 2.4.9. а – ПЭМ-снимок пленки образца Sb-Se 4:6,5 (more Sb) в области границы аморфной и кристаллической фаз (17-1400 Sb-Se (more Sb) 23.03.2017 x3k); б – снимок участка в области средней толщины пленки (17-1393 Sb-Se (more Sb) 23.03.2017 x3k); в – снимок участка в области максимальной толщины (17-1334 Sb-Se (more Sb) 23.03.2017 x3k).

Пленка существенно менее однородна, чем рассмотренные ранее, даже в наиболее толстой части хорошо различима её островковая структура. Островки селена наблюдаются только вблизи границы фаз, Рисунок 2.4.10 а. Всюду в пленке имеются повреждения в виде отслоившихся кристаллитов, Рисунок 2.4.10 б.

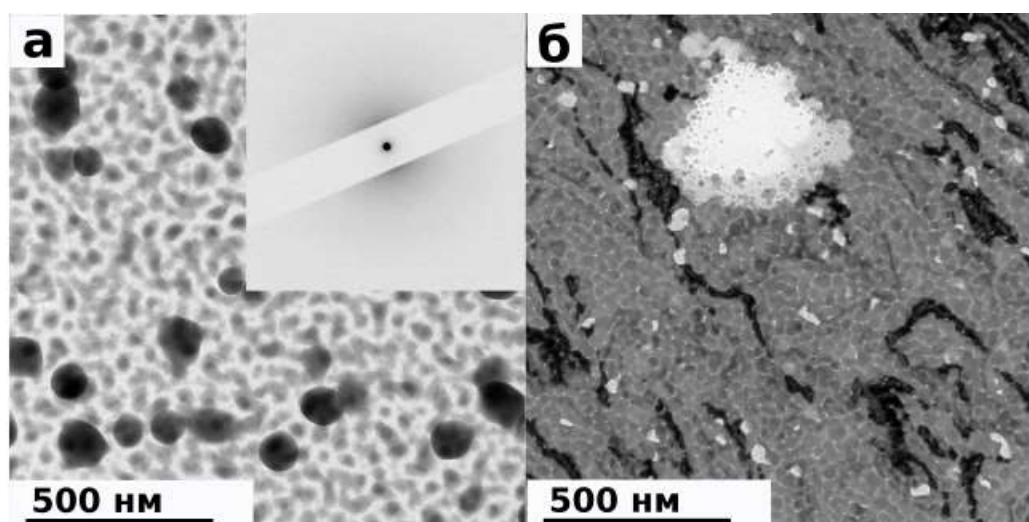


Рисунок 2.4.10. а – ПЭМ-снимок островковой структуры в аморфной области (соответствующая ЭГ на врезке), видны крупные селенсодержащие частицы (17-1369 Sb-Se (more Sb) 23.03.2017 x10k, 17-1371 Sb-Se (more Sb) 23.03.2017 dif25 sel1); б – снимок участка сплошной пленки со множественными повреждениями (17-1358 Sb-Se (more Sb) 23.03.2017 x10k).

Центры кристаллизации в пленке не просматриваются явным образом. Границы кристаллитов хорошо различимы только на снимках в режиме т.п., Рисунок 2.4.11.

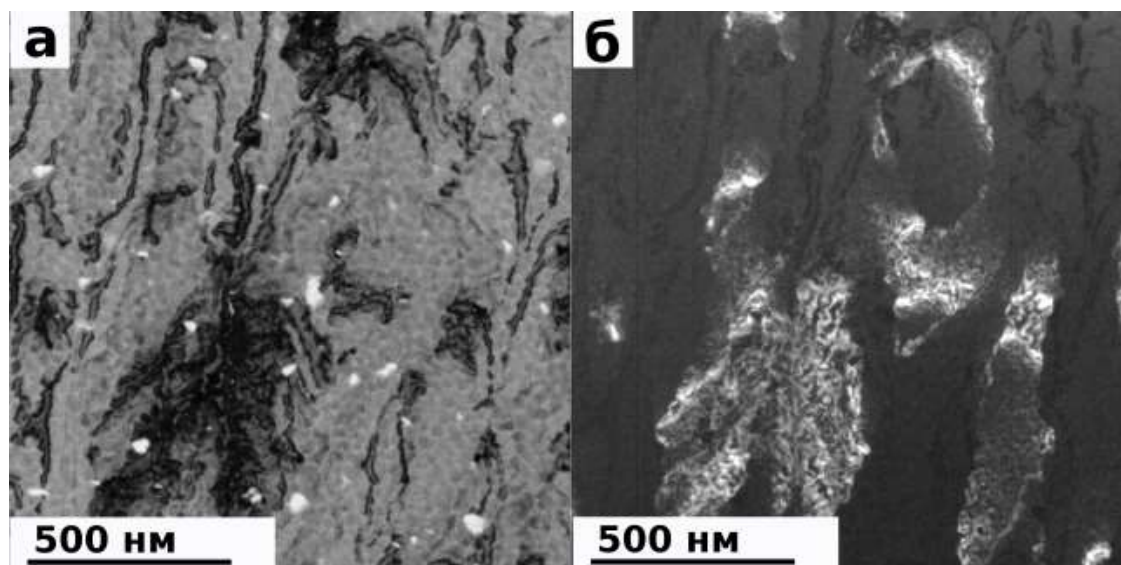


Рисунок 2.4.11. а – снимок участка пленки в с.п. режиме ПЭМ; б – снимок участка на Рисунок 2.4.11 а в режиме т.п., видны контрастно высвеченные отдельные кристаллиты.

Преобладающая кристаллографическая ориентировка в пленке – $[001]$, так же обнаруживалась $[111]$, Рисунок 2.16, Таблица 2.18 Приложения. Локальный изгиб, измеренный в толстой части пленки по ярким парам разделенных ИК, достигает 90 град/мкм, Рисунок 2.17, Таблица 2.19 Приложения. В наиболее тонкой части градиента толщины контуры слишком размыты для измерения изгиба (Рисунок 2.16 в Приложения).

2.5. Исследование образцов тонких пленок системы Sb-Te

Образцы Sb-Te были синтезированы путем последовательного термического напыления в вакуумной камере. Первым напылялся теллур, затем – сурьма. Вещество осаждалось на покрытую углеродом подложку слюды, находящуюся на расстоянии 7 см от тиглей. Градиент толщины создавался с помощью двойной системы масок. Размер окон маски 1 составлял 3 мм, размер окон маски 2 составлял порядка 0,5 мм. Протяженность градиента достигала десятков мкм.

Образец имеет большое разнообразие фазового состава и микроструктур, связанное как со сложной конфигурацией градиента, так и с неоднородностью химического состава. Результаты ЭДС образца приведены на Рисунок 2.18 и в Таблица 2.20. Приложения. Лабиринтные структуры, наблюдающиеся в областях малой толщины пленки, имеют частично кристаллизованные участки (в отличие от «бинарной» ситуации, ранее наблюдавшейся в сурьме, где присутствовала явная граница аморф/кристалл) и демонстрируют упорядоченную ориентировку на гораздо меньшем масштабе (сотни нм против микрометров в сурьме), Рисунок 2.5.1. Как показало прямое измерение на изгибах и разрывах, толщина пленки варьируется от 7-8 нм до 30 нм. В начале градиента вещество осаждается в виде округлых островков диаметром 10-35 нм, Рисунок 2.2.3 а. В областях слияния островков в лабиринтную структуру их размер достигает 30-45 нм, Рисунок 2.2.3 б. В большинстве островков наблюдается контрастное округлое ядро диаметром 17-30 нм. В силу особенности получения образцов, можно говорить о формировании наночастиц Sb@Te со структурой типа «ядро-оболочка». Высота профиля островков составляет 5-10 нм, Рисунок 2.5.2 в. Съемка производилась в т.ч. в областях, где напыление произошло на исходно свернутую пленку. В результате наблюдались резкие градиенты толщины, протяженностью менее мкм, Рисунок 2.5.3 а, б. В пределах 1 мкм наблюдаются и разрозненные островки, и сплошная «лабиринтная» структура. Была проведена съемка лабиринтных структур в пленке в режимах светлого и темного полей, в т.ч. с захватом аморфного гало, Рисунок 2.5.3 в, г. В режиме темного поля заметны протяженные ориентированные структуры, сформированные слившимися кристаллизованными ядрами островков, и кристаллизованные ядра островков в аморфной оболочке, Рисунок 2.5.3 д, е. На снимках с большим увеличением виден переменный контраст (муар) в самих ядрах, Рисунок 2.5.4 а, б, их кристаллическая решетка, Рисунок 2.5.4 в. Расшифровка кольцевых ЭГ от областей островково-лабиринтных структур выявила присутствие фаз Sb_2Te_3 (ASTM 15-0874, тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$) и Te (ASTM 04-0554, 01-0714, тригональная сингония, пространственные группы $P3112$ и $P312$, соответственно), Рисунок 2.5.5, Таблица 2.21 Приложения.

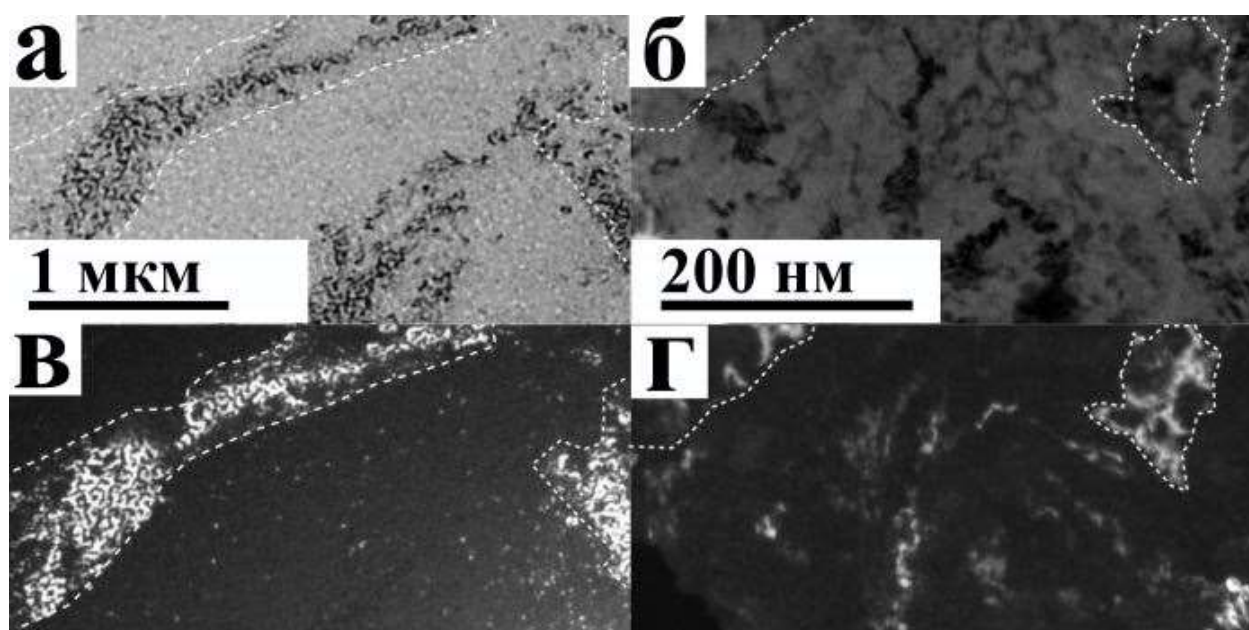


Рисунок 2.5.1. а, б – кристаллиты в области наименьшей толщины пленки Sb-Te в режимах с.п. и т.п., соответственно; в, г - кристаллиты в области наибольшей толщины. Пунктирной линией обозначены границы некоторых кристаллитов.

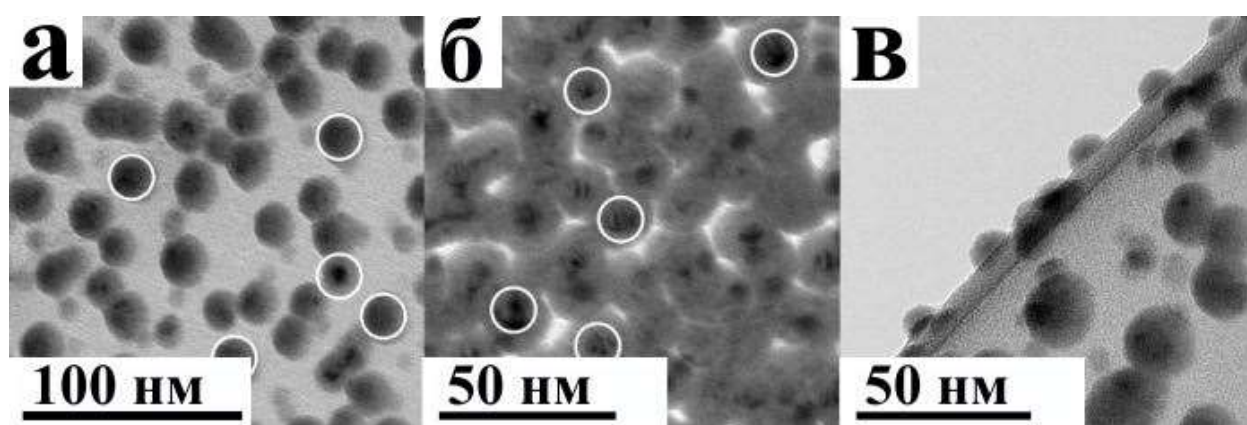


Рисунок 2.5.2. а – островки Sb@Te в начале градиента толщины (некоторые ядра выделены кругами); б – островки, формирующие лабиринтную структуру; в – островки на сгибе пленки с профилем высоты.

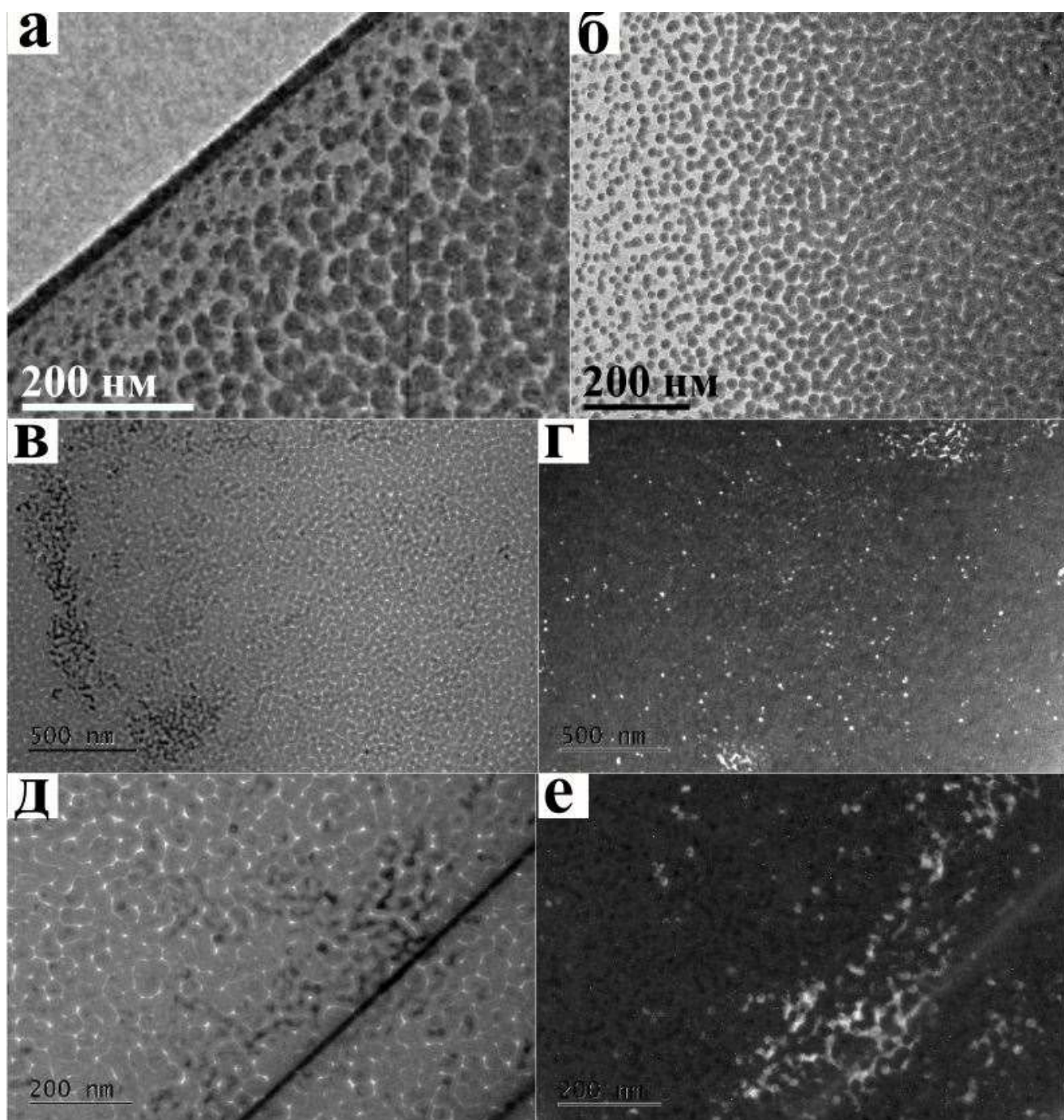


Рисунок 2.5.3. а, б – ПЭМ-снимки участков островково-лабиринтных структур в образце Sb-Te областях резких градиентов толщины пленки (сформированных на сгибах пленки-подложки); в – снимок участка островково-лабиринтной структуры в ПЭМ-режиме с.п., контрастные ориентированные структуры видны в левой части снимка; г – снимок участка на Рисунке 2.5.3 в, в ПЭМ-режиме т.п., ориентированные структуры контрастно высвечиваются в верхней и нижней частях снимка; д – снимок участка лабиринтной структуры в режиме с.п.; е – снимок участка на Рисунке 2.5.3 д в режиме т.п, контрастные когерентно ориентированные структуры образованы ядрами островков.

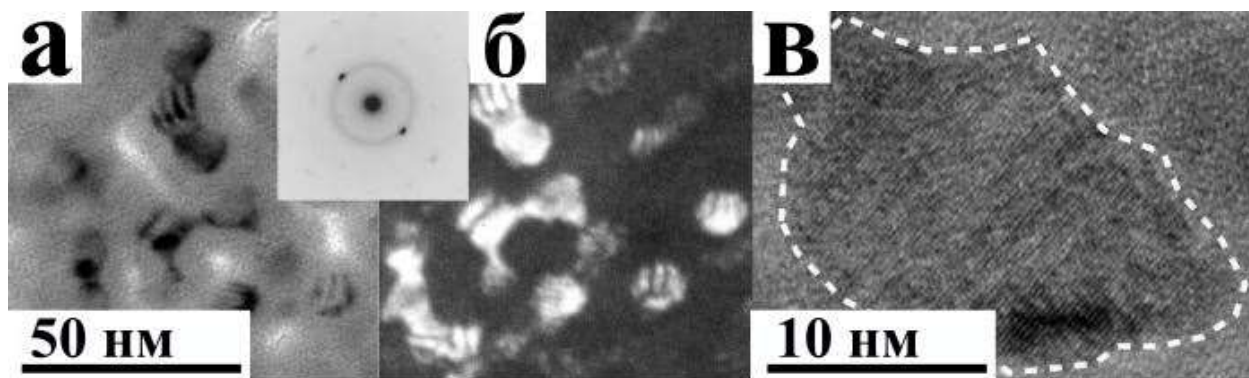


Рисунок 2.5.4. а – снимок участка лабиринтной структуры в режиме светлого поля; б - снимок участка на Рисунке 2.5.4 а в режиме темного поля (от ближайшего яркого рефлекса ЭГ на врезке), выявляющий кристаллические ядра островков; в – снимок прямого разрешения ядра (выделено пунктиром) с видимой кристаллической решеткой и аморфной оболочкой частицы.

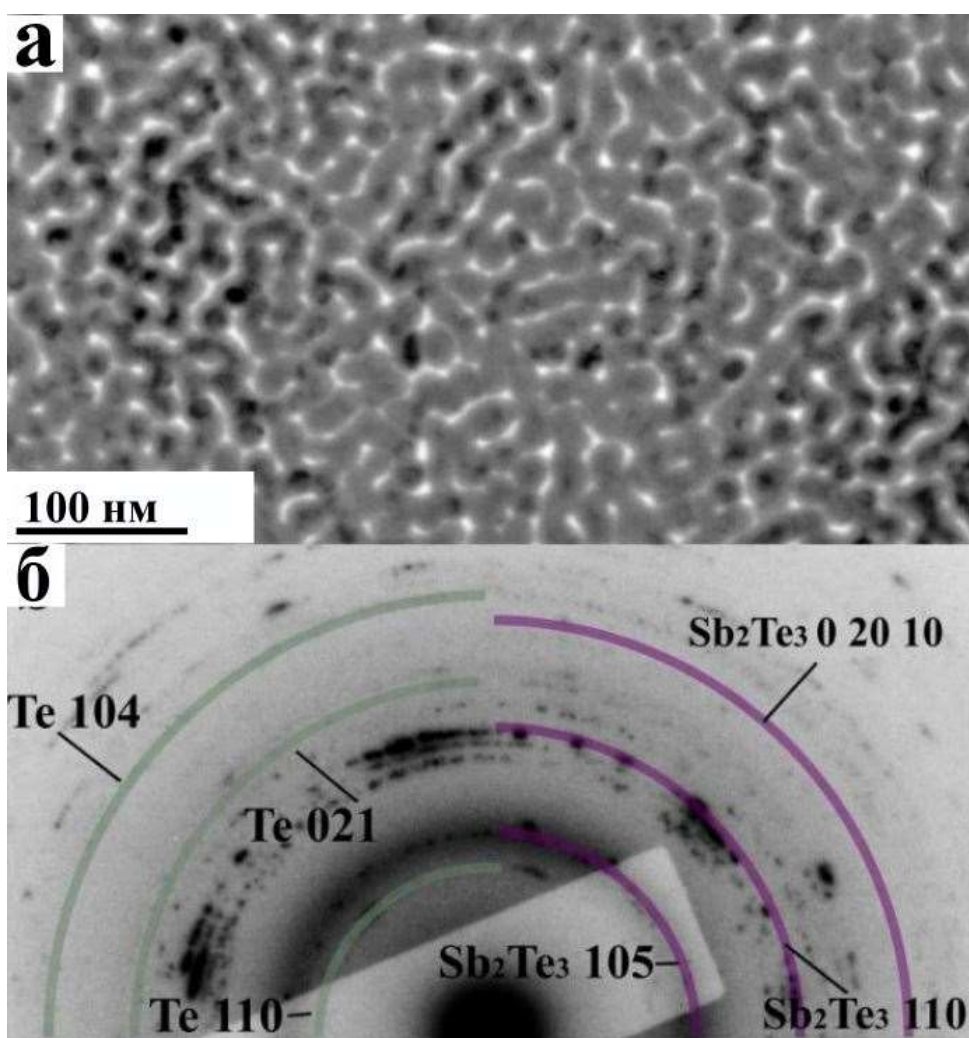


Рисунок 2.5.5. а – область пленки с островково-лабиринтной структурой; б – кольцевая ЭГ соответствующей области с характерными проиндицированными кольцевыми рефлексами фаз Sb_2Te_3 и Te (выделены дугами) (Таблица 2.21 Приложения).

В процессе кристаллизации пленки сформировались кристаллиты, имеющие размеры в пределах мкм. По данным расшифровки точечных ЭГ, полученных от данных кристаллов, в данных областях пленки присутствует как фаза Sb_2Te_3 (пространственная группа $R\bar{3}m$, тригональная сингония) с ориентировкой оси зоны $[001]$ (преимущественно в тонкой части пленки), Рисунок 2.19, Таблица 2.22, Приложения, Рисунок 2.5.6 а, так и фаза Te (пространственная группа $R3121$, также тригональная), ориентировки $[110]$, Рисунок 2.5.6 г, и $[120]$, Рисунок 2.5.6 ж (преимущественно в толстой части пленки). Данные расшифровки ЭГ приведены в Таблице 2.5.1.

Локальный изгиб кристаллической решетки в образцах, измеренный по методу ИК, достигает 190 град/мкм. Примеры измерений локального изгиба решетки в образцах приведены в Таблице 2.23 и на Рисунке 2.20 Приложения (случай измерения в слившихся парах контуров с коэффициентом).

Пример прямого измерения параметров кристаллической решетки образца приведен на Рисунке 2.21 Приложения.

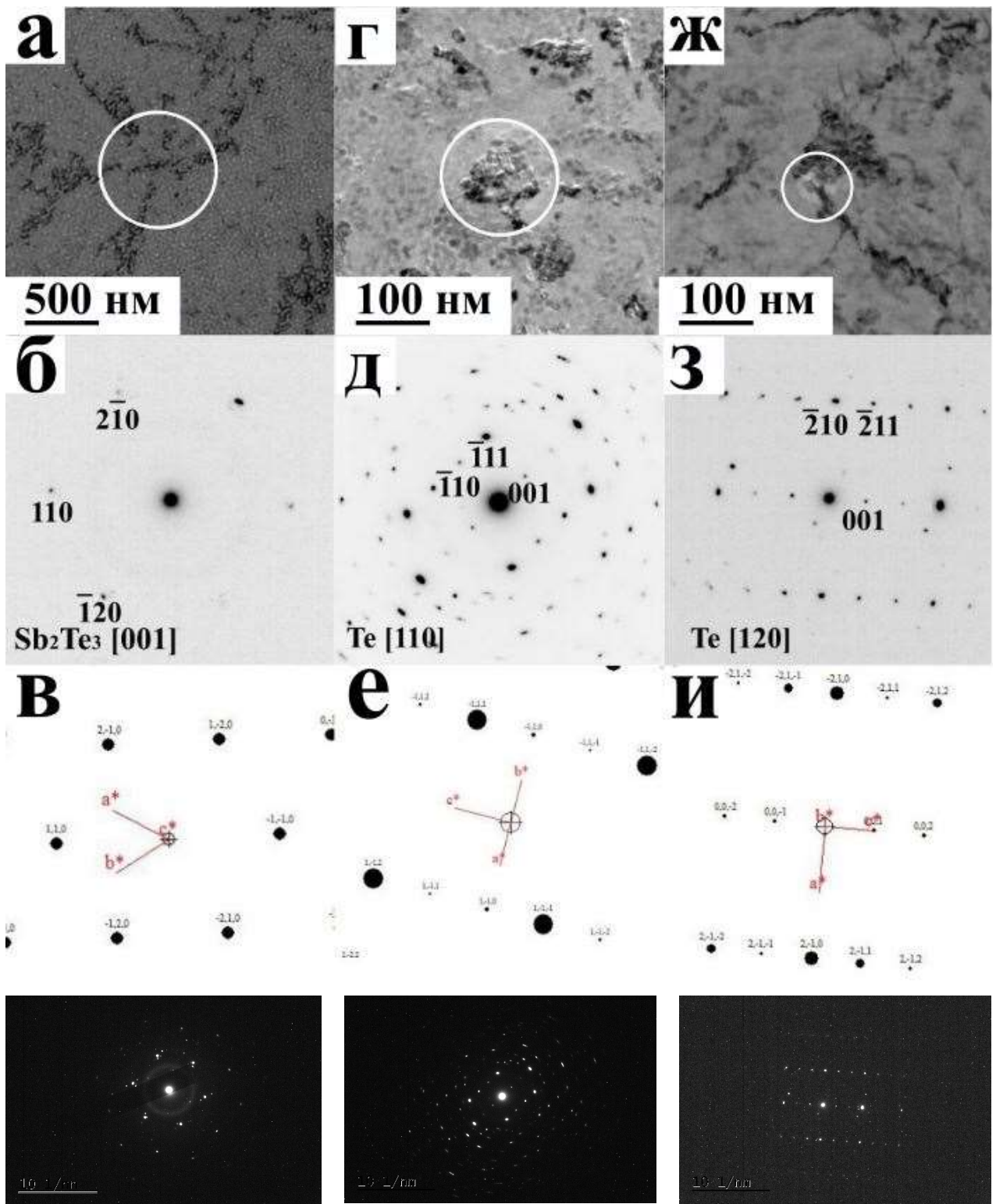


Рисунок 2.5.6. а – снимок участка пленки в тонкой части градиента толщины, б – ЭГ участка на Рисунке 2.5.6 а, в – эмулированная ЭГ Sb_2Te_3 ориентировки [001]; г – снимок участка пленки в средней части градиента, д – ЭГ участка на Рисунке 2.5.6 г, е – эмулированная ЭГ теллура ориентировки [110]; ж – снимок участка в толстой части градиента, з – ЭГ участка на Рисунке 2.5.6 ж, и – эмулированная ЭГ теллура ориентировки [120] (Таблица 2.5.1), ниже приведены исходные снимки соответствующих ЭГ.

Таблица 2.5.1. Идентификация ориентировок фаз Sb_2Te_3 (ASTM 15-0874) и Te (ASTM 04-0554, 01-0714) на точечных ЭГ образца Sb-Te (Рисунок 2.5.6).

№ рефлекса	D, 1/нм	d измеренное, А	d теоретическо е, А	hkl
Рисунок 2.5.6 б (18-1535 Sb-Te 2-3 dif25 sel4)				
1	9,35	2,14	2,13	$\bar{1}20$
2	9,20	2,17	2,13	110
3	9,32	2,15	2,13	$2\bar{1}0$
Рисунок 2.5.6 д (18-1512 Sb-Te 2-3 dif25 sel3)				
1	5,15	3,88	3,86	$T10$
2	6,13	3,26	3,23	$T11$
3	3,34	5,98	5,80	001
Рисунок 2.5.6 з (18-1617 Sb-Te 2-3 dif25 sel4)				
1	9,51	2,10	2,09	$Z11$
2	8,91	2,24	2,23	$Z10$

2.6. Обсуждение

При конденсации термически испаренного висмута на подложку аморфного углерода формируется сплошной слой прилегающих друг к другу в плоскости пленки кристаллитов, часто имеющих гексагональный мотив огранки и преимущественную кристаллографическую ориентировку - [001]. Также наблюдаются отдельные ромбовидные и гексагональные кристаллиты, лежащие поверх основного слоя пленки. Возможно, в их случае имел место эпитаксиальный рост поверх ранее осажденного и кристаллизовавшегося первого слоя вещества. В кристаллитах висмута наблюдается сильный, до 110 град/мкм, внутренний изгиб решетки, характерный для кристаллизации из аморфного состояния. Изгиб не связан с внешней механической деформацией, т. к. зерна, содержащие изгибные контуры, располагаются в том числе и на краях разрывов пленки, где механический изгиб мог бы релаксировать.

В начале градиента толщины Bi_2Te_3 осаждается в виде мелких островков. При этом в них не выделяется связной структуры, образец в данной области однороден и мелкокристаллический, по данным дифракции электронов. Расшифровка кольцевых ЭГ от этой области указывает на фазу ромбоэдрического Bi_2Te_3 .

Островковая структура пленки различима так же и в областях наибольшей толщины, где происходит формирование крупных, до сотен нм, кристаллитов. По этой причине ЗОК и изгибные контуры в образце сильно размыты и искажены. Границы кристаллитов различимы лишь в темном поле. В ряде случаев удалось провести измерения изгиба кристаллической решетки образца, он достигает 147 град/мкм, что так же характерно для кристаллизации из аморфного состояния. При этом присутствия аморфной фазы в образце не отмечено.

Кристаллиты в области наибольшей толщины образца, по данным дифракции, относятся к тригональной фазе теллура, с ориентировками [100] и $[2\bar{2}1]$.

В ходе вакуумного термического напыления, сурьма в начале градиента толщины образца осаждается на пленке-подложке в виде частиц-островков, размеры и плотность их распределения на пленке растут, соответственно, от порядка 5 нм до 40 нм и от 250 на 1 $\mu\text{м}^2$ до 500 на 1 $\mu\text{м}^2$. Выявлены редкие центры кристаллизации в областях пленки, имеющих наибольшую толщину. Кристаллизация распространяется в области меньшей толщины, до границы лабиринтной структуры, образованной связными островками конденсированного вещества.

По данным измерений изгибных контуров в образце сурьмы был выявлен значительный внутренний изгиб кристаллической решетки, до 120 град/мкм, её преимущественно упругое искривление вокруг оси, лежащей в плоскости плёнки. Показано, что в исследуемом случае с

уменьшением толщины кристаллической пленки радиус изгиба уменьшался на порядок, от ~ 5 до $\sim 0,5$ мкм.

В образцах выявлено текстурирование в виде пакетов более или менее вытянутых кристаллитов, как правило, с близкими кристаллографическими ориентировками. С уменьшением толщины кристаллической пленки сильно увеличивается аспектное отношение для кристаллитов, примерно от 100 до 10. Такие особенности морфологии кристаллов, а так же наличие центрального монокристалла, радиальные разориентировки на ЭГ, указывают на формирование сферолитов при кристаллизации аморфной пленки сурьмы.

Согласно расшифровке большинства ЭГ установлено, что для лабиринтных структур и областей малой толщины сплошной пленки наиболее характерна ориентировка оси зоны [001]. В областях наибольшей толщины, вблизи центров кристаллизации, в пакетах параллельных кристаллитов более характерна ориентировка [111].

Как показали исследования морфологии и кристаллической структуры пленок системы Sb-Se различного состава и с градиентом толщины, при последовательном напылении веществ в большинстве случаев селен локализуется на подложке в виде малых, порядка 50 нм, островков, не влияющих на кристаллизацию напыленной поверх него пленки сурьмы. Сурьма при этом кристаллизуется практически идентично своему одиночному напылению. Спонтанная кристаллизация распространяется от центров, расположенных в наиболее толстых частях градиентных участков пленок, наблюдается текстурирование в виде веерообразно расходящихся пакетов сильно вытянутых кристаллитов. Однако, границы отдельных кристаллитов менее различимы, по сравнению с одиночным напылением Sb, что может быть связано с меньшей толщиной пленок в данных сериях образцов. При этом локальный внутренний изгиб кристаллитов достигает вблизи центров кристаллизации 150 град/мкм, вблизи границы аморфной и кристаллической фаз уменьшаясь до порядка 60 град/мкм. Данная тенденция противоположна образцам чистой сурьмы, где максимальный локальный изгиб решетки кристаллов фиксировался именно в областях наименьшей толщины, при том же порядке абсолютных значений локального изгиба. Таким образом, смена тенденции не объясняется простым изменением состава образца. Так же, исходя из вида выросших в пленке кристаллов и распределения в них ЗОК определенных ориентировок (главным образом [001] и [111], как и в образцах чистой сурьмы), нельзя объяснить различия и разными преимущественными ориентировками кристаллографических осей, вдоль которых происходит изгиб решетки.

Отдельно укажем случай пленок, напыленных при равных концентрациях селена и сурьмы в непосредственной близости от тигля Se. В данном случае формируется аморфная

пленка. Логично предположить, что селен конденсировался на подложке в аморфной форме, и в осажденной после этого сурьме так же не произошло спонтанной кристаллизации.

Напыление пленок Sb-Te через двойную систему масок привело к формированию сложных градиентов толщины, вдоль которых наблюдается многообразие кристаллических и аморфных микроструктур. В областях наименьшей толщины вещество образует на подложке островково-лабиринтную структуру. Острова имеют контрастное ядро (частицы типа core-shell) и способны менять кристаллизоваться/рекристаллизоваться под воздействием сфокусированного электронного пучка. В областях сплошной лабиринтной структуры присутствуют кристаллические домены ориентировки. В областях наибольшей толщины формируется сплошная кристаллическая пленка, в которой выделяются контрастные кристаллиты.

По данным электронной дифракции, в кристаллизованной пленке присутствуют как фаза Sb_2Te_3 , так и фаза теллура. В областях наибольшей толщины выделяются преобладающие ориентировки: $[001]$ теллурида сурьмы, $[110]$ и $[120]$ теллура.

В кристаллитах пленки в областях наибольшей толщины присутствуют тесные, слившиеся пары ИК. Определенный по ним внутренний изгиб кристаллической решетки достигает 189 град/мкм.

2.7. Основные выводы главы

Кристаллизованная нанопленка висмута сформирована ограниченными кристаллитами различных форм, нередко гексагонального мотива огранки, размерами до 200 нм. Поверх них, по данным СЭМ и ПЭМ, часто встречаются отдельные ромбовидные или гексагональные кристаллы размером десятки нм. Преимущественная кристаллографическая ориентировка в пленке - $[001]$. Внутренний изгиб решетки кристаллов достигает 110 град/мкм. Явной зависимости между величиной внутреннего изгиба и толщиной пленки, определенной по методу ИК, не выявляется.

В градиентных образцах Bi_2Te_3 , полученных термическим напылением, локальный изгиб решетки достигает 150 град/мкм. Здесь так же наблюдается изменение микроструктуры пленки вдоль градиента толщины. В начале градиента вещество осаждается в виде кристаллических островков размерами до 20 нм. В данной области обнаруживается фаза Bi_2Te_3 . В областях большей толщины формируется сплошная кристаллическая пленка, кристаллизованная в фазе теллура, кристаллиты имеют основные ориентировки $[100]$ и $[2\bar{2}1]$.

В градиентных образцах нанопленок сурьмы спонтанная кристаллизация распространяется из немногочисленных центров, расположенных в областях наиболее толстой пленки. Центры кристаллизации часто связаны с дефектами пленки. Вблизи центров кристаллическая фаза имеет вид замощения вытянутыми лентовидными кристаллитами, переходящими в домены ориентировки в областях наименьшей толщины. Здесь фронт кристаллизации останавливается в связанной островково-лабиринтной структуре. Далее, по направлению к краю тени маски, сурьма конденсируется в виде островков-капель уменьшающихся размеров и количества на поверхности подложки. Преобладающие в пленке кристаллографические ориентировки - $[111]$ (вблизи центров кристаллизации) и $[001]$ (в областях доменов ориентировки). Особенностью образцов является тенденция к росту внутреннего изгиба кристаллической решетки с уменьшением толщины пленки. Он достигает 120 град/мкм.

В образцах системы Sb-Se картина кристаллизации аналогична таковой в чистой сурьме. Кристаллизация спонтанно распространяется из отдельных центров, число которых можно увеличить, проводя напыление через систему масок с меньшим размером окон. Локальный изгиб в наиболее толстых областях образцов достигал 150 град/мкм (что сопоставимо с максимальными значениями для образцов чистой сурьмы в областях наименьшей толщины), принимая меньшие значения в областях меньшей толщины. Присутствие селена не сказывается на морфологии большей части образцов. Исключение - области наименьшей толщины пленки, где вблизи границы аморфной и кристаллической фаз в островково-лабиринтной структуре формируются частицы Sb@Se . Так же частицы селена обнаруживаются на фоне пленки сурьмы

по всей площади образцов. Исключение – образец с равным содержанием селена и сурьмы. В нем не наблюдалось спонтанной кристаллизации.

В градиентных образцах Sb-Te, полученных термическим напылением, имеют место существенные изменения морфологии и фазового состава пленок вдоль градиента толщины. В начале градиента вещество осаждается в виде nanoостровков со структурой ядро-оболочка Sb@Te , аналогично образцам Sb-Se. В этой области располагается граница аморфной и кристаллической фаз (исходно аморфные участки могут быть кристаллизованы воздействием электронного пучка). Однако, в отличие от Sb-Se, с образованием сплошной пленки и ростом толщины островки теллура в пленке не видны. В кристаллизованной островково-лабиринтной структуре выявляются фазы Sb_2Te_3 и Te. В областях бОльшей толщины формируется сплошная пленка, кристаллизованная в фазе теллура. Наблюдается зависимость кристаллографических ориентировок от толщины пленки. Преобладающие ориентировки кристаллитов - $[110]$ (в средней части градиента толщины) и $[120]$ (в области наибольшей толщины). Локальный изгиб решетки в области наибольшей толщины пленки достигает 190 град/мкм; в областях меньшей толщины измерения затруднены ввиду большего несовершенства кристаллов, по сравнению с другими образцами на основе сурьмы.

Достигнутые значения изгиба кристаллической решетки свыше сотни град/мкм превышают возможные значения механического изгиба и явно указывают на внутреннюю разориентировку кристаллических плоскостей. Значения в десятки град/мкм принципиально возможны для механического изгиба кристалла как целого, однако, он бы проявился в топологии пленок, чего не наблюдается – рассмотренные пленки на участках измерений плоские.

3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ

В данном разделе приведены результаты исследований халькогенидных нанопорошков, CdS, PbS, ZnS, ZnS+Sc, методами просвечивающей электронной микроскопии: микроскопии высокого разрешения, дифракции электронов, ЭДС. Изучалась морфология наночастиц и их скоплений, фазовый и элементный состав, кристаллическая структура.

3.1. Исследование образцов CdS

Нанопорошок сульфида кадмия CdS получен химическим осаждением из водных растворов хлорида кадмия и сульфида натрия, путем прямой реакции взаимодействия катионов кадмия Cd^{2+} и сульфид-анионов S^{2-} . Для предотвращения реакций гидролиза катионов Cd^{2+} в раствор вводили динатриевую соль этилендиамина тетрауксусной кислоты. Образец для ПЭМ-исследований был приготовлен аналогично образцам сульфида цинка. Результаты ЭДС образца приведены на Рисунке 3.1 и в Таблица 3.1. Приложения.

Нанопорошок образует крупные, до нескольких мкм, скопления без выраженной формы или оболочки, Рисунок 3.1.1 а. Для пучка ПЭМ частично прозрачны только края скоплений, Рисунок 3.1.1 б, таким образом, высота профиля скоплений достигает сотен нм. Скопления составляют округлые и дисковидные частицы, размерами от нескольких нм до 10 нм. Изменений в образце под действием электронного пучка обычной интенсивности не наблюдалось.

Расшифровка ЭГ образца осложнялась их малой интенсивностью, обусловленной малой прозрачностью образца. Также, кольцевые рефлексы ЭГ сильно уширены. Были рассмотрены кубическая (JCPDS 42-1411), гексагональная (JCPDS 41-1049) и орторомбическая (JCPDS 43-0985) фазы. По результатам расшифровки ЭГ, Рисунок 3.1.2, Таблица 3.2 Приложения, с учетом взаимного расположения рефлексов и их интенсивности, сделан вывод, что в образце преобладает фаза кубического CdS.

Прямые измерения на ВРЭМ-снимках, Рисунок 3.1.3, в сравнении с параметрами модельных ячеек кубической, гексагональной и орторомбической фаз, построенных в CaRIne, Таблица 3.3 Приложения, также позволяют с наибольшей вероятностью предполагать наличие кубической фазы сульфида кадмия.

Наночастицы на ВРЭМ-снимках образца CdS малодефектны. Выявляемые в ряде случаев дефекты решетки имеют вид «ступеней» шириной и высотой в несколько атомов, Рисунок 3.1.4. В пользу ступенчатой природы дефектов говорит тот факт, что боковые грани «ступеней» менее сфокусированы, чем верхние.

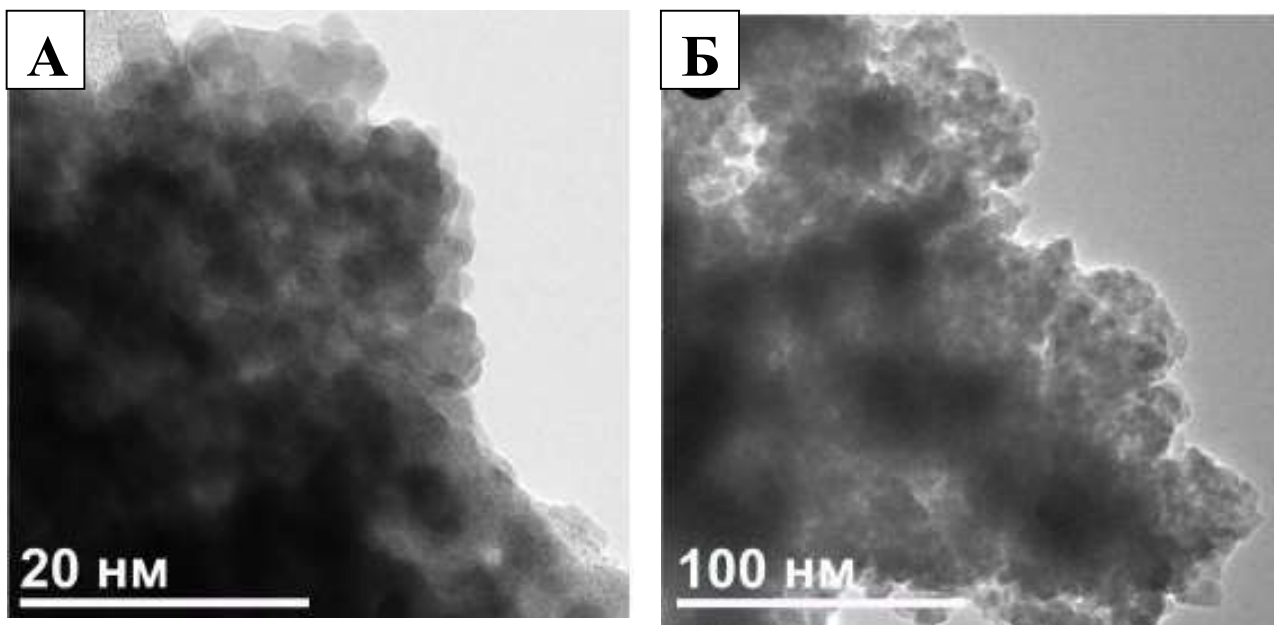


Рисунок 3.1.1. ПЭМ-снимки скоплений наночастиц образца CdS при различных увеличениях. При увеличениях от $\times 100$ тыс. (а) различимы отдельные составляющие скопления частицы.

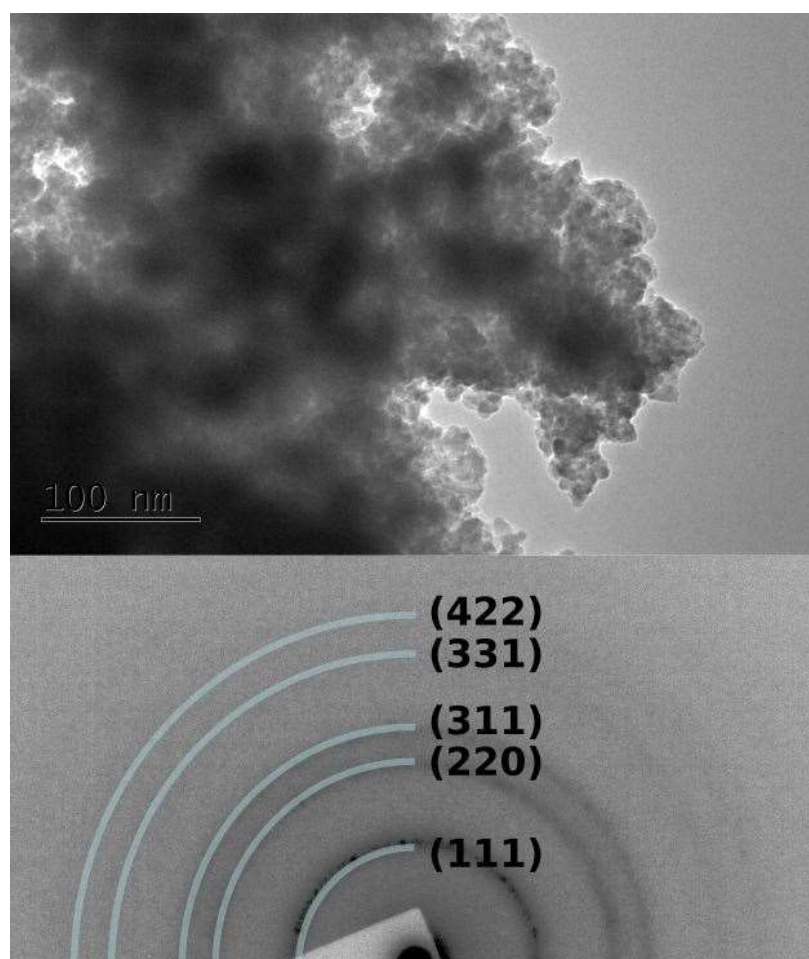


Рисунок 3.1.2. Сверху – область съемки ЭГ выбранной области образца CdS; внизу – кольцевая ЭГ с выделенными серыми дугами проиндицированными кольцевыми рефlekсами, соответствующими фазе кубического сульфид кадмия (JCPDS 42-1411).

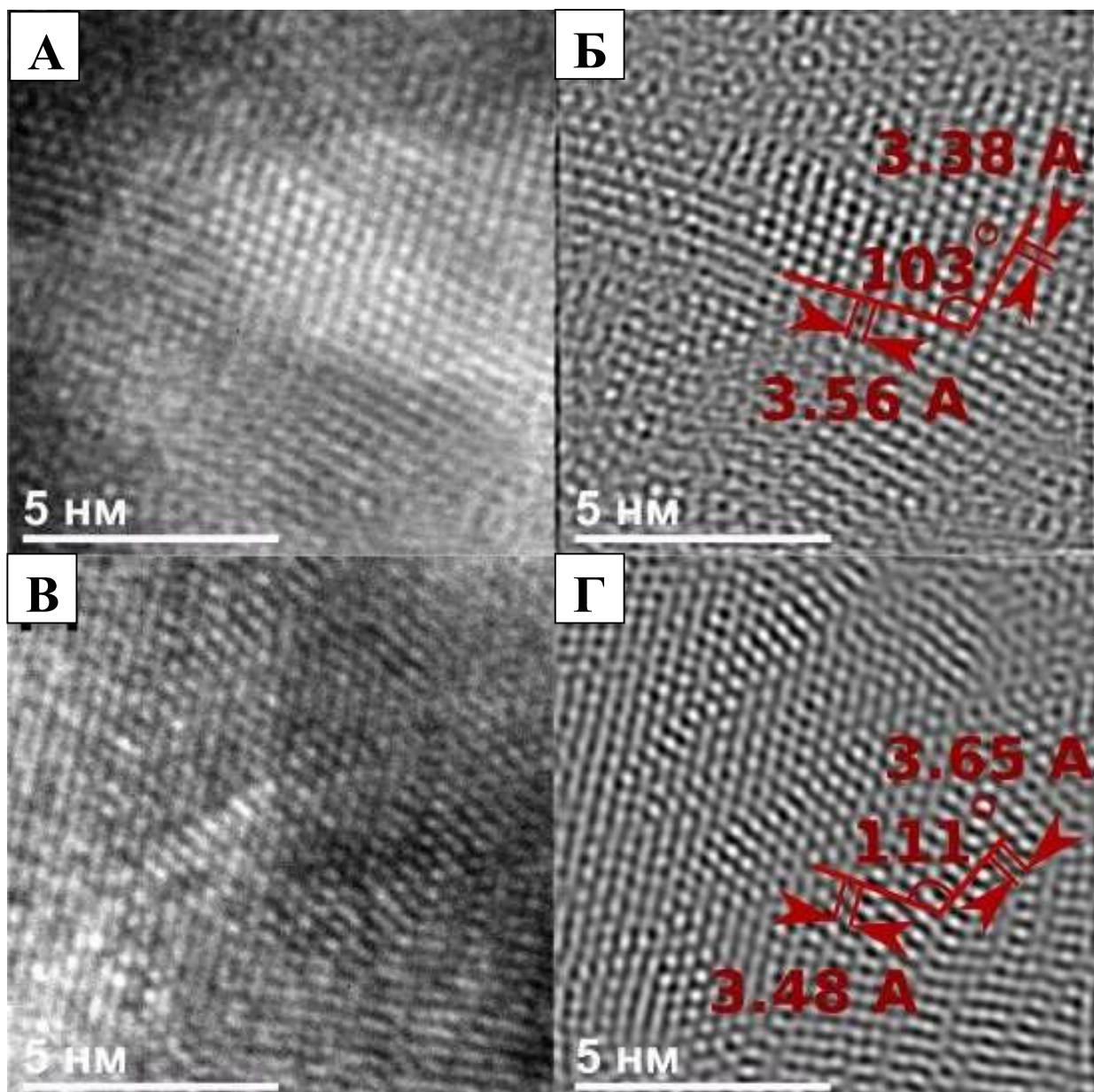


Рисунок 3.1.3. а, в — ВРЭМ-снимки частиц образца CdS, с различной кристаллической структурой; б, г — соответствующие фурье-фильтрованные изображения, с измерениями межплоскостных расстояний и углов. Для частицы на Рисунке 3.1.3 а можно предполагать наличие кубической фазы, для частицы на Рисунке 3.1.3 в — кубической или гексагональной.

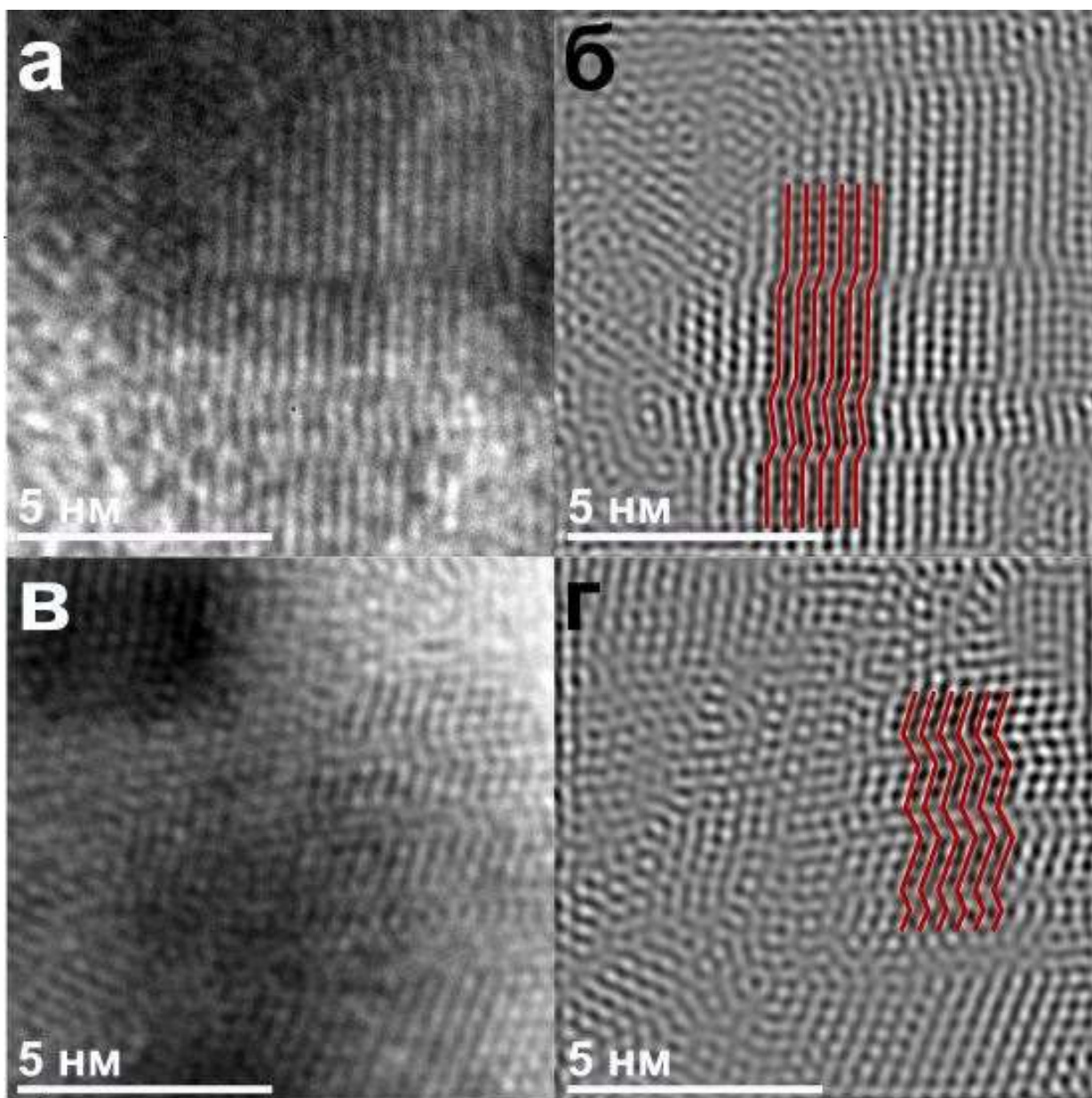


Рисунок 3.1.4. а, в — ВРЭМ-снимки частиц образца CdS, с различной кристаллической структурой; б, г — соответствующие фурье-фильтрованные изображения. Красными линиями обозначены ступенчатые кристаллической решетки в наночастицах.

3.2. Исследование образцов сульфида свинца PbS

Нанопорошки сульфида свинца были получены методом химической конденсации в виде водного коллоидного раствора. В качестве исходных компонентов при синтезе PbS-205 использованы водные растворы ацетата свинца и сульфида натрия. Для стабилизации наночастиц в растворе использовали трехзамещенный цитрат натрия. Концентрация наночастиц в растворе для первого образца, PbS-1, составила 0,24 г/л, для второго, PbS-2 – 2,4 г/л.

Образец нанопорошка сульфида свинца PbS-1 был получен нанесением коллоидного раствора на стандартную сетку для ПЭМ-исследований, покрытую перфорированным слоем аморфного углерода. Использование перфорированного слоя-подложки позволяет в ряде случаев (съемка частиц на краю отверстий) уменьшить фон аморфного углерода, однако требует предварительной стабилизации пленки в ячейке образца, установленного в колонну ПЭМ. Это осуществлялось легким отжигом пленки электронным пучком при движении вдоль края ячейки.

Раствор осаждался на пленку в виде коллоидных агломератов размером порядка 100-200 нм, Рисунок 3.2.1. Съемка проводилась при пониженной интенсивности пучка, т. к. агломераты сравнительно легко испарялись.

Съемка и расшифровка ЭГ выбранной области от агломератов подтвердила наличие фазы кубического PbS (JCPDS 05-0592) (так же была рассмотрена фаза тетрагонального PbS₂, JCPDS 20-0596), Рисунок 3.2.2, Таблица 3.5 Приложения. ЭГ имеют вид слабых точечно-кольцевых с малым числом рефлексов, сливающихся с аморфным фоном. Это связано как с малым количеством вещества в выбранной области, так и с вынужденно малой интенсивностью пучка: малые скопления наночастиц легко испарялись под пучком ПЭМ.

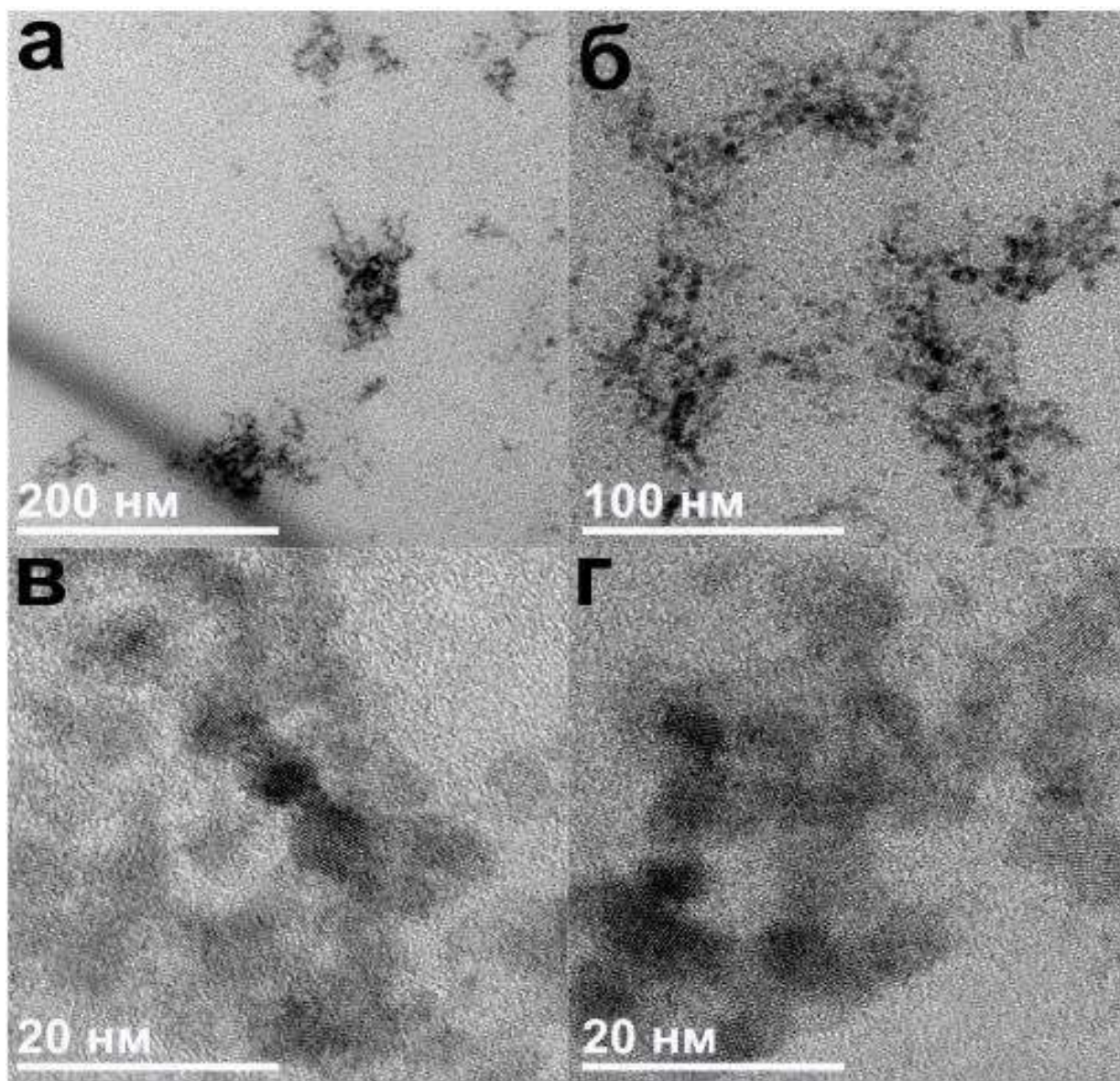


Рисунок 3.2.1. а-б — агломераты частиц порошка PbS-1 на углеродной пленке-подложке при увеличениях ПЭМ $\times 25$ - $\times 50$ к; в-г — агломераты частиц при увеличении $\times 300$ к, различимы отдельные контрастные частицы размером до 10 нм с видимой кристаллической структурой.

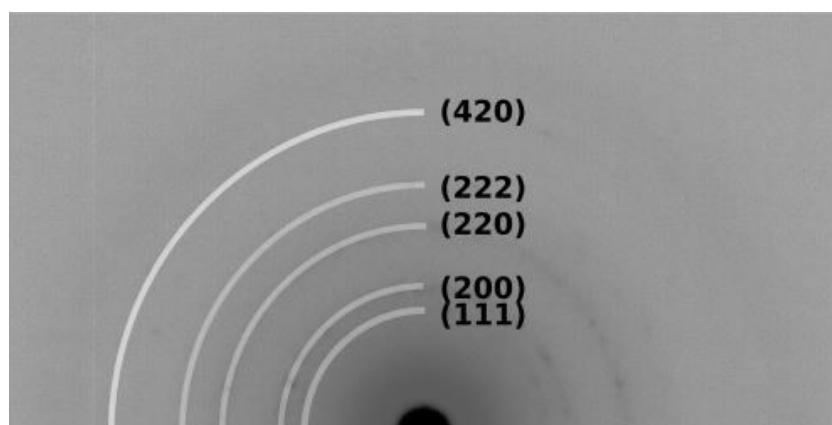


Рисунок 3.2.2. ЭГ области образца PbS-1, с выделенными дугами проиндицированными кольцевыми рефлексами, соответствующими фазе кубического PbS (JCPDS 05-0592).

Размер частиц нанопорошка в агломератах достигает 10 нм, Рисунок 3.2.1, Рисунок 3.2.2 Приложения. На наиболее качественных ВРЭМ-снимках были проведены прямые измерения межплоскостных расстояний и углов для определения кристаллографических фаз частиц и их ориентировок на подложке. Решетка выбранных частиц имеет мало искажений. По результатам сравнения с модельными ячейками, большинство рассмотренных частиц могут быть отнесены к той или иной фазе с довольно большой погрешностью, см. Таблицу 3.4 Приложения, однако фаза тетрагонального PbS₂ (JCPDS 20-0596) определяется более уверенно.

Образец для ПЭМ-исследований нанопорошка PbS - 2 был приготовлен аналогично PbS - 1. Данные ЭДС приведены на Рисунке 3.3 и в Таблице 3.7 Приложения. Частицы нанопорошка формируют на пленке-подложке заметно более крупные коллоидные агломераты, Рисунок 3.4 а, б Приложения, размером до порядка мкм. Аналогично образцу PbS– 1, были проведены съемки и расшифровки ЭГ выбранной области, Рисунок 3.5, 3.6, Таблица 3.8, 3.9 Приложения, показавшие преобладание фазы кубического PbS (JCPDS 05-0592). Были проведены ВРЭМ-съемки частиц и прямые измерения параметров решетки, с дальнейшим сопоставлением модельным кристаллическим ячейкам, Рисунки 3.7, 3.8, Таблицы 3.10, 3.11 Приложения, показавшие присутствие как кубической фазы, так и фазы тетрагонального PbS₂ (JCPDS 20-0596). Частицы образца малодефектны, но в отдельных из них отмечены дефекты типа интерфейс, Рисунок 3.2.4.

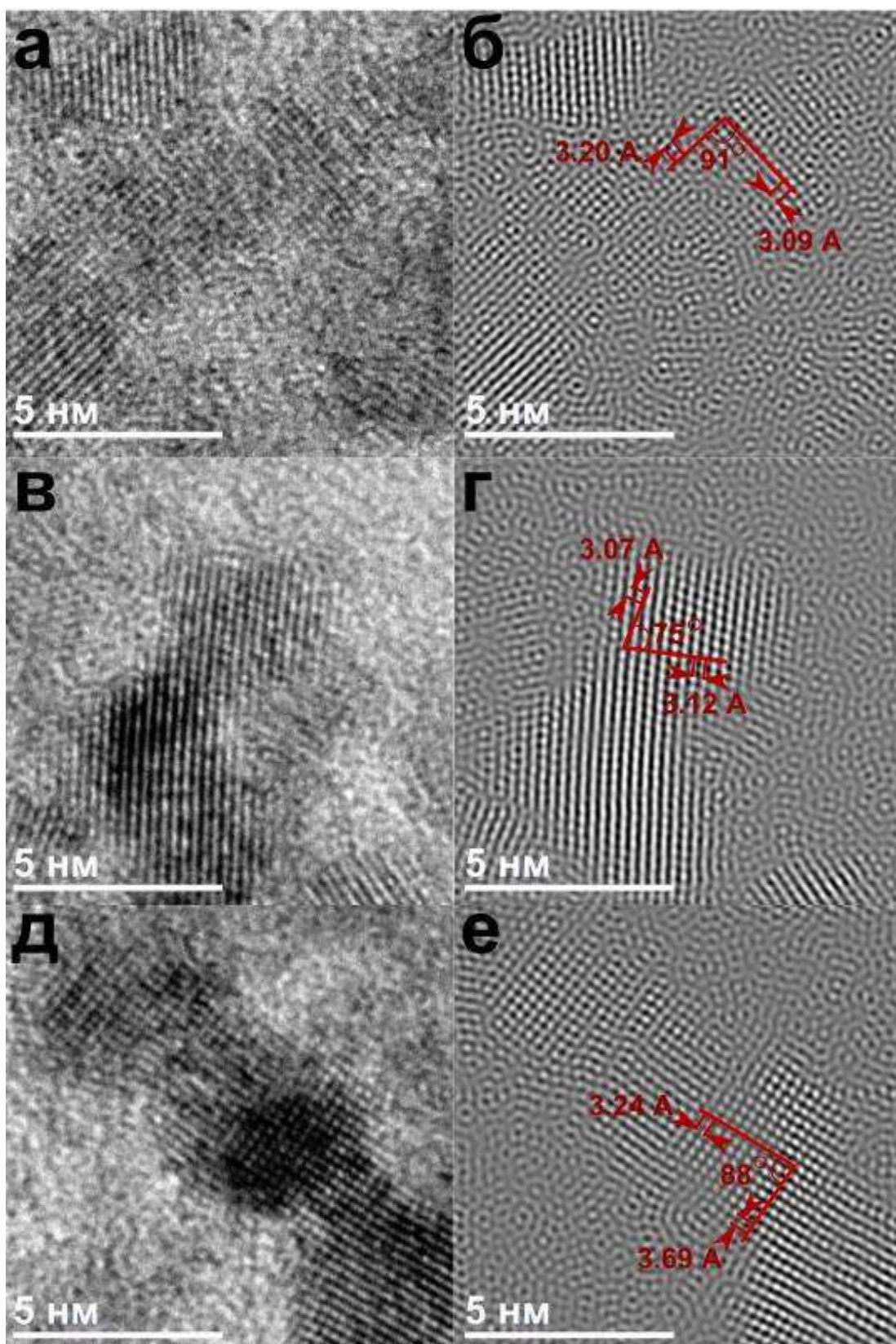


Рисунок 3.2.3. а, в, д — ВРЭМ-снимки частиц образца PbS-1, с различной кристаллической структурой; б, г, е — соответствующие фурье-фильтрованные изображения, с приведенными результатами измерениями межплоскостных расстояний и углов на однородных контрастных участках изображений. Для измерений на Рисунке 3.2.3 а-б, в-г, д-е можно предполагать наличие тетрагональной фазы PbS2 (JCPDS 20-0596).

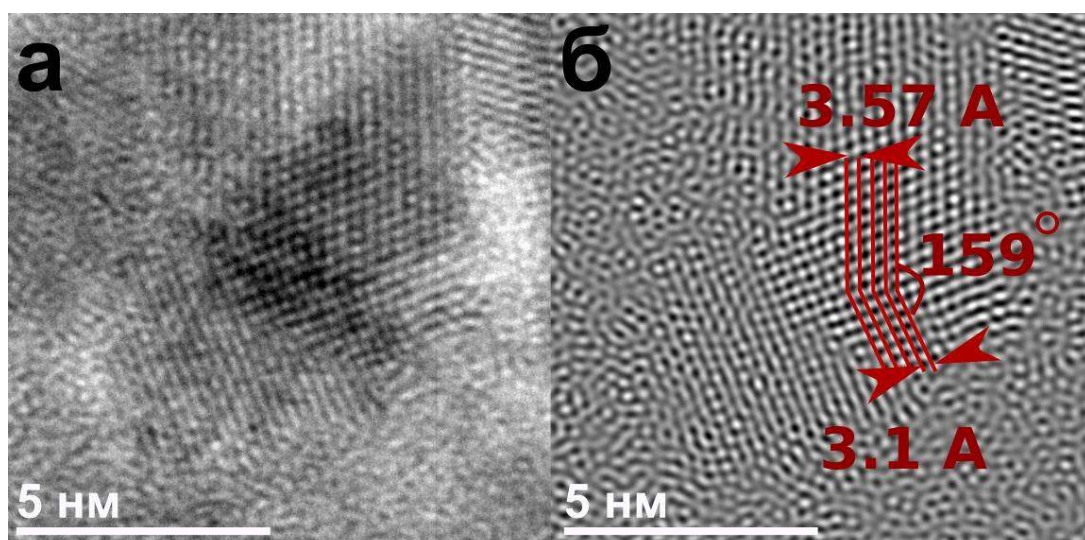


Рисунок 3.2.4. а - ВРЭМ-снимок частицы образца PbS-2, содержащей дефект типа интерфейс; б — соответствующие фурье-фильтрованные изображения, с приведенным результатом измерений межплоскостных расстояний в двух частях дефектной частицы и угла между ними.

3.3. Исследование образцов ZnS

Нанопорошок сульфида цинка ZnS получен химическим осаждением из водных растворов хлорида цинка, аммиака и тиацетамида путем взаимодействия комплексных катионов цинка $Zn(NH_3)_n^{2+}$ с тиацетамидом. Образец нанопорошка ZnS для ПЭМ-исследования был получен нанесением на покрытую углеродом предметную сетку, аналогичную использованной для образцов PbS, капли суспензии, полученной в ультразвуковой ванне, с последующим высушиванием. Результаты ЭДС образца приведены на Рисунке 3.9 и в Таблице 3.12 Приложения.

Нанопорошок сульфида цинка формирует на подложке скопления агломератов размерами до микрометров, Рисунок 3.3.1 а, б. Агломераты рыхлые, комковидные, размерами десятки-сотни нанометров, Рисунок 3.3.1 в, г. Размеры наночастиц в составе агломератов достигают 20 нм, Рисунок 3.3.1 б, Рисунок 3.3.2. При штатных режимах съемки образец стабилен под пучком.

ЭГ выбранной области, полученные от агломератов, имеют вид кольцевых, с однородными, заметно уширенными кольцами, Рисунок 3.3.2. По результатам расшифровки ЭГ, Таблица 3.13 Приложения, установлено наличие в образце фазы вюрцита (JCPDS 36-1450). Однако, один из рефлексов на ЭГ, относящийся к наибольшим межплоскостным расстояниям, может быть сопоставлен плоскости сфалерита (200) (JCPDS 05-0566).

Для ряда наиболее качественных снимков частиц были проведены прямые измерения межплоскостных расстояний и углов для определения их фазы и ориентировки, Рисунок 3.3.3. Как правило, кристаллическая решетка в этом образце ZnS сильно искажена и насыщена точечными и линейными дефектами, что во многих случаях может приводить к ошибкам в определении фазы. Так же, значительные колебания d_{hkl} могут приводить к заметному уширению рефлексов на ЭГ, особенно для малых d , что и наблюдается на снимках. Результаты измерений в сопоставлении с параметрами модельных ячеек вюрцита и сфалерита приведены в Таблица 3.14 Приложения.

Наиболее часто встречающиеся дефекты приведены на Рисунке 3.10 и Рисунке 3.11 Приложения. На Рисунке 3.10 а-б красными линиями отмечены сильные искривления атомных рядов. На Рисунке 3.10 в-г выделены дислокация (в верхней части) и радиальное искривление решетки (в нижней части). Также, красными стрелками выделены точечные дефекты. На Рисунке 3.11 красными линиями выделено радиальное искривление решетки вокруг оси, перпендикулярной плоскости образца.

Ещё одним распространенным дефектом в образце является дефект типа интерфейса, Рисунок 3.3.4. Две области кристалла с различными d смыкаются под тупым углом в плоскости

образца. Для измерений на Рисунке 3.3.4 в-г можно предполагать интерфейс между вюрцитной и сфалеритной фазами.

Во многих областях образца отсутствует дальний кристаллический порядок, Рисунок 3.12. Приложения. Наблюдается только ближний порядок в кластерах размерами до нескольких нм, содержащих до нескольких десятков атомов в плоскости. Такие области являются переходными к аморфной фазе.

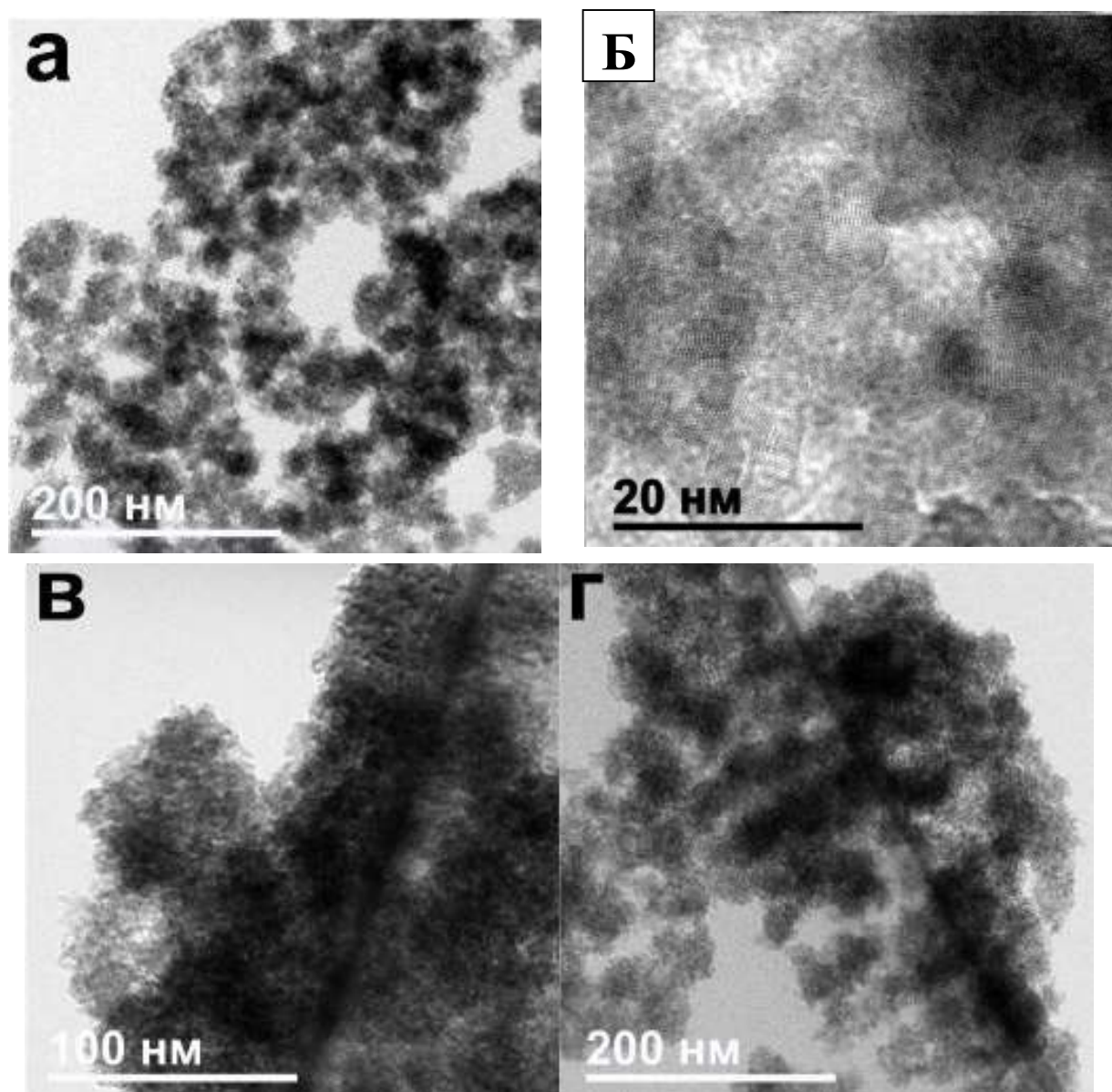


Рисунок 3.3.1. ПЭМ-снимки агломератов частиц ZnS на поверхности углеродной пленки-подложки при различных увеличениях. На Рисунке 3.3.1 б различимы отдельные частицы в агломерате, размером несколько нм, и кристаллическая решетка в некоторых из них.

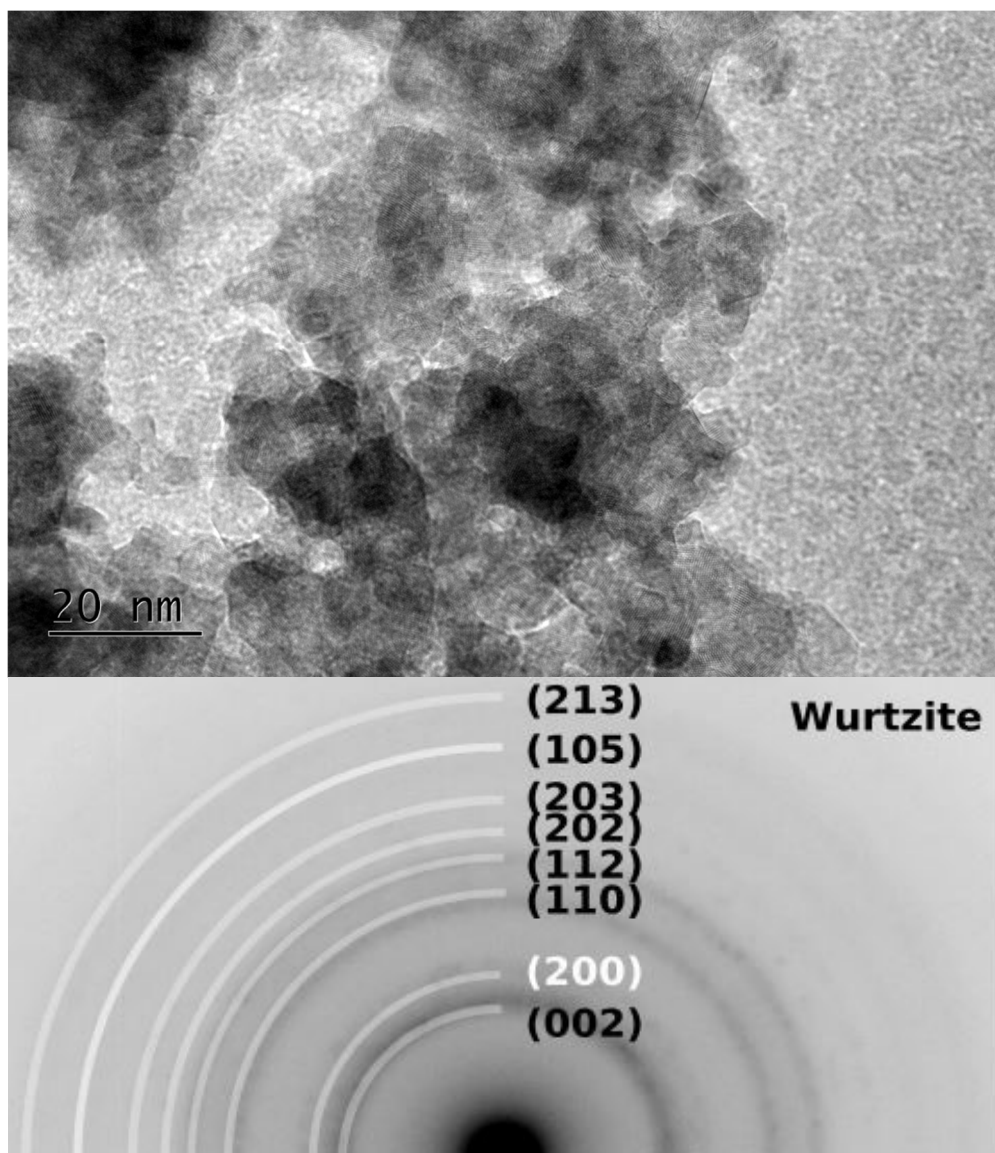


Рисунок 3.3.2. а — ПЭМ-снимок области съемки ЭГ в образце ZnS; б — ЭГ области на Рисунке 3.3.2 а, с выделенными дугами проиндексированными кольцевыми рефлексами, соответствующими фазе гексагонального ZnS (вюрцит JCPDS 36-1450, черные индексы), белым цветом обозначен индекс рефлекса, для которого возможно отнесение к фазе кубического ZnS (сфалерит JCPDS 05-0566).

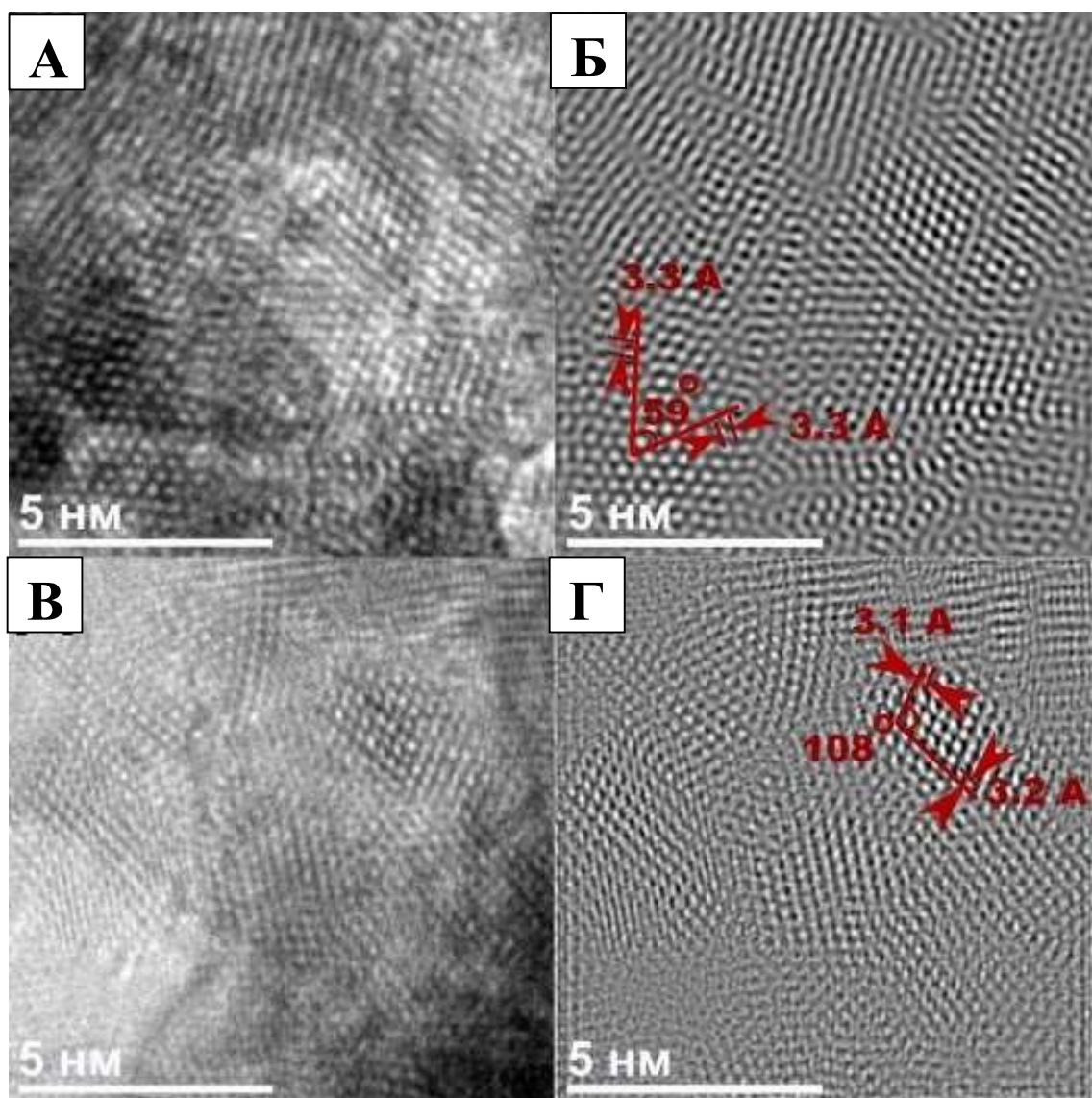


Рисунок 3.3.3. а, в — ВРЭМ-снимки частиц образца ZnS, с различной кристаллической структурой; б, г — соответствующие фурье-фильтрованные изображения, с приведенными результатами измерениями межплоскостных расстояний и углов на однородных контрастных участках изображений. Для измерений на Рисунке 3.3.3 б можно утверждать наличие фазы вюрцита, для Рисунка 3.3.3 г — фазы сфалерита (Таблица 3.14 Приложения).

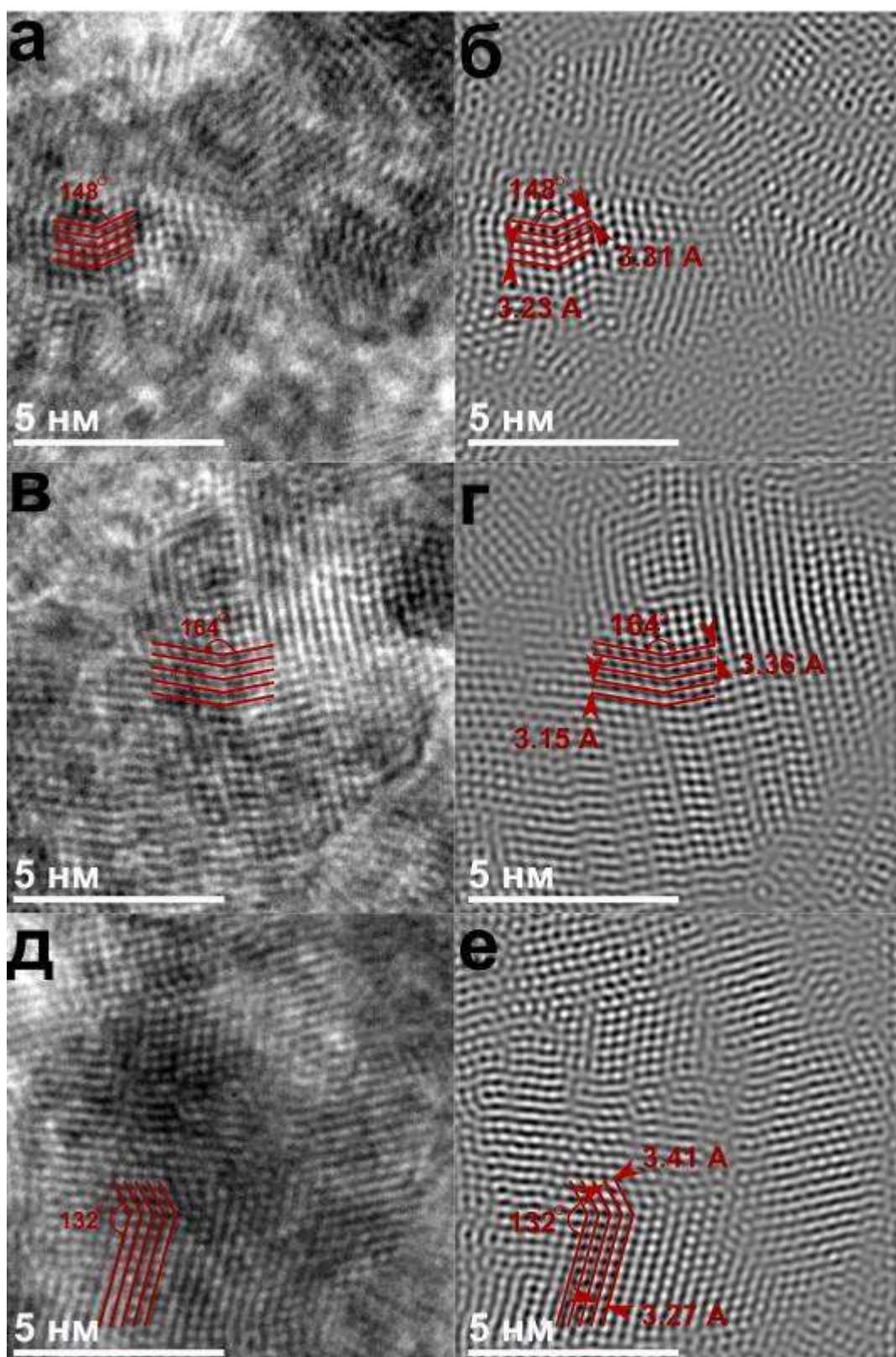


Рисунок 3.3.4. а, в, д — ВРЭМ-снимки частиц образца ZnS, содержащих дефект типа интерфейс; б, г, е — соответствующие фурье-фильтрованные изображения, с приведенными результатами измерениями межплоскостных расстояний в двух частях дефектной частицы и углов между ними. Исходя из сравнения межплоскостных расстояний на Рисунке 3.3.4 в-г, можно предполагать наличие интерфейса между вюрцитной и сфалеритной фазой в данной частице.

3.4. Исследование образцов ZnS-Sc

Порошок сульфида цинка, допированного скандием ZnS-Sc, получен методом химической конденсации из водных растворов сульфата цинка и сульфида натрия в присутствии сульфата скандия. В растворе происходит взаимодействие катионов цинка $4n^{2+}$ и сульфид-анионов S^{2-} , при котором одновременно происходит допирование наночастиц ZnS катионами скандия Sc^{3+} . Образец для ПЭМ-исследования был приготовлен аналогично образцу чистого ZnS.

На подложку перфорированного аморфного углерода материал осаждается в основном в виде отдельных агломератов преимущественно округлой формы, размеров в пределах 100 нм, иногда образующих скопления из нескольких единиц, Рисунок 3.4.1 а. Размер частиц в агломератах – в пределах 5-20 нм, Рисунок 3.4.1 б. На снимках с большим увеличением видно, что многие агломераты имеют образованную наночастицами оболочку, Рисунок 3.4.1 г. При съемке в режиме темного поля хорошо различимы отдельные частицы, составляющие такую оболочку, Рисунок 3.13 Приложения.

Встречаются так же крупные, до нескольких мкм, агломераты, покрытые однородной внешней оболочкой и не прозрачные для электронного пучка ПЭМ, Рисунок 3.4.1, Рисунок 3.14 Приложения. В то время как малые агломераты полностью стабильны под электронным пучком в ходе обычной съемки, оболочка таких крупных агломератов истончается при экспонировании, в результате на краях агломерата становится видна его внутренняя структура, ср. Рисунок 3.14 а и Рисунок 3.14 б Приложения. При съемке в режиме темного поля с захватом гало внешняя оболочка имеет однородный контраст, что указывает на ее аморфный характер, Рисунок 3.4.2 д. Дополнительно была проведена съемка в режимах СЭМ, Рисунок 3.4.2, проходящих, вторичных и обратнорассеянных электронов агломерата на Рисунке 3.14 Приложения. Несмотря на предшествовавшее истончение, в режимах вторичных и отраженных электронов оболочка дает достаточно сильный сигнал, скрывающий внутреннюю структуру такого агломерата.

Съемка и расшифровка ЭГ от агломератов, Рисунок 3.4.3, Таблица 3.15 Приложения, указывают на преобладание фазы вюрцита в образце (на Рисунке 3.4.3 имеется рефлекс (200), относимый к фазе сфалерита). ЭГ имеют точечно-кольцевой характер. Рефлексы 2 и 4 могут быть так же отнесены к фазе кубического сульфида кадмия, однако, малая концентрация кадмия не позволяет присвоить рефлексы этой фазе. Характерных рефлексов других сульфидов (Cd_2S_3 , Cd_3S_4) не выявляется. Прямые измерения d_{hkl} и углов между плоскостями на отобранных ВРЭМ-снимках указывают в основном на фазу вюрцита, присутствие сфалерита определяется лишь с большой погрешностью, Рисунок 3.16, Таблица 3.16 Приложения.

В сравнении с образцом ZnS, кристаллическая структура наночастиц образца ZnS-Sc менее дефектна. Однако, в них так же нередки дислокации и радиальные искривления, Рисунок 3.17, Рисунок 3.18 Приложения.

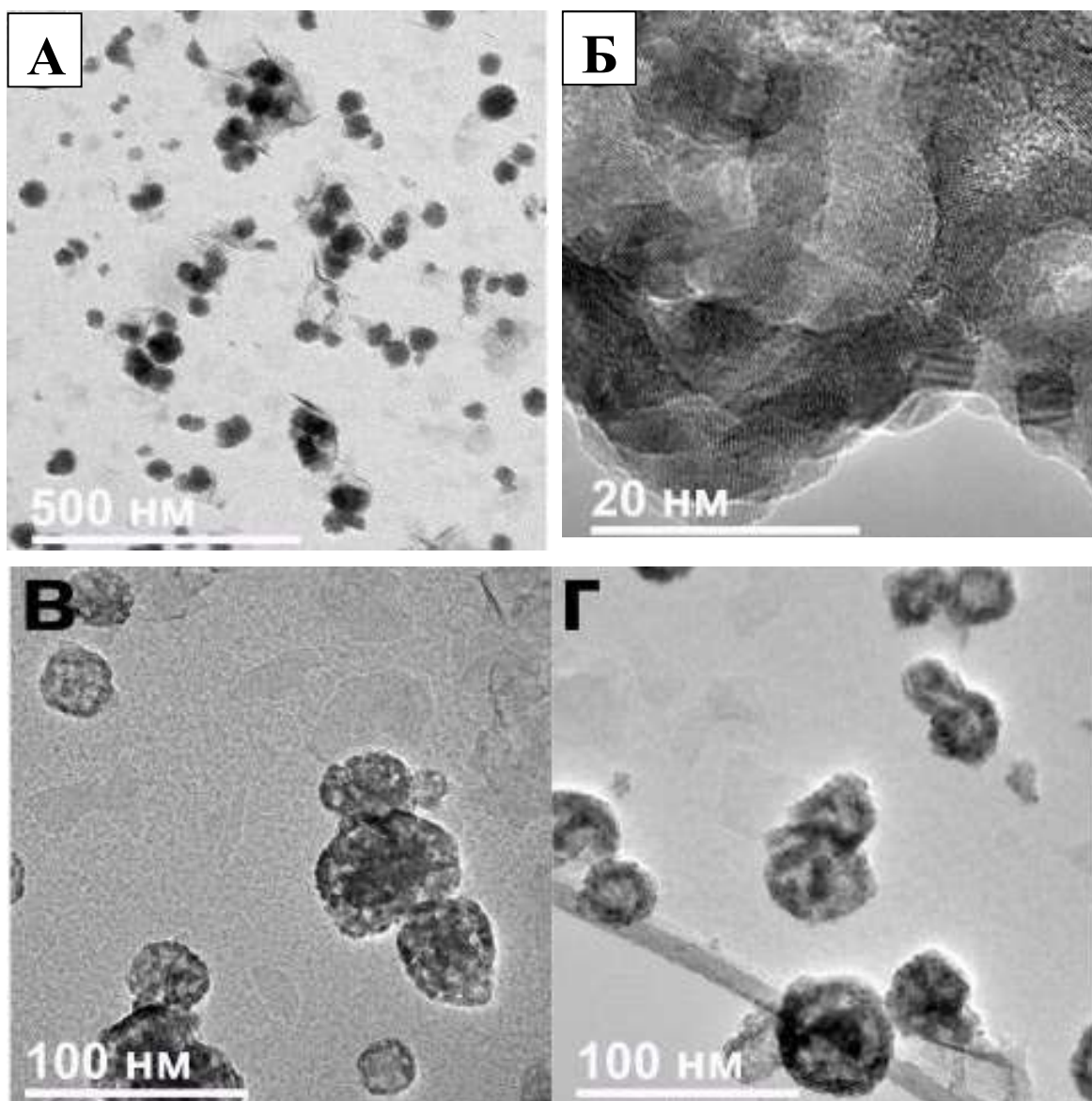


Рисунок 3.4.1. ПЭМ-снимки агломератов частиц ZnS-Sc и их скоплений на поверхности углеродной пленки-подложки при различных увеличениях. На Рисунке 3.4.1 г различима внутренняя структура в агломерате.

Хотя оболочка истончилась и стала частично прозрачна для проходящего электронного пучка, в режимах вторичных и обратнорассеянных электронов внутренняя структура агломерата под ней не различима

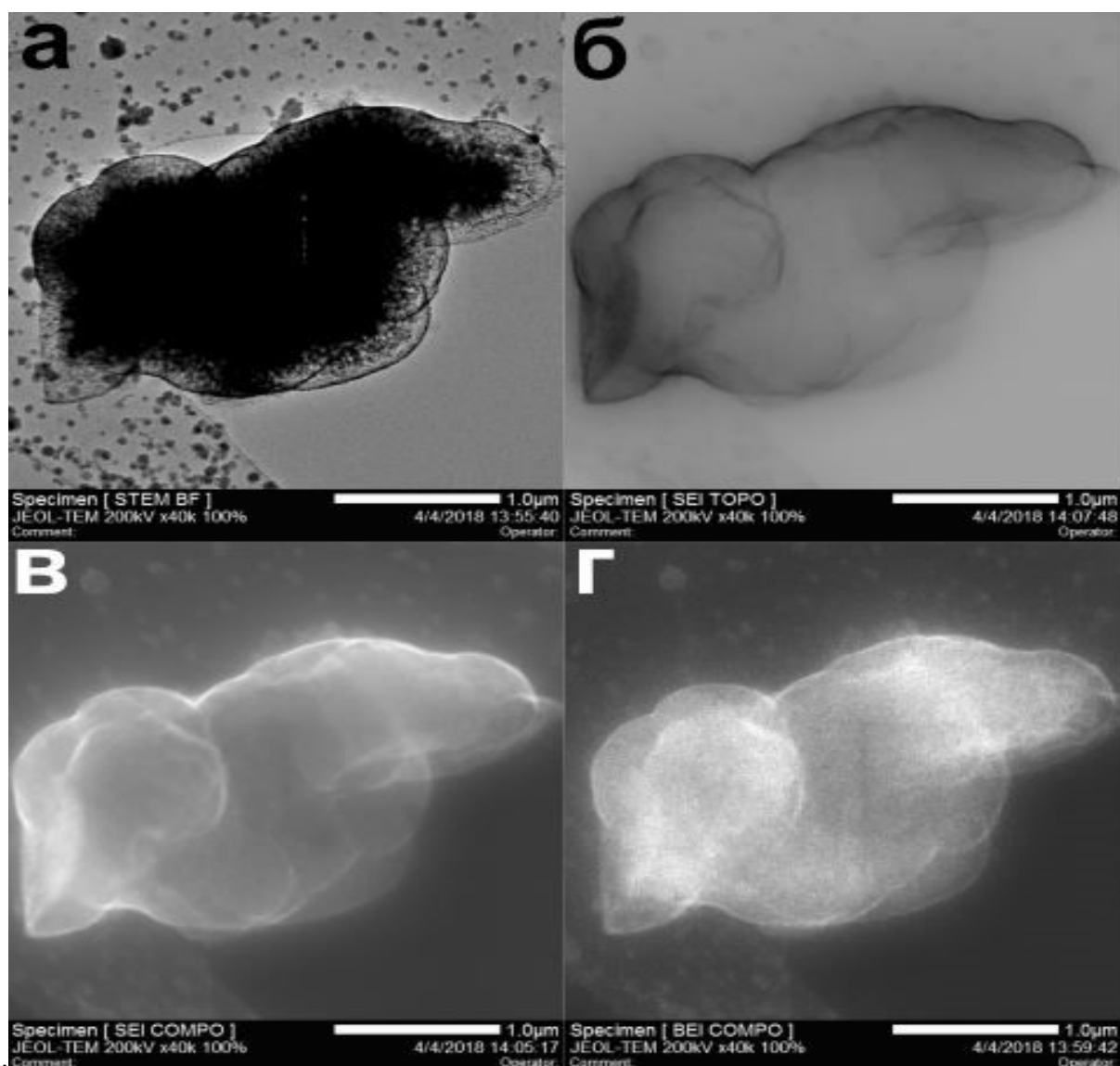


Рисунок 3.4.2. Снимки агломерата в оболочке в различных режимах СЭМ: а — в просвечивающем режиме; б — топографическом режиме во вторичных электронах; в — композитном режиме во вторичных электронах; г — композитном режиме в обратноотраженных электронах.

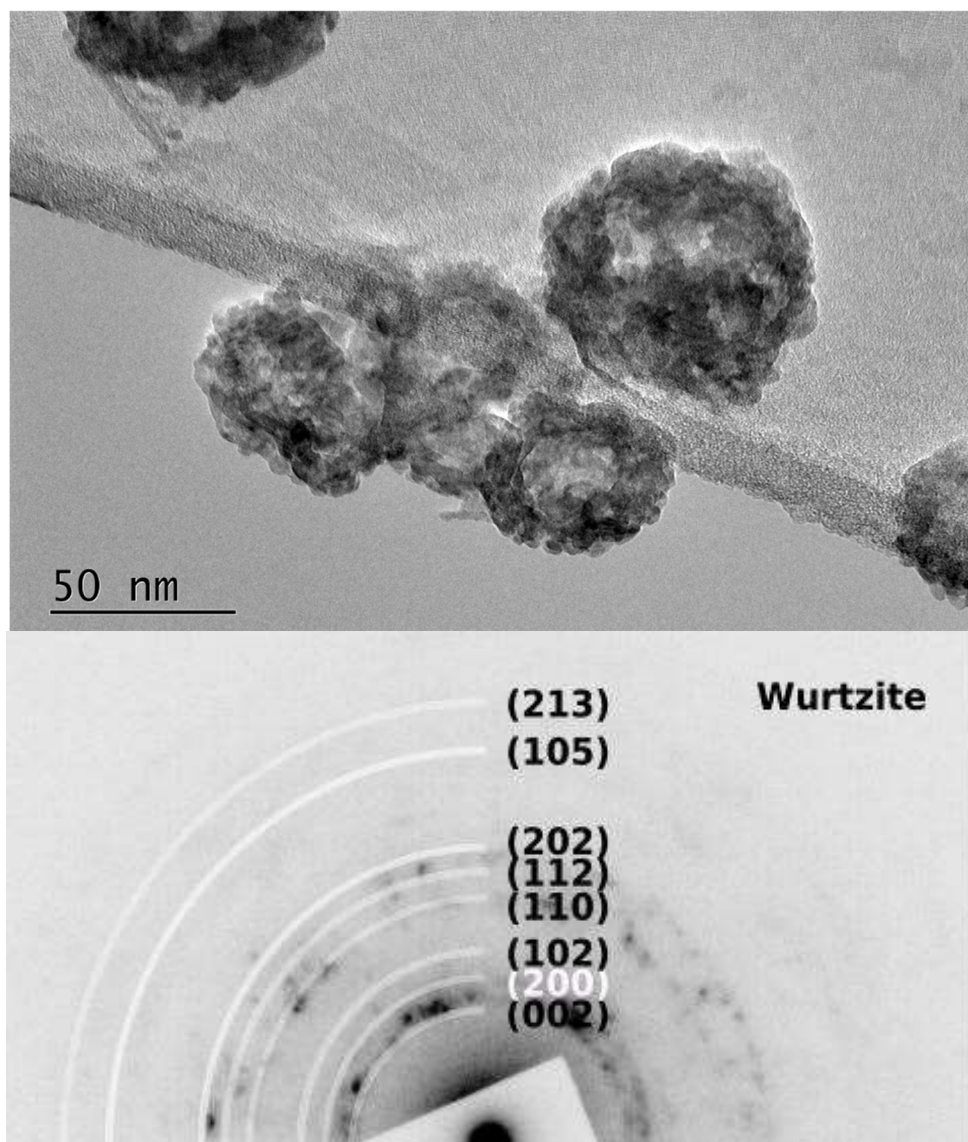


Рисунок 3.4.3. Сверху — ПЭМ-снимок области съемки ЭГ в образце ZnS-Sc; снизу — ЭГ соответствующей области, с выделенными дугами проиндексированными кольцевыми рефлексами, соответствующими фазе гексагонального ZnS (вюрцит, черные индексы), белым цветом обозначен индекс рефлекса, для которого возможно отнесение к фазе кубического ZnS (сфалерит JCPDS 05-0566).

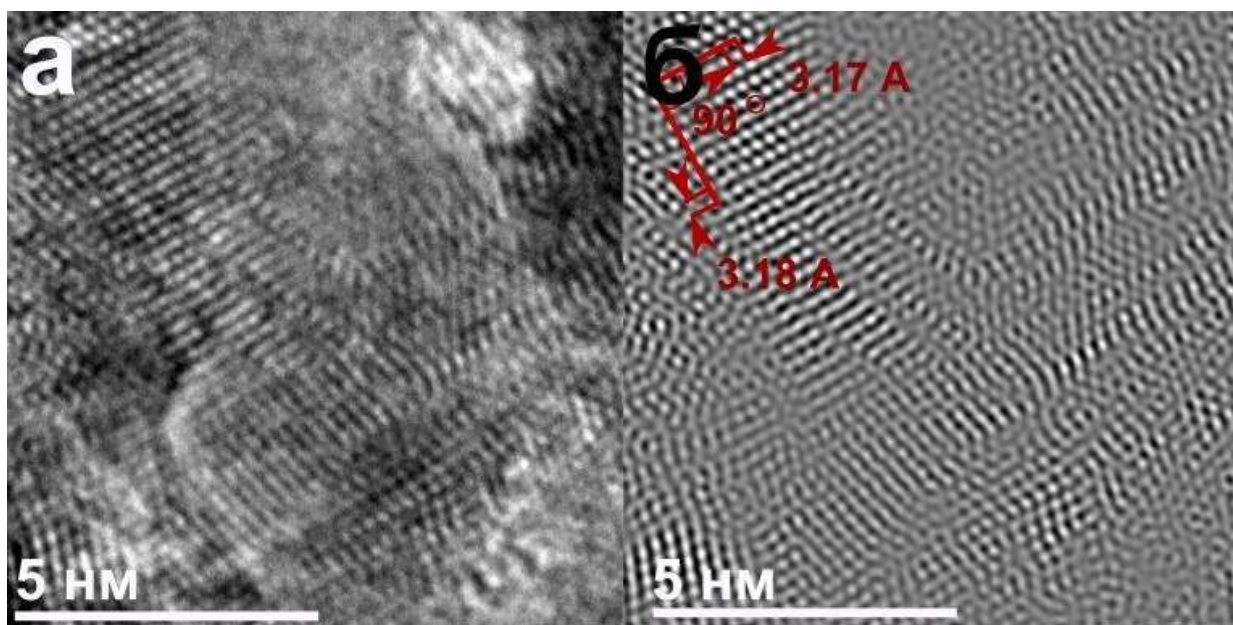


Рисунок 3.4.4. а — ВРЭМ-снимок частиц образца ZnS-Sc, с различной кристаллической структурой; б — соответствующее фурье-фильтрованное изображение, с приведенными результатами измерениями межплоскостных расстояний и углов. Для данных измерений можно утверждать наличие фазы вюрцита.

3.7. Обсуждение

Образец нанопорошка сульфида кадмия представлен крупными, до нескольких мкм, скоплениями частиц. Большая часть площади скоплений непрозрачна для пучка ПЭМ, что затрудняет анализ фазового состава, морфологии и структуры частиц. Скопления стабильны под электронным пучком. По совокупности данных расшифровки ЭГ и прямых измерений на ВРЭМ-снимках можно сделать вывод о преобладании в образце кубической фазы CdS (JCPDS 42-1411). Видимые на ВРЭМ-снимках частицы редко имеют дефекты кристаллической решетки. Встречающийся тип дефектов – искривление атомных рядов.

Образец PbS-1 представлен крупными неупорядоченными разряженными коллоидными скоплениями размером до сотен нм. Составляющие скопления частицы имеют размены в пределах 10 нм. Скопления и частицы легко испаряются под электронным пучком обычной интенсивности. По данным расшифровки ЭГ, в образце преобладает фаза кубического PbS (JCPDS 05-0592). При анализе ВРЭМ-снимков выявляется так же тетрагональная фаза PbS₂ (JCPDS 20-0596), однако, обе фазы по сопоставлению с модельными ячейками определяются с довольно большой погрешностью. Наночастицы малодефектны, в некоторых случаях на ВРЭМ-снимках отмечаются дефекты типа смещения рядов кристаллической решетки.

Образец PbS-2 представлен крупными неупорядоченными коллоидными скоплениями частиц диаметром несколько нм. Скопления и составляющие их частицы невосприимчивы к воздействию электронного пучка обычной интенсивности. По данным расшифровки ЭГ, в образце преобладает фаза кубического PbS (JCPDS 05-0592). При анализе ВРЭМ-снимков выявляется так же тетрагональная фаза PbS₂ (JCPDS 20-0596). Наночастицы малодефектны, но в ряде случаев на ВРЭМ-снимках видны дефекты типа интерфейс.

Образец ZnS представлен рыхлыми агломератами размерами десятки нм, образующими скопления размерами до сотен нм. Входящие в состав агломератов частицы неправильной формы, размерами от единиц до свыше 10 нм. Агломераты и частицы стабильны под электронным пучком обычной интенсивности. Согласно результатам расшифровки ЭГ, в образце преобладает гексагональная фаза вюрцита, так же возможно присутствие кубического сфалерита. Сопоставление ВРЭМ-снимков с параметрами модельных ячеек так же указывает на присутствие как вюрцитной, так и сфалеритной фаз.

Структура наночастиц образца содержит высокую концентрацию дефектов: дислокации, искривления рядов решетки, интерфейсы, точечные дефекты. В некоторых случаях концентрация дефектов столь высока, что можно говорить о структуре, переходной между аморфной и кристаллической.

Образец ZnS-Sc представлен округлыми агломератами размерами десятки нанометров, одиночными, либо образующими скопления из нескольких субъединиц. Большинство агломератов представляют собой собранную из наночастиц полую сферообразную оболочку. Входящие в состав агломератов частицы неправильной формы, имеют размеры порядка 10-20 нм.

Также встречаются отдельные крупные агломераты, размерами до нескольких мкм, покрытые исходно непрозрачной аморфной оболочкой. Под действием электронного пучка оболочка истончается и становится частично прозрачной, но все ещё заметной на снимках в режимах сканирования. В остальных случаях объекты в образце стабильны под электронным пучком обычной интенсивности. Согласно результатам расшифровки ЭГ и измерений на ВРЭМ-снимках, в образце преобладает фаза гексагонального вюрцита; по сравнению с образцом чистого ZnS, присутствие сфалеритной фазы менее очевидно.

Структура наночастиц образца высокодефектна, однако, концентрация дефектов ниже, чем в образце ZnS. Дефекты представлены, в основном, дислокациями и искривлениями атомных рядов.

3.8. Основные выводы главы

В результате синтеза сульфидных нанопорошков методом осаждения из растворов прекурсоров формировались наночастицы размером единицы-десятки нанометров, формирующие агломераты и скопления агломератов разнообразной, преимущественно, сферической, морфологии. С точки зрения ПЭМ, общими признаками этих наночастиц выступают дефектность кристаллической структуры и соседство различных кристаллических фаз, нередко в рамках одной частицы. Наиболее часто встречающиеся дефекты, наблюдаемые в режиме ВРЭМ – интерфейсы, дислокации, атомные «ступеньки». Причинами возникновения этих дефектов могут быть условия термодинамической стабильности кластера из нескольких тысяч атомов, коим является наночастица, значительная доля которых располагается на поверхности. Также, причиной может являться достижение стехиометрического равновесия в рамках объединения различных кристаллических фаз в частице. Наибольшая степень дефектности, вплоть до аморфизации, присуща частицам сульфида цинка, наименьшая – частицам сульфида свинца.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫНУЖДЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И АМОРФИЗАЦИИ В ТОНКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В данном разделе приведены результаты экспериментов по воздействию электронного пучка микроскопа и термического воздействия на образцы нанопленок, описанных в Главе 2, а так же на образцы Sb_2Te и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Применялись различные методы фокусировки пучка, результаты воздействия фиксировались в реальном времени. Рассмотрены особенности вынужденной кристаллизации/аморфизации образцов в сравнении со спонтанной.

4.1. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки висмута

Ряд образцов пленок висмута был подвергнут экспонированию электронным пучком в низковольтном сканирующе-просвечивающем микроскопе Delong LVEM-5, оснащенный полевым автоэмиссионным катодом, поскольку попытки рекристаллизации пленок висмута на ПЭМ JEOL JEM-2100 результатов не дали. Такой катод обладает повышенной яркостью пучка по сравнению с термополевым из гексаборида лантана, установленном на JEM-2100. Эксперименты провели при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме сканирования на отражение в ряде ячеек предметной сетки. Данный эксперимент проводился Веретенниковым Л. М. Время облучения составляло от нескольких секунд до 10 и более. Дальнейшие исследования производились на JEM-2100. Результатом воздействия стало плавление пленки с частичным испарением и дальнейшей перекристаллизацией висмута. При времени экспонирования 4 с и менее – следы плавления и перекристаллизации не обнаруживались. При экспонировании в течение 5 с – различимы зоны перекристаллизации и плавления с частичным испарением площадью несколько десятков мкм^2 , Рисунок 4.1.1 б, в, д, е. При экспонировании в течение 10 с и более обнажается углеродный подслоя по участку сканирования пучка, Рисунок 4.1.1 и, к. Снимок участка пленки с частью экспонированных ячеек в режиме низкого увеличения ПЭМ приведен на Рисунке 4.1 Приложения.

В результате воздействия пучка и рекристаллизации в пленке сформировались разнообразные структуры. Границы зон отжига могут иметь разнообразный вид, Рисунок 4.1.2. Между областью исходной пленки (I) и областью с малым остаточным содержанием вещества (IV) могут формироваться крупные, до нескольких мкм монокристаллы висмута с округлыми краями (II), Рисунок 4.1.2 а. Возможно непосредственное соседство обедненных веществом областей с неповрежденной пленкой и истончившейся под пучком пленкой (III), имеющей меньший контраст толщины, но так же состоящей из ограненных кристаллитов, как и исходная пленка, Рисунок 4.1.2 б. Также возможно образование каплевидных кристаллов на краю областей тонкой пленки, Рисунок 4.1.2 в. В областях испарения вещества формируются так же крупные

каплевидные частицы висмута, размерами сотни нм, обычно непрозрачные для электронного пучка, некоторые отмечены стрелками на Рисунке 4.1.2.

Граница крупных кристаллов-наплывов и исходной поликристаллической пленки обычно имеет однородный гладкий вид, Рисунок 4.2 а, б Приложения (выделена пунктиром), в отличие от межзеренных границ ограненных кристаллитов исходной пленки. Возможно, однако, формирование отдельных уединенных крупных кристаллов, имеющих мотив огранки, Рисунок 4.2 в. Приложения

В ряде случаев результатом перекристаллизации пленки висмута под пучком становится формирование тонких монокристаллических полей, Рисунок 4.3 Приложения Их площадь может достигать десятков мкм^2 .

Помимо крупных каплевидных частиц, в областях, обедненных веществом после воздействия пучка, наблюдается сеткообразная структура, Рисунок 4.1.3, Рисунки 4.4 и 4.5 Приложения. Ширина линий данной сетки составляет порядка 10-20 нм, размер ячеек и их форма соответствует размерам кристаллов в исходной пленке, сравнение на Рисунок 4.5 Приложения. Из этого следует возможность интерпретации данных структур как остатков вещества кристаллитов исходной пленки, сохраняющихся на подложке после испарения или конденсации в капли основной массы висмута. По результатам сопоставления снимков в с.п. и т.п. с захватом аморфного гало ЭГ установлено, что сеткообразные структуры могут иметь как смешанный аморфно-кристаллический, Рисунок 4.4, так и аморфный, Рисунок 4.5, характер. На Рисунке 4.4 б видно яркое высвечивание кристаллов, входящих в состав структур. На Рисунке 4.5 б видно только слабое высвечивание, характерное для аморфной фазы.

На подложке в окружении сеткообразных структур во множестве наблюдаются уединенные монокристаллы, имеющие размеры до нескольких десятков нм и преимущественно ромбический или гексагональный мотивы огранки, Рисунок 4.1.3 б (некоторые выделены стрелками), Рисунок 4.1.4. Их сходство с аналогичными кристаллами, наблюдавшимися в исходной пленке, предполагает два варианта: сохранение данных кристаллов под действием пучка СЭМ; формирование их из расплава висмута на подложке по схожему механизму, что и в изначальной пленке.

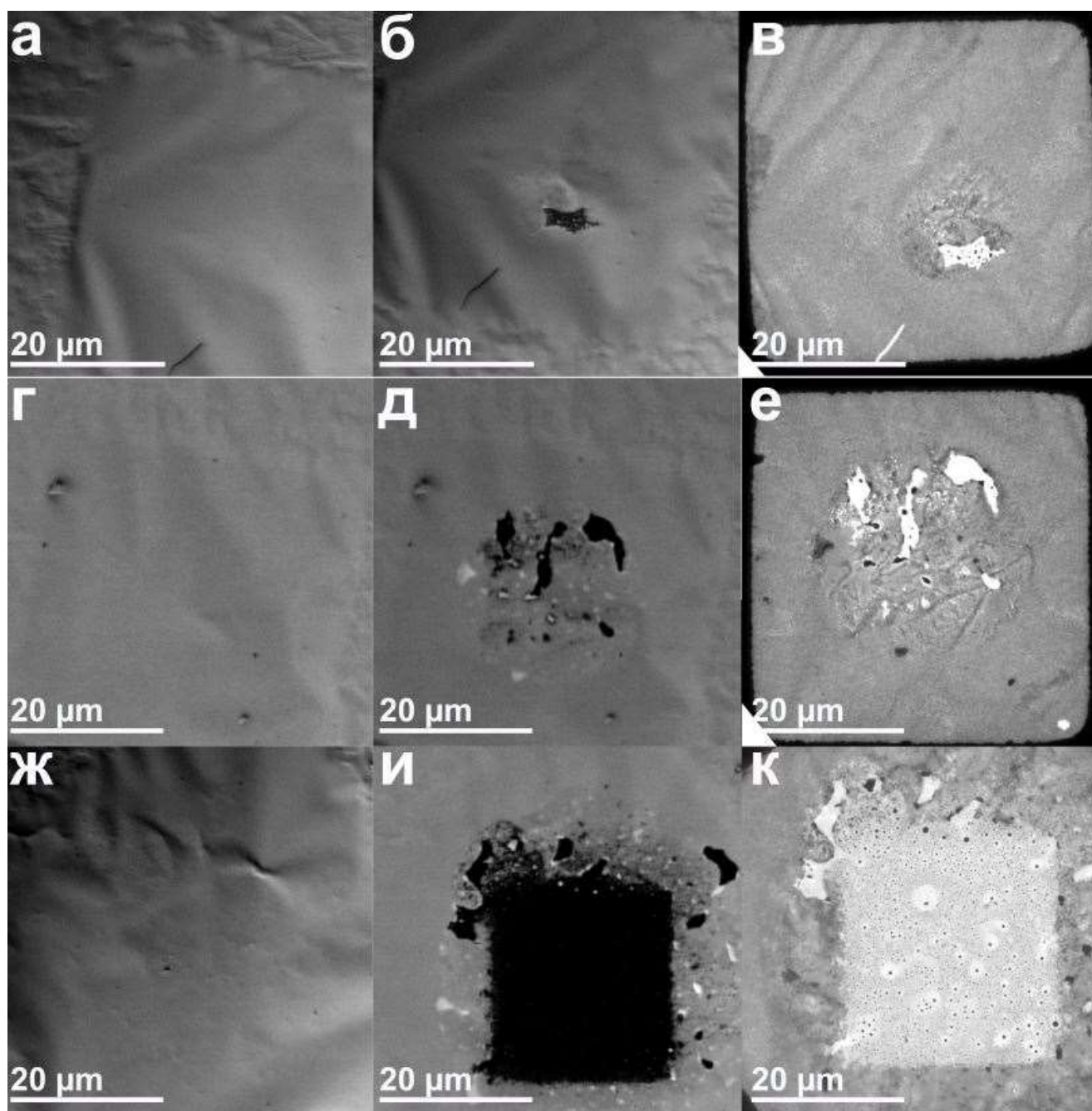


Рисунок 4.1.1. Участки пленки образца Vi при увеличении $\times 200$: а, г, ж — до воздействия пучка; б-в, д-е — после воздействия пучка низковольтного ПЭМ в течение 5 с; и-к — после воздействия пучка в течение 10 с. Снимки на Рисунке 4.1.1 в, е и к получены на 200 кВ ПЭМ JEM-2100 в просвечивающем режиме; остальные снимки получены на 5 кВ сканирующе-просвечивающем микроскопе LVEM-5 в режиме сканирования. При воздействии в течение 5 с область сканирования пучка несет следы частичной перекристаллизации, для 10 с вещество в области почти отсутствует.

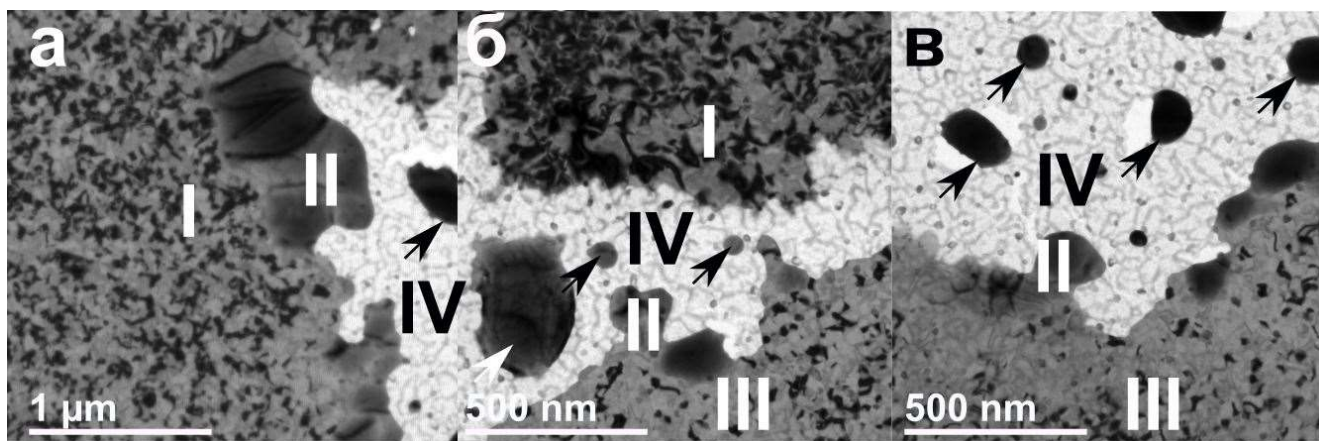


Рисунок 4.1.2. ПЭМ наблюдаемых вариантов границ исходной пленки и областей испарения вещества: а — неповрежденная пленка (область I) отделена от пустой области (обл. IV) полосой крупных кристаллов (обл. II); б — пустая область (IV) соседствует непосредственно с неповрежденной (I) областью и областью меньшей толщины и контраста (III); в — пустая область (IV) граничит с тонкой областью (III), частично отделенная каплевидными кристаллами (II). В областях с малым количеством вещества наблюдаются крупные частично или полностью непрозрачные каплевидные частицы (некоторые из них указаны стрелками).

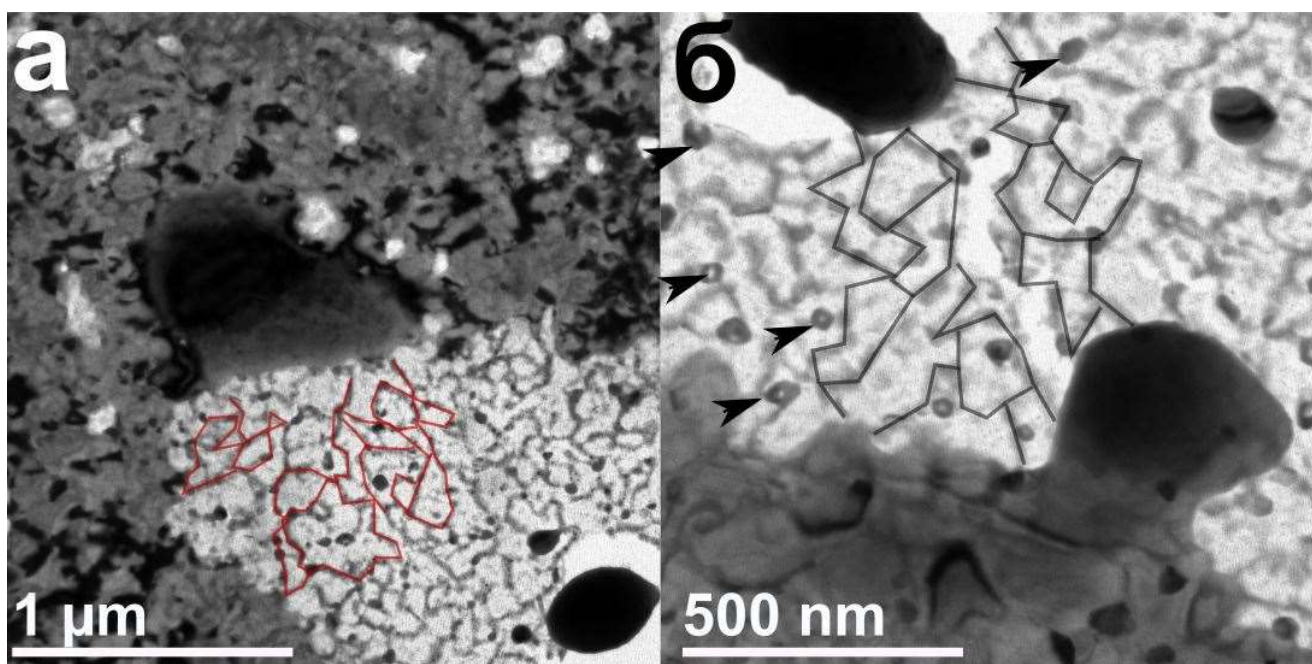


Рисунок 4.1.3. а, б — ПЭМ-снимки при разных увеличениях граничных участков «пустых» областей, в которых имеется выраженная «лабиринтная» структура (частично обозначена ломанными линиями). Так же, на Рисунке 4.1.3 б стрелками выделены некоторые присутствующие небольшие ограненные кристаллы.

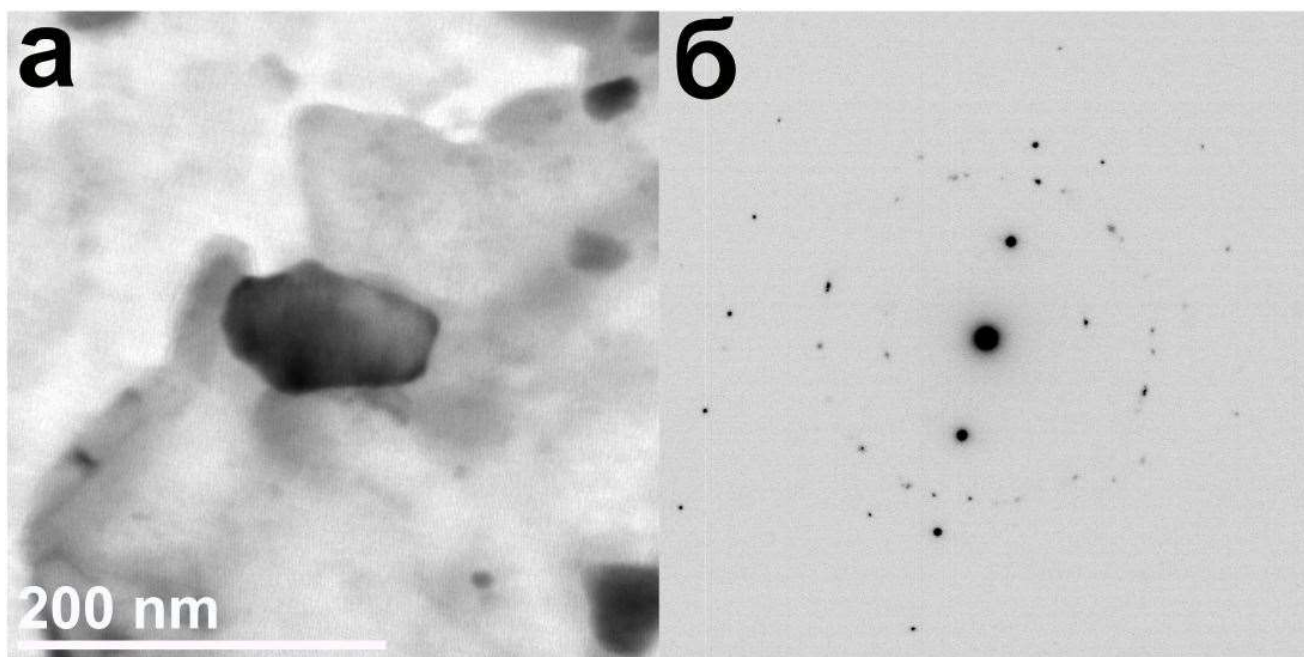


Рисунок 4.1.4. а — ПЭМ-снимок одного из выделяемых в слабонасыщенных веществе участках образца ограниченного нанокристалла; б — ЭГ кристалла на Рисунке 4.1.4 а.

Во многих случаях в экспонированных областях пленки висмута наблюдается хаотическое соседство всех форм наблюдаемых микро- и наноструктур: крупных каплевидных частиц, сеткообразных структур, мелких кристаллов, монокристаллических полей (Рисунок 4.6 а Приложения); участки неповрежденной пленки, участки истонченной пленки, сеткообразные структуры и кристаллические поля (Рисунок 4.6 б).

4.2. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки системы висмут-теллур

Экспонирование пленки системы Bi-Te электронным пучком производилось в области аморфной островково-лабиринтной структуры в начале градиента толщины, Рисунок 4.2.1, в области сплошной кристаллизованной пленки, Рисунок 4.2.2, в области сплошной аморфной пленки, Рисунок 4.2.3. Для экспонирования в аморфных областях использовался сведенный до максимальной яркости на экране ПЭМ пучок в отсутствие конденсорных диафрагм в колонне (смотровой экран и CMOS-камера убирались с пути пучка по избежание их повреждения). Для экспонирования кристаллизованной пленки применялась фокусировка в режиме ВРЭМ, аналогично пленкам Sb-Se.

Участок аморфной островково-лабиринтной структуры, Рисунок 4.2.1 а, экспонировался пучком максимальной интенсивности в течение порядка 1 мин. Исходя из площади круглого пятна на пленке с изменившейся морфологией, Рисунок 4.2.1 б, плотность тока через образец можно оценить как порядка 100 MA/m^2 . ЭГ от участка, Рисунок 4.2.1 в (врезка), имеет, однако, вид аморфного гало. Первое кольцо гало можно интерпретировать как сильно уширенный кольцевой рефлекс. Съемка т.п. от этого рефлекса, Рисунок 4.2.1 в, выявила большое количество кристаллитов в области воздействия (некоторые выделены стрелками), размерами несколько нанометров.

Для экспонирования в области сплошной кристаллизованной пленки, Рисунок 4.2.2 а, был выбран участок с ЗОК. Полученная исходная ЭГ участка, Рисунок 4.2.2 б, имеет соответствующую ЗОК симметрию наиболее ярких точечных рефлексов с наложением кольцевых и полукольцевых рефлексов. Была проведена юстировка и съемка в ВРЭМ-режиме, Рисунок 4.2.2 в, г, в ходе которых в пленке отмечались динамические изменения: появление каплевидных образований (Рисунок 4.2.2 в, выделены пунктиром), изменение и усиление контраста отдельных образующих пленку наноструктур, Рисунок 4.2.2 г (некоторые выделены кругами). После нескольких минут съемки, при возврате в режим малых увеличений, отмечены изменения морфологии пленки: структура ЗОК и близлежащих пар изгибных контуров утрачена, Рисунок 4.2.2 д. Итоговая ЭГ в целом сохранила общий вид, Рисунок 4.2.2 е, однако заметно усиление кольцевых и полукольцевых рефлексов (выделены пунктиром). Это может быть связано с усилением вклада в дифракцию отдельных нанокристаллитов, выделившихся на Рисунок 4.2.2 г.

Экспонирование сплошной аморфной пленки, Рисунок 4.2.3 а, было проведено аналогично экспонированию кристаллизованной пленки, см. выше. Результатом стало зарождение и рост отдельных нанокристаллов в аморфной матрице, Рисунок 4.2.3 б. Размеры

нанокристаллов до 10 нм. Сравнительно малая активность более толстой пленки может быть объяснима большим рассеянием тепловой энергии пучка.

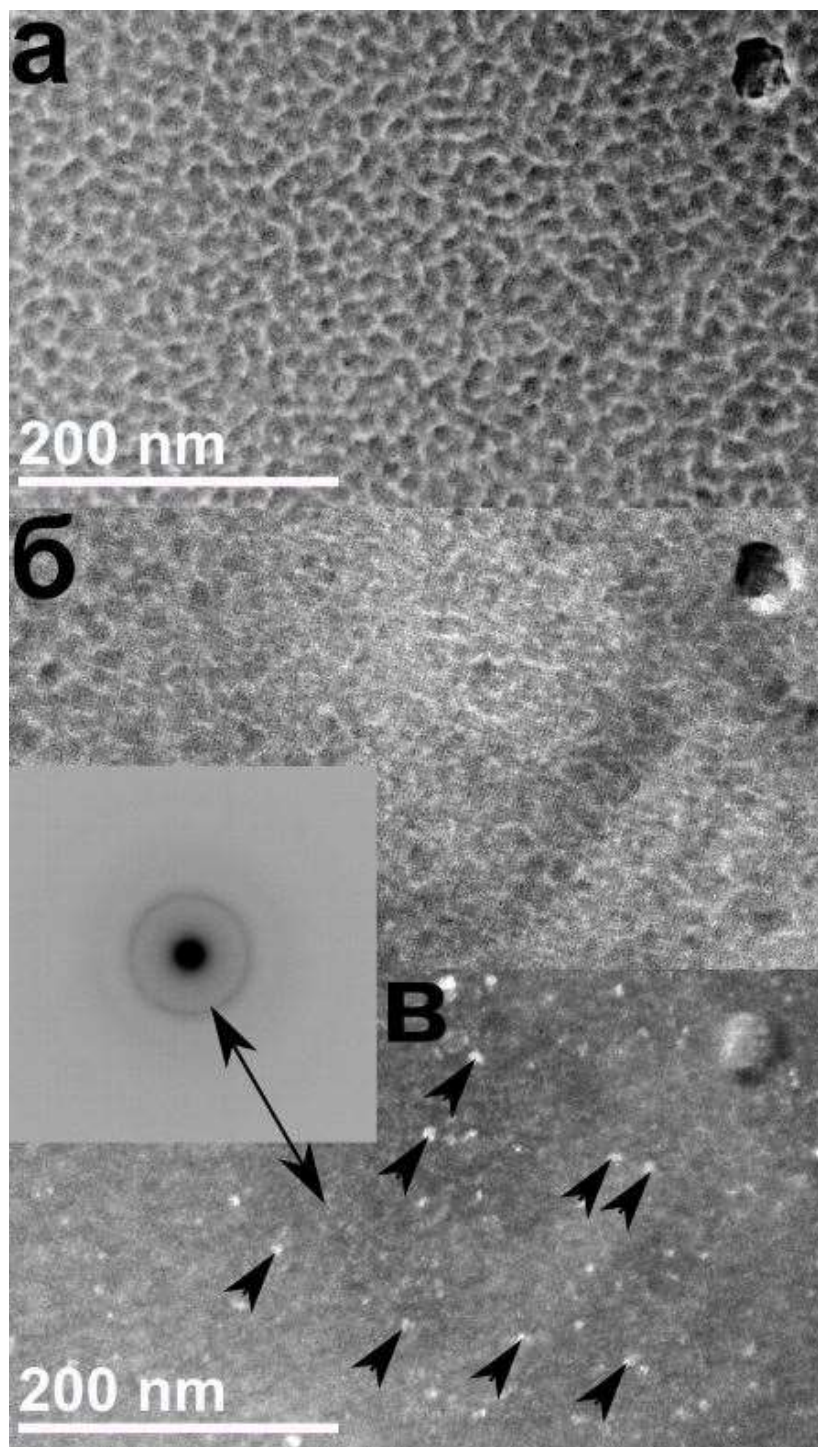


Рисунок 4.2.1. а - ПЭМ-снимок участка пленки Bi-Te до воздействия пучка; б — ПЭМ-снимок в режиме с.п. участка на Рисунке 4.2.1 а после воздействия сфокусированного пучка порядка 60 с (заметно изменение контраста пленки); в - ПЭМ-снимок в режиме т.п. участка на Рисунке 4.2.1 а, от сектора выделенного кольца на ЭГ на врезке (имеющей по-прежнему вид аморфного гало), заметно высвечивание кристаллитов в экспонированной области (некоторые выделены стрелками).

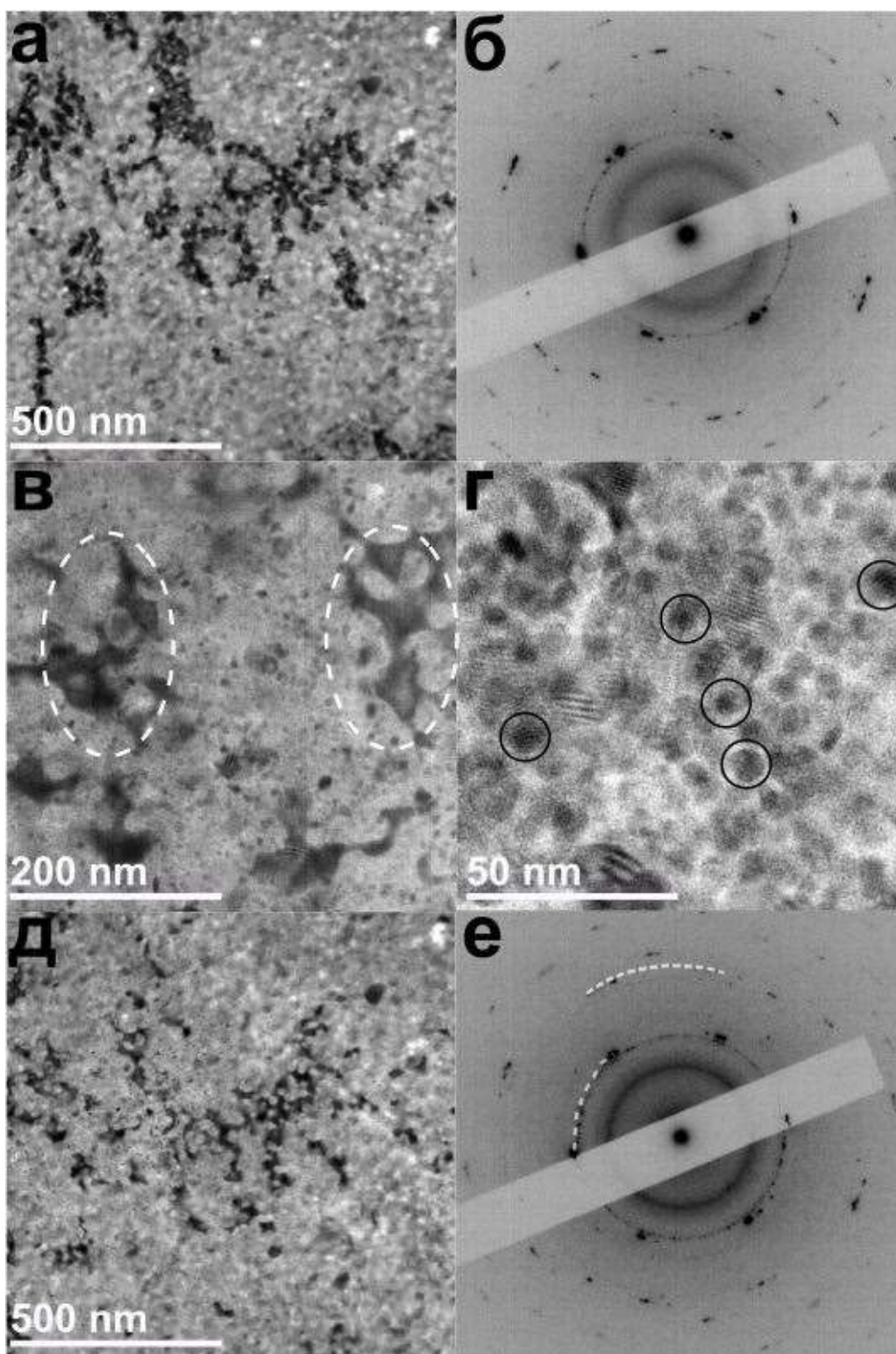


Рисунок 4.2.2. а — ПЭМ-снимок участка пленки образца с ЗОК до воздействия пучка; б — ЭГ участка на Рисунке 4.2.2 а до воздействия; в, г — снимки экспонируемого участка в процессе облучения при различных увеличениях, на Рисунке 4.2.2 в заметно формирование капель вещества (области выделены пунктиром), на Рисунке 4.2.2 г кругами выделены характерные nanoостровки-кристаллиты; д — снимок участка на Рисунке 4.2.2 а после воздействия, морфология ЗОК утрачена; е — ЭГ после воздействия, при сохранении общего вида заметно усиление кольцевых и полу-кольцевых рефлексов (выделены пунктирными дугами).

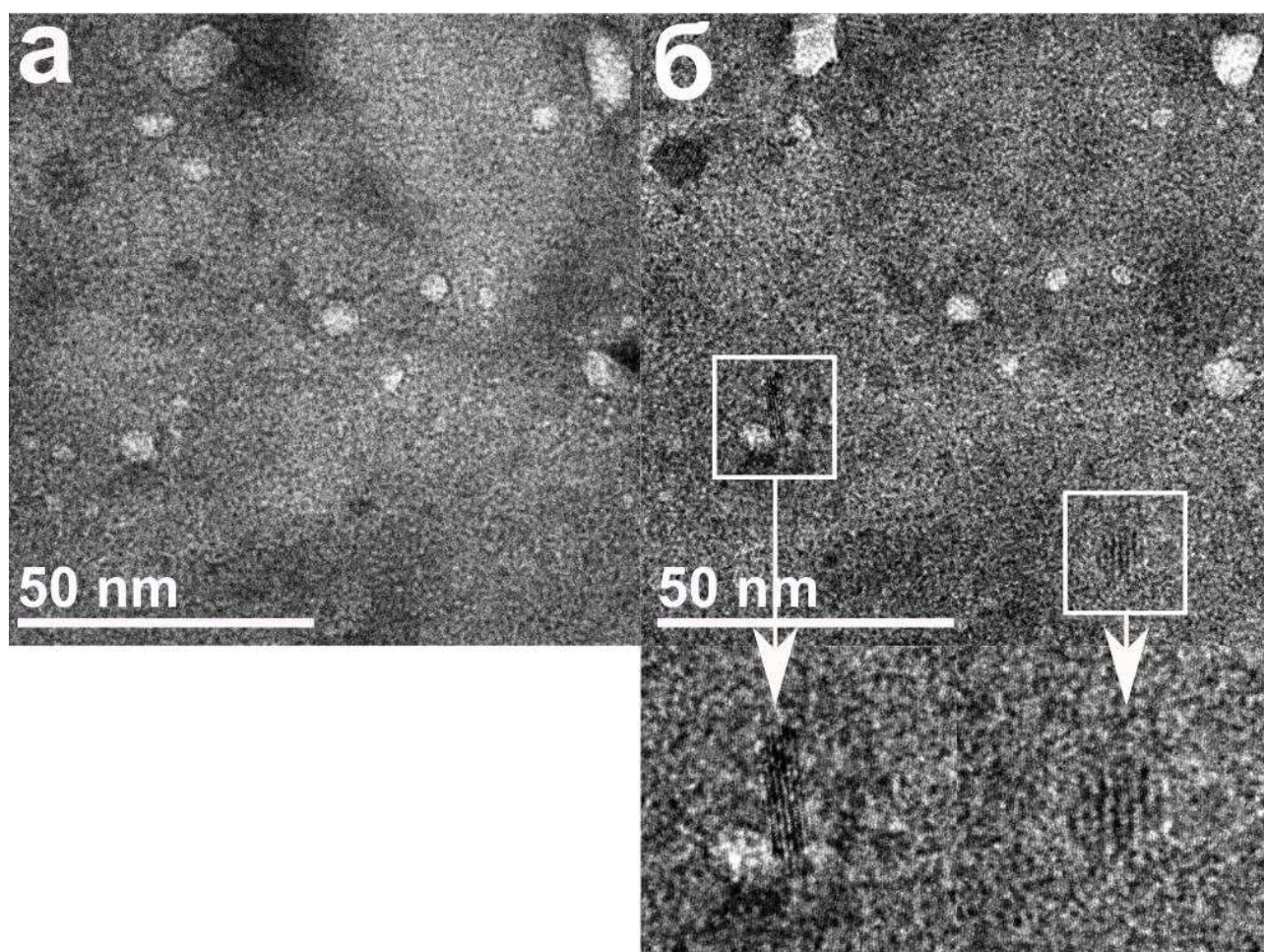


Рисунок 4.2.3. а — ВРЭМ-снимок участка пленки до экспонирования; б — снимок участка на Рисунке 4.2.3 а после экспонирования, отмечен рост кристаллов в аморфной матрице (отмечены квадратами и вынесены на сносках)

4.3. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки сурьмы

Экспонирование пленки сурьмы производилось в области островково-лабиринтной структуры вблизи начала градиента толщины, на границе аморфной области и области спонтанной кристаллизации. Интенсивность пучка ПЭМ была подобрана таким образом, чтобы обеспечить работу ПЗС-камеры без пересвечивания. Экспонирование заняло 4 мин и было зафиксировано на видео. На Рисунке 4.3.1 а, б приведены кадры начального и конечного состояния пленки, соответственно. Начальная граница фаз выделена пунктиром и перенесена для сравнения на снимок конечного состояния. Участки наиболее заметного роста кристаллической фазы выделены стрелками на Рисунке 4.3.1 б.

В ходе экспонирования наблюдалось относительно медленное, неравномерное прорастание кристаллической фазы от границы вглубь аморфной. Также имело место частичное зарастание изолированных участков аморфной фазы внутри кристаллического фронта. Наиболее заметный рост происходил на выступающем участке границы (наибольшее число указателей на Рисунке 4.3.1 б). Среднюю скорость роста кристалла можно оценить как доли нанометра в секунду.

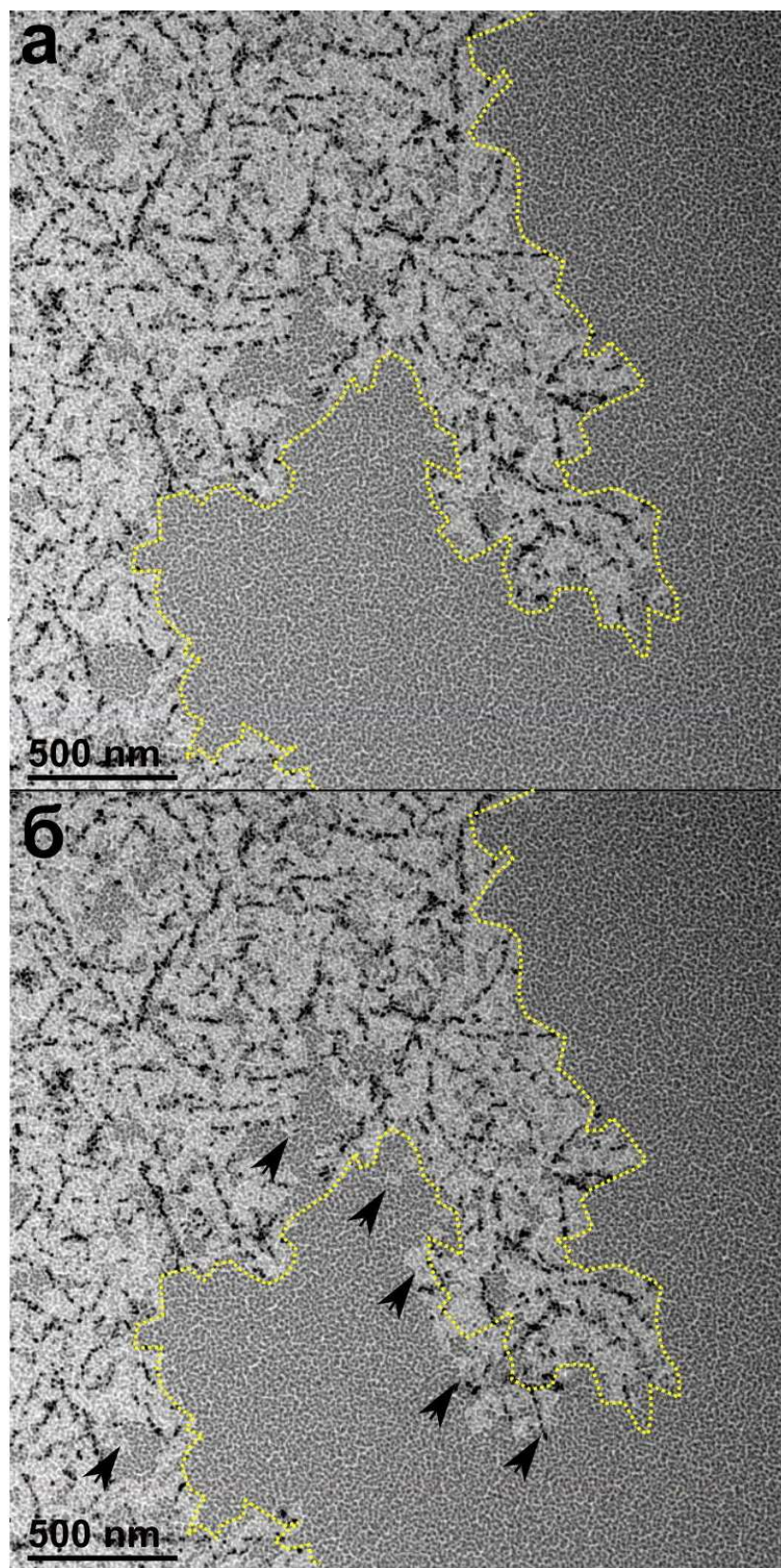


Рисунок 4.3.1. Кадры из ПЭМ-видеосъемки роста кристаллической фазы в пленке сурьмы под действием электронного пучка. а — момент начала экспонирования, t 0 мин; б — момент окончания экспонирования, t 4 мин. Пунктиром выделена исходная граница аморфной и кристаллической фаз в образце. Стрелками на Рисунке 4.3.1 б показаны некоторые заметные области роста кристалла, как на внешней границе, так и в изолированных аморфных областях.

4.4. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки системы сурьма-селен

Экспонирование пленки в области равного содержания сурьмы и селена. Образец Sb-Se 4:6,5 (more Se).

Для экспериментов по рекристаллизации электронным пучком ПЭМ был выбран участок пленки, согласно схеме напыления, содержащий приблизительно равные концентрации Sb и Se. Результаты ЭДС образца приведены на Рисунке 4.7 и в Таблице 4.1 Приложения. На исходно аморфной, Рисунок 4.4.1 а, б, пленке было произведено фокусирование электронного пучка во ВРЭМ-режиме, что привело к формированию поликристаллической области диаметром порядка 4 мкм, Рисунок 4.4.1 в, г. Соотнеся ток пучка, 100 мкА, и площадь кристаллизованной области, примерно 12 мкм², можно оценить плотность тока через образец в данной области как 10 МА/м². Были проведены съемки процесса в режимах с.п. и дифракции от выбранной области. Так же были сделаны видеозаписи процесса роста кристаллов.

Аморфная и кристаллическая области не имеют четкой, границы, Рисунок 4.2.2 а, наблюдаются отдельные ромбовидные и игловидные кристаллы на краю области воздействия пучка, выросшие в аморфной матрице (выделены черным стрелками). В центральной части экспонированной области, Рисунок 4.2.2 б, контрастные кристаллиты неправильной формы образуют тесное замощение. На ВРЭМ-снимках различимы межзеренные границы кристаллов (выделены пунктиром), Рисунок 4.2.2 в. Сама исходная аморфная пленка неоднородна по толщине на данном участке, в ней присутствуют каналы (отмечены белыми стрелками), оставшиеся от слияния островков вещества в сплошную структуру в процессе термического напыления пленки. Как можно видеть на ПЭМ-снимках и видеозаписях, рост кристаллов игнорирует эти каналы.

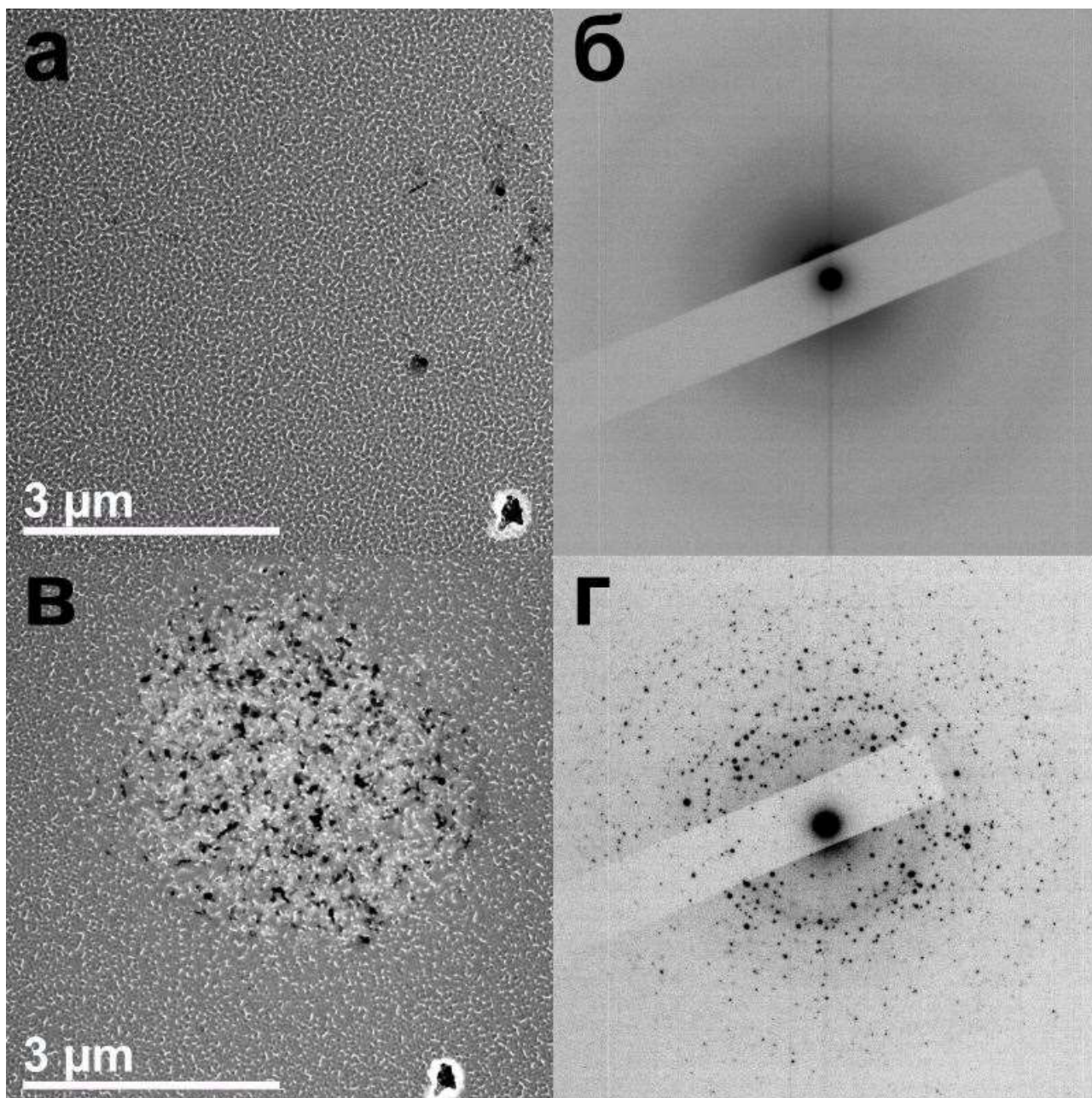


Рисунок 4.4.1. а — ПЭМ-снимок участка пленки образца Sb-Se до экспонирования сфокусированным электронным пучком; б — ЭГ участка на Рисунке 4.4.1 а, имеющая характер аморфного гало; в — участок на Рисунке 4.4.1 а после воздействия пучка (сфокусированного во ВРЭМ-режиме); г — ЭГ участка на Рисунке 4.4.1 в (являющаяся наложением десятков-сотен точечных ЭГ).

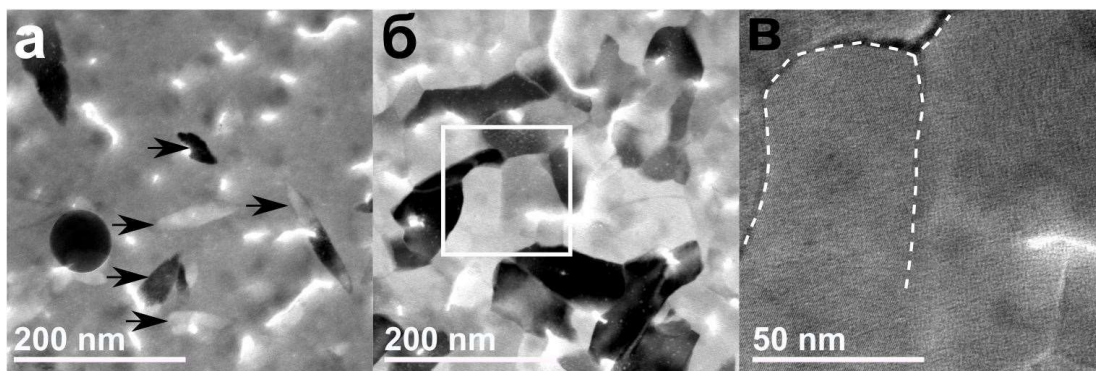


Рисунок 4.4.2. а — ПЭМ-снимок граничной области поликристаллического и аморфного участков на Рисунке 4.4.2 в (видны отдельные ромбо- и игловидные кристаллы в аморфной матрице, некоторые выделены стрелками); б — ПЭМ-снимок поликристаллической области на Рисунке 4.4.2 в (видны различающиеся по контрасту кристаллиты); в — ВРЭМ-снимок области на Рисунке 4.4.2 б (выделена квадратом) (видны границы между кристаллическими блоками, выделено пунктиром).

Вид ЭГ на Рисунке 4.4.1 г, а также точечные ЭГ, полученные от отдельных кристаллов на краю области кристаллизации, Рисунке 4.4.3, говорят об отсутствии какой-либо преимущественной ориентировки при росте кристаллов под пучком. По данным расшифровки точечных ЭГ и прямых измерений межплоскостных расстояний, в аморфной матрице растут кристаллы фазы селенида сурьмы Sb_2Se_3 .

Для наблюдения процессов кристаллизации и перекристаллизации в динамике, оценки их скорости, были выполнены ряд видеосъемок в режимах с.п. (с интенсивностью пучка, обеспечивающей работу камеры микроскопа без пересвечивания) и ВРЭМ. На Рисунке 4.4.4 а, б приведены кадры роста кристаллов, сделанные с интервалом 20 с; неизменные особенности рельефа пленки (наноканалы) соединены стрелками на снимках. Виден рост ограниченных кристаллов на десятки нм. На Рисунке 4.4.5 а, б приведены кадры ВРЭМ-видеосъемки на одном кристалле, так же с интервалом 20 с. Рост кристаллической решетки отмечен красной штриховкой. Таким образом, в данных примерах скорость роста кристаллов Sb-Se под пучком составляет единицы нанометров в секунду. На Рисунке 4.4.6 а, б представлены кадры экспонирования пучком исходно кристаллической пленки, с интервалом в 4 мин. Заметно изменение контраста сферической частицы (контраст менялся многократно в ходе съемки), что может указывать на смену её кристаллографической ориентировки как вследствие перекристаллизации, так и смещения на пленке (чего не наблюдается); так же отмечено смещение пары изгибных контуров на несколько десятков нанометров за время экспозиции. Таким образом, кристаллизованная пленка так же оказалась восприимчивой к воздействию сфокусированного электронного пучка.

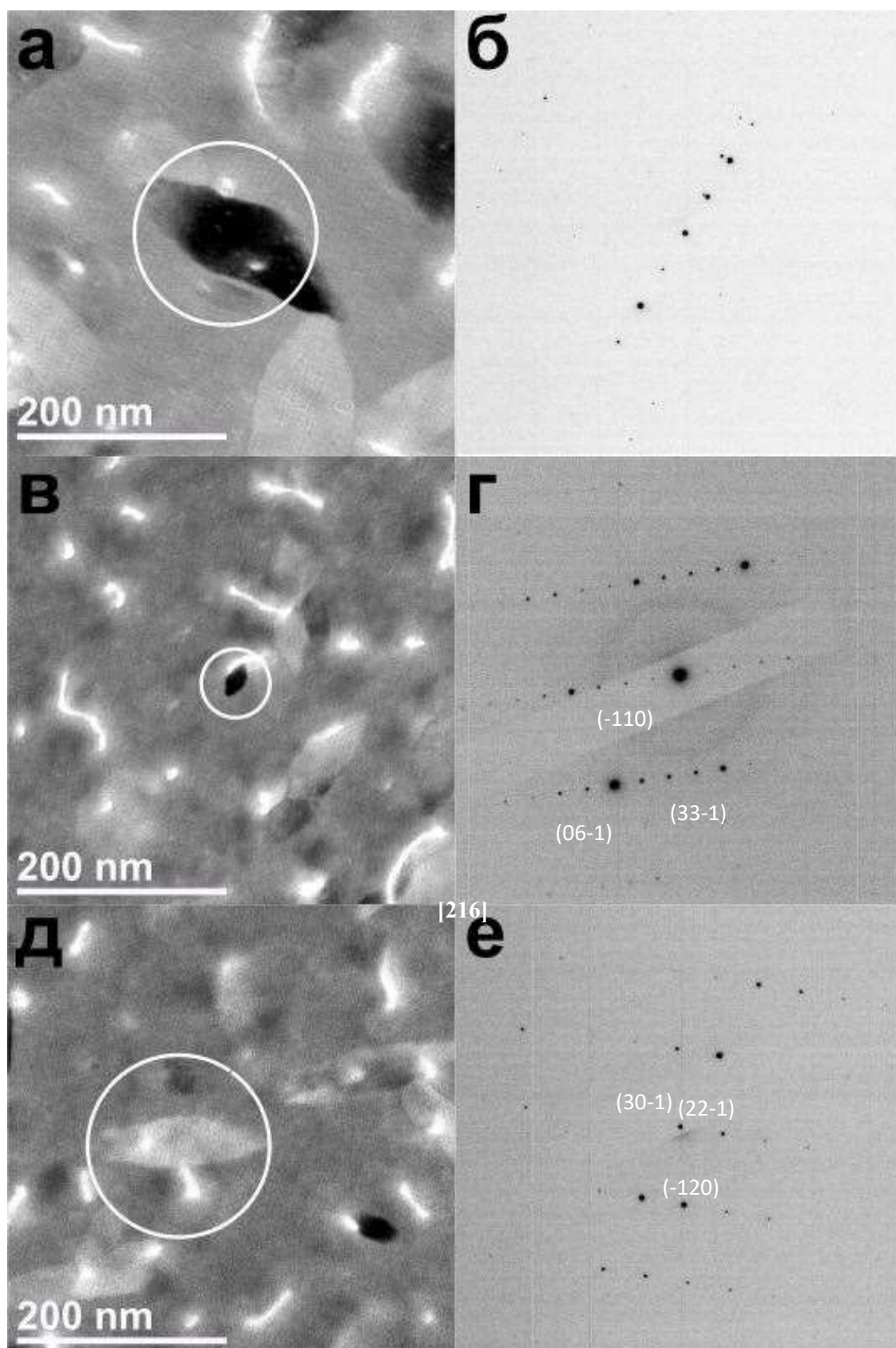


Рисунок 4.4.3. а, в, д — ПЭМ-снимки отдельных монокристаллов из граничной области на Рисунке 4.4.3 в (кругами выделены те кристаллы, от которых получены ЭГ); б, г, е — соответствующие им ЭГ, отвечающие различным кристаллографическим ориентировкам фазы Sb_2Te_3 .

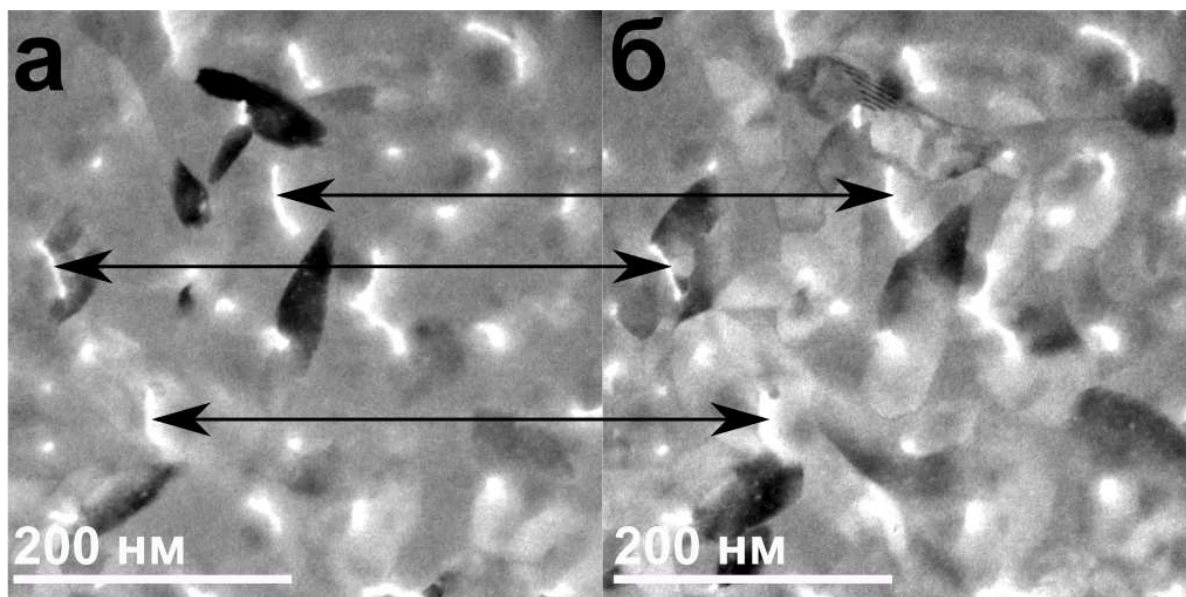


Рисунок 4.4.4. Кадры из ПЭМ-видеосъемки, демонстрирующие рост кристаллов в аморфной пленке, а — $t = 0$ с, б — $t = 20$ с. Стрелками соединены некоторые неизменные элементы пленки — исходно существовавшие отверстия.

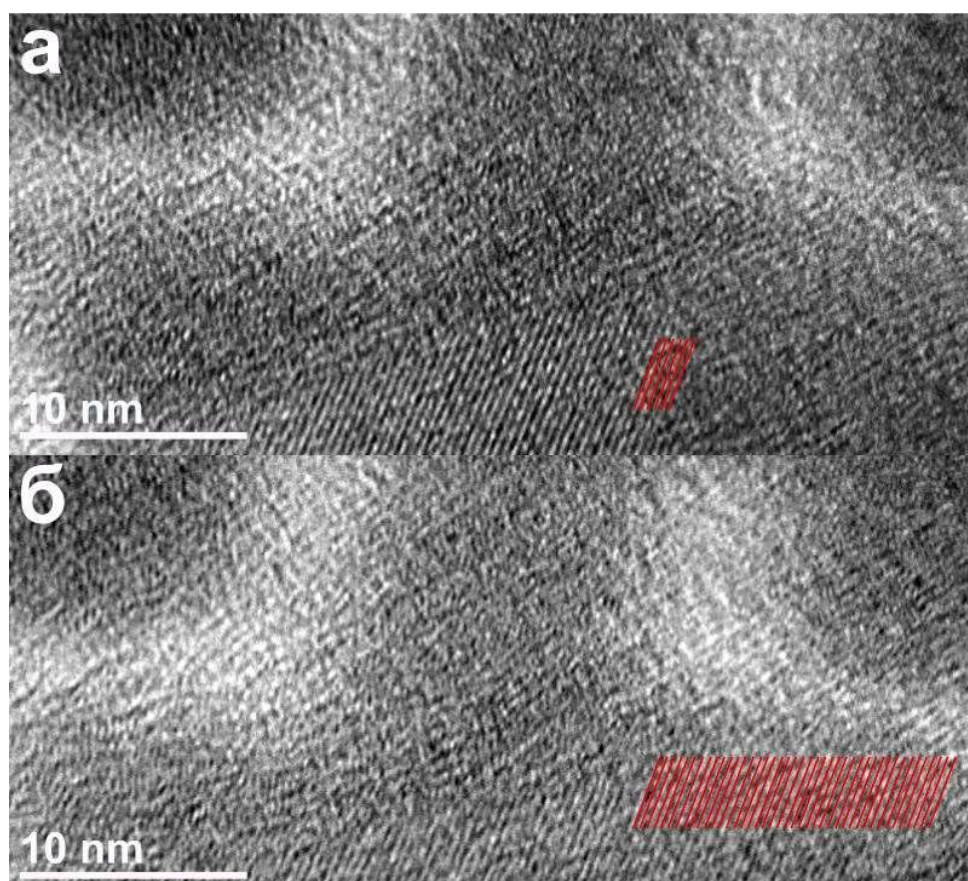


Рисунок 4.4.5. Кадры из ВРЭМ-видеосъемки, демонстрирующие рост кристаллической решетки в исходно аморфной области. Граница решетки обозначена красными линиями, а — $t = 0$ с, б — $t = 20$ с.

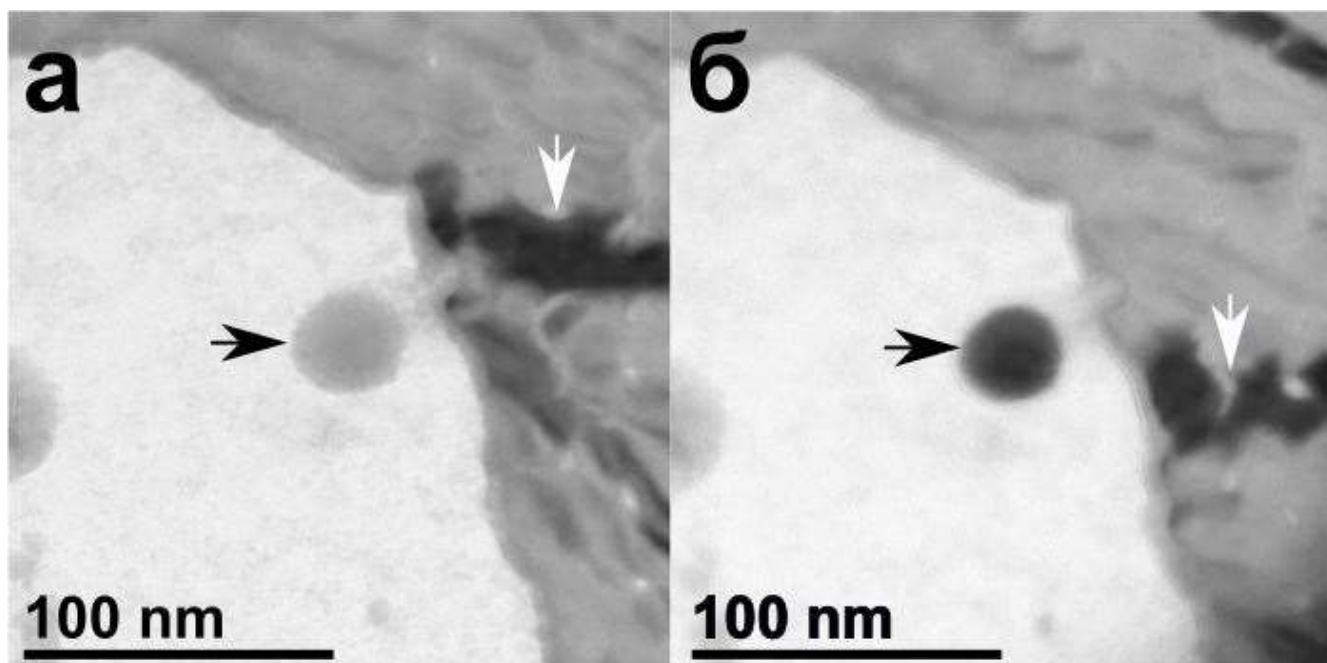


Рисунок 4.4.6. Кадры из ПЭМ-видеосъемки, демонстрирующие изменения контраста (сопутствующие рекристаллизации) сферической частицы (выделена черной стрелкой) и смещение пары изгибных контуров (белая стрелка), а — t 0 с, б — t 120 с.

Для частиц без выраженного ядра ЭДС показывает почти равные концентрации сурьмы и селена.

Экспонирование области образца вблизи границы раздела фаз.

Экспонирование пленки Sb-Se с повышенным содержанием селена так же осуществлялось посредством фокусировки пучка в режиме ВРЭМ. Результаты ЭДС образца приведены на Рисунке 4.8 и в Таблице 4.2 Приложения. Были рассмотрены процессы, протекающие в области исходно аморфной островково-лабиринтной структуры, Рисунок 4.4.7 а, состоящей из островков Sb и более крупных Sb@Se. Наблюдения заняли несколько минут, была снята сформировавшаяся кристаллическая решетка островков Sb и оболочек частиц Sb@Se, Рисунок 4.4.7 в, г, Рисунок 4.4.8 б. При возврате в режим с меньшим увеличением, отмечены изменения контраста островков вещества, однородного до облучения, ср. Рисунок 4.4.7 а и б.

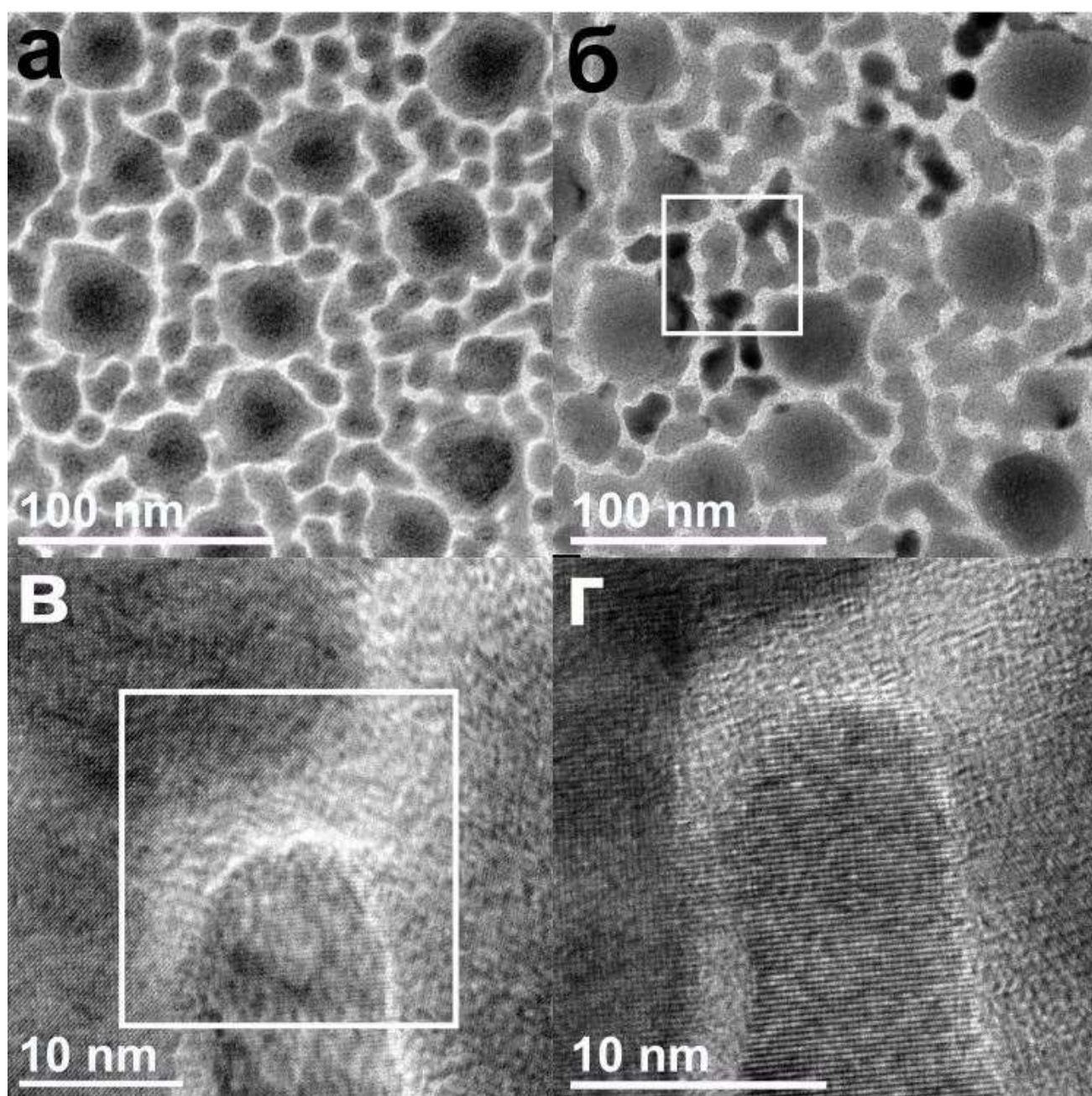


Рисунок 4.4.7. а — ПЭМ-снимок участка островково-лабиринтной структуры в образце пленки Sb-Se до воздействия электронного пучка; б — ПЭМ-снимок участка на Рисунке 4.4.7 а после воздействия пучка, видны изменения контраста структуры; в — снимок области, выделенной квадратом на Рисунке 4.4.7 б при большем увеличении, различима кристаллическая решетка на некоторых участках структуры; г — ВРЭМ-снимок области, выделенной квадратом на Рисунке 4.4.7 в, хорошо видна кристаллическая структура частиц.

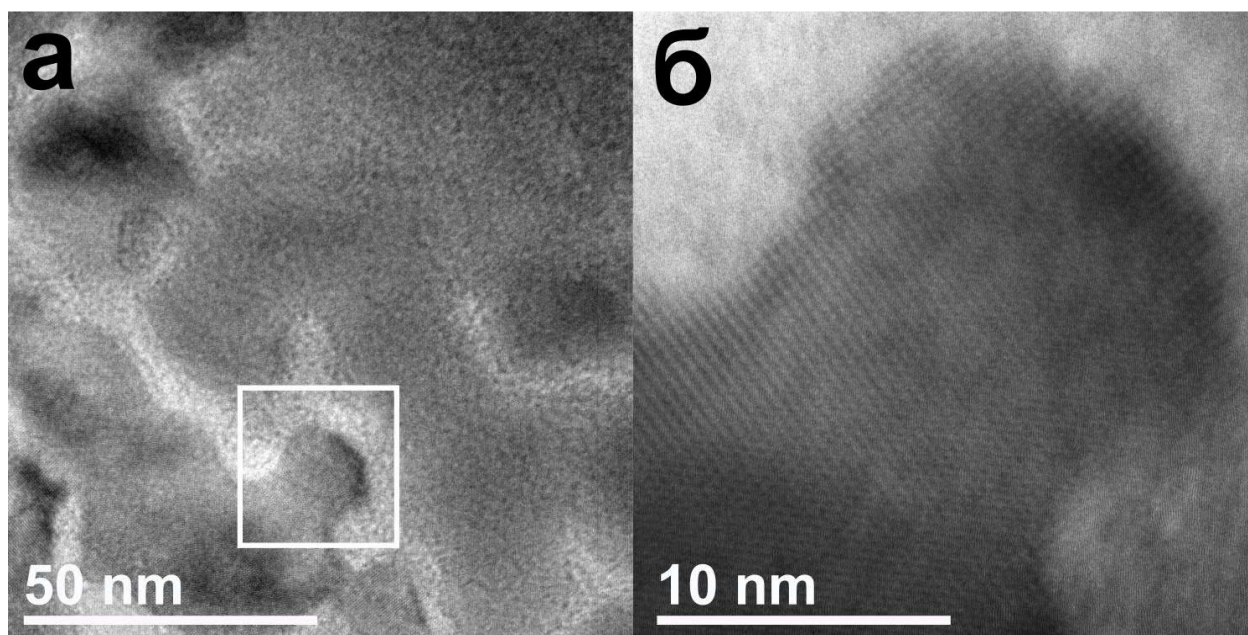


Рисунок 4.4.8. а — ПЭМ-снимок участка островково-лабиринтной структуры в образце после воздействия пучка; б — ВРЭМ-снимок участка, выделенного квадратом на Рисунке 4.4.8 а, с хорошо различимой кристаллической решеткой.

4.5. Воздействие электронного пучка на вакуумно напыленные нанопленки системы сурьма-теллур

В образце пленки Sb-Te воздействие электронным пучком производилось в островково-лабиринтных областях вблизи начала градиента толщины. Экспонирование производилось пучком максимальной яркости, аналогично методу, примененному для пленки Sb-Se.

В первом случае, Рисунок 4.5.1 а, воздействию был подвергнут монокристаллический (по данным ЭГ, Рисунок 4.5.1 б) участок структуры. Воздействие привело изменению контраста многих островков в зоне действия пучка, Рисунок 4.5.1 в, зоны наибольших изменений выделены прямоугольниками (контрастно выделяются ядра островков). Также воздействие привело к изменению кристаллографической ориентировки участка, Рисунок 4.5.1 г.

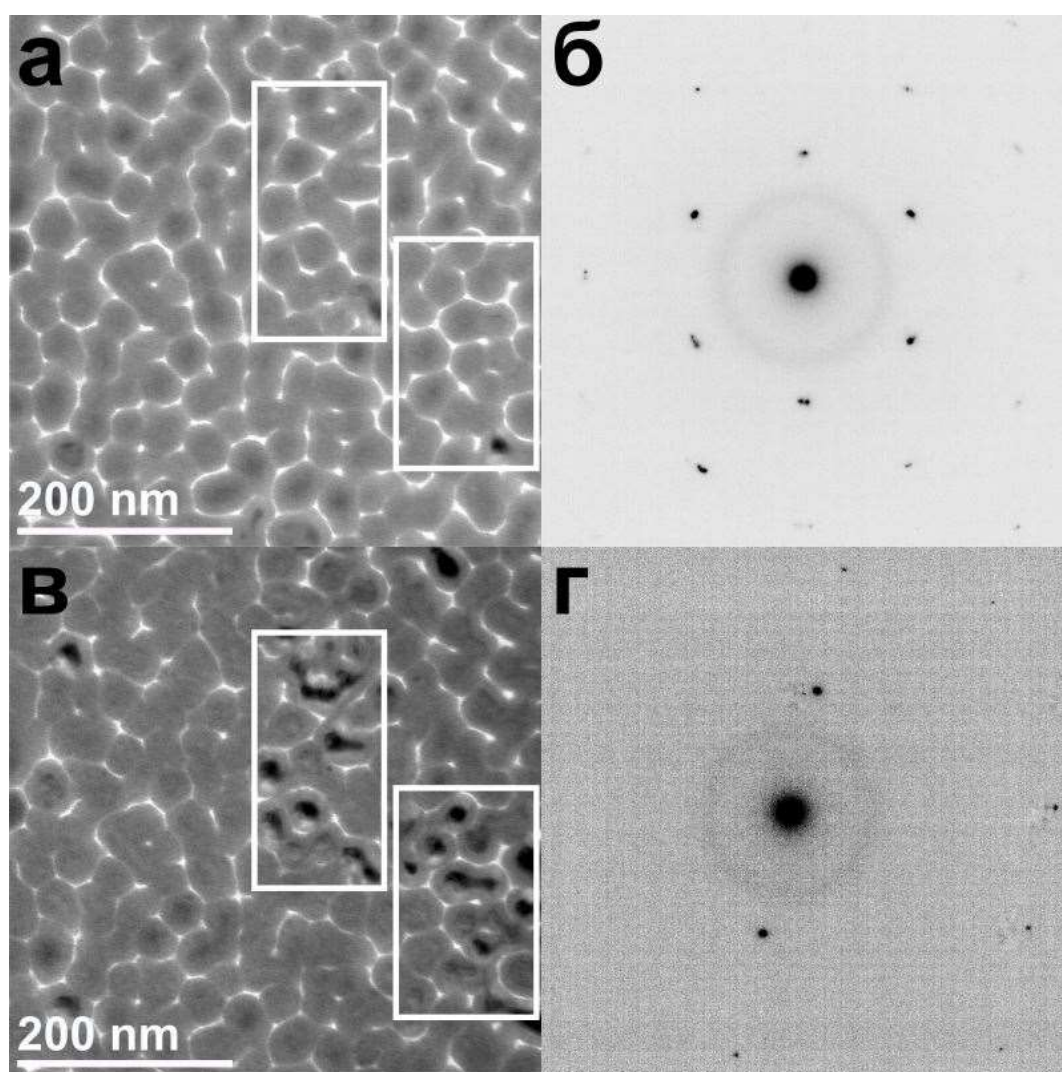


Рисунок 4.5.1. а — ПЭМ-снимок участка островково-лабиринтной структуры в пленке образца Sb-Te до воздействия пучка; б — ЭГ участка на Рисунок 4.5.1 а до воздействия; в — снимок участка на Рисунке 4.5.1 а после воздействия пучка, заметны изменения контраста островков (особенно — в выделенных прямоугольниками областях); г — ЭГ участка после воздействия.

Во втором случае экспонировался поликристаллический участок, Рисунок 4.5.2 а. Изменений на ЭГ до и после воздействия не отмечается, ср. Рисунки 4.4.2 б и г. Однако, заметно ослабление контраста островков, что может указывать на их истончение, ср. области в прямоугольниках на Рисунках 4.5.2 а и в. Также отмечено уменьшение наноканалов между островками (некоторые отмечены стрелками на Рисунок 4.5.2 а, в), частичное слияние островков — возможное следствие плавления и растекания вещества под пучком.

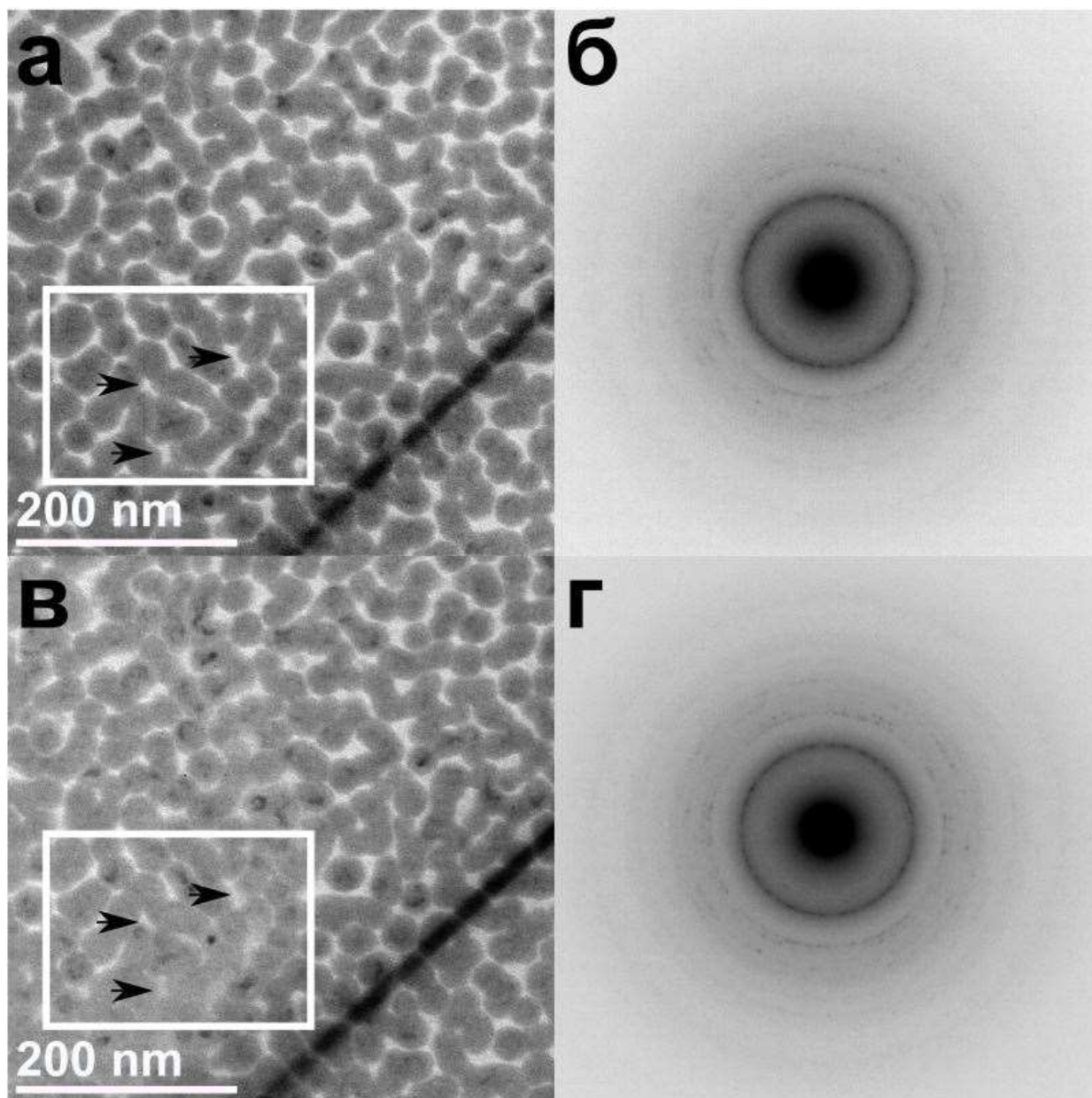


Рисунок 4.5.2. а — ПЭМ-снимок участка островково-лабиринтной структуры в пленке образца Sb-Te до воздействия пучка; б — ЭГ участка на Рисунке 4.5.2 а до воздействия; в — снимок участка на Рисунке 4.5.2 а после воздействия пучка, заметны изменения контраста островков (ср. области снимков, выделенные прямоугольником) и стирание границ между ними (указаны стрелками); г — ЭГ участка после воздействия.

4.6. Исследование образцов градиентных пленок Sb_2Te

Образцы были получены от группы под руководством профессора М. Вюттига из Рейнско-Вестфальского технического университета Ахена (ФРГ). Образцы представляет собой градиентную пленку Sb_2Te (градиент порядка сотен нм), напыленную на покрытую углеродом сетку для ТЕМ-исследований магнетронным напылением. Градиент толщины в образцах создавался с помощью затеняющей пластинки. Образцы были подвергнуты вакуумному отжигу при различных значениях температуры и времени. Пример полученных от образцов спектров ЭДС приведен на Рисунке 4.9 и в Таблице 4.3 Приложения.

Цель: исследовать закономерности кристаллизации тонких пленок вдоль градиента толщины, с учетом изменения времени и температуры отжига, определить особенности формируемых кристаллических структур – фазовый состав, основные кристаллографические ориентировки, локальный и интегральный внутренний изгиб кристаллической решетки.

По результатам анализа вида формируемых в образцах характерных ЗОК расшифровки соответствующих им точечных ЭГ (примеры расшифровок – на Рисунке 4.6.1 и в Таблице 4.4 Приложения), в кристаллизованной пленке преобладают кристаллографические ориентировки фазы сурьмы. Исходя из этого, дальнейшие измерения интегрального изгиба решетки кристаллов проводили по ранее построенным стереографическим проекциям, Рисунок 1.5 а, и картам ориентировок сурьмы, Рисунок 1.5 б, (ASTM 05-0562, тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$).

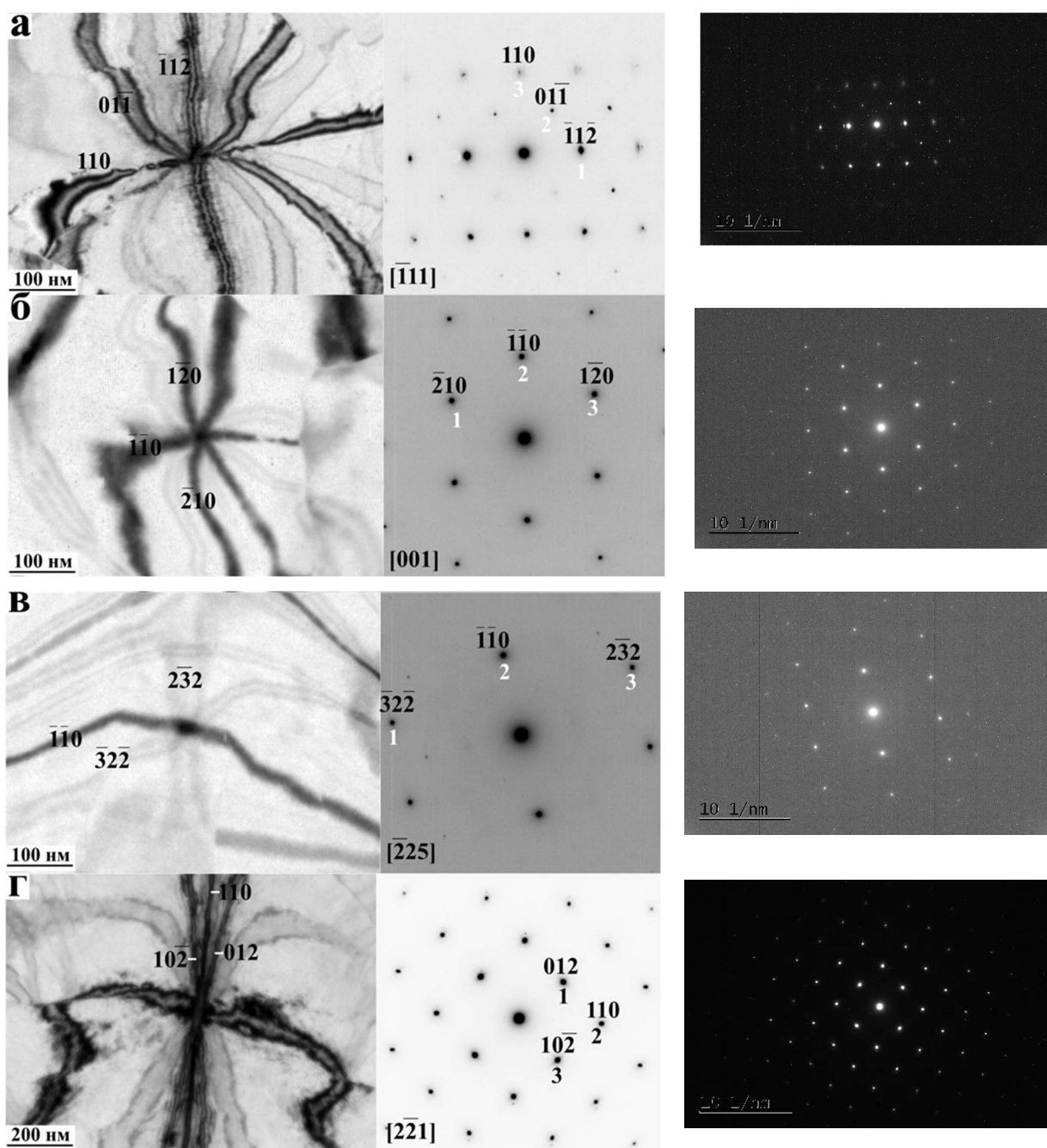


Рисунок 4.6.1. Характерные для образцов Sb_2Te и (145C-48s (а) и 145C-60s (б, в, г)) ЗОК (слева), соответствующие им проиндцированные ЭГ выделенной области (в центре) и исходные не обработанные ЭГ (справа). На ЭГ отмечены индексы рефлексов (черным), соответствующие им ИК указаны на ЗОК. а – ЗОК с ориентировкой оси зоны $[111]$; б – ЗОК с ориентировкой $[001]$; в – ЗОК $[\bar{2}25]$; г – ЗОК $[2\bar{2}1]$.

Образец Sb_2Te 145C-48s отжигался при температуре 145°C в течение 48 секунд. В начале градиента толщины пленка аморфна, Рисунок 4.10 а, б Приложения. Далее, вдоль градиента толщины, вещество кристаллизуется в виде отдельных островков-центров кристаллизации,

нередко гексагонального мотива огранки, размерами $\sim 50 - 500$ нм, Рисунок 4.10 в - е. Сильный рельеф исходной аморфной пленки, характерный для магнетронного напыления, кристаллизация игнорирует, Рисунок 4.10 г. С продвижением по градиенту размер и количество таких островков растет, они заполняют всю большую площадь пленки и сливаются, формируя сплошное кристаллическое поле, Рис 4.10 ж, з. На снимках ПЭМ не наблюдается связи центров кристаллизации с какими-либо дефектами или особенностями рельефа пленки. В области наибольшей толщины пленки кристаллиты имеют размер $1 - 2,5$ мкм. В кристаллах наблюдаются яркие ИК, свидетельствующие о сильном локальном внутреннем изгибе кристаллической решетки образца. Также видны смежные ЗОК, указывающие на интегральный изгиб решетки, Рисунок 4.11 Приложения. Удельный изгиб решётки кристалла в град/мкм вычислялся из угла между кристаллографическими осями и расстояния между идентифицированными ЗОК, полный интегральный изгиб находили, умножая удельный изгиб на полную измеренную длину кристалла вдоль оси, на которой лежат рассматриваемые ЗОК. Примеры измерений интегрального изгиба приведены в Таблица 4.5 Приложения, в данном образце он достигает 37 град.

По данным измерений по вторичным максимумам в темном поле, толщина кристаллизованной пленки в образце 145C-48s меняется вдоль градиента от порядка 15- 20 нм до 40-50 нм на протяжении нескольких десятков мкм (кадры сделаны в четырех ячейках сетки) (Рисунок 4.12, Таблица 4.6 Приложения). Локальный изгиб в образце достигает 120 град/мкм, Рисунок 4.13, Таблица 4.7 Приложения. Условия напыления исходных пленок были идентичны, поэтому такое же изменение толщины можем предполагать и для других образцов серии.

Образец Sb_2Te 145C-60s, Рисунок 4.14 Приложения, морфологией формируемых кристаллитов, их размерами, наблюдаемыми зонно-осевыми картинками, видимой шириной пар ИК, подобен образцу 145C-48s, поэтому подробного исследования не проводилось. Размеры кристаллитов лежат в пределах от 0,4 мкм в начале градиента толщины до 2 мкм в области наибольшей толщины, против 0,2 – 2,8 мкм в образце 145C-48s, ср. Рисунок 4.15 и Рисунок 4.10. Малое изменение времени отжига существенно не повлияло на формируемую кристаллическую структуру. Примеры измерений интегрального изгиба решетки кристаллов в образце приведены в Таблице 4.8 и на Рисунке 4.15 Приложения, в данном образце он достигает 63 град.

Образец Sb_2Te 120C-90m отжигался при температуре 120°C в течение полутора часов. Картина кристаллизации до формирования сплошной пленки в образце подобна Sb_2Te 145C-48s и Sb_2Te 145C-60s – кристаллические островки гексагонального мотива, с растущими размерами и плотностью вдоль градиента, Рисунок 4.17 а - в Приложения. В начале градиента их размеры лежат в пределах 100 – 700 нм, в сплошной пленке наибольшей толщины кристаллиты имеют размер порядка $1 - 5$ мкм. В сплошной кристаллизованной пленке, Рисунок 4.17 г Приложения,

наблюдаются те же ЗОК, в уменьшающейся ширине пар ИК так же наблюдается тенденция к увеличению внутреннего изгиба с ростом толщины пленки. Примеры измерений интегрального изгиба решетки в образце приведены в Таблице 4.10 и на Рисунке 4.18 Приложения, в данном образце он достигает 72 град.

В образце Sb_2Te 120C-90m наблюдались наиболее крупные кристаллы в области наибольшей толщины пленки и наиболее узкие пары ИК. Примеры измерений локального изгиба приведены на Рисунке 4.19 и в Таблице 4.11 Приложения. Локальный изгиб кристаллической решетки достигает 135 град/мкм.

Образец Sb_2Te 200C-48s отжигался при температуре 200°C в течение 48 секунд. В данном образце процессы кристаллизации вдоль градиента отличаются от таковых в образцах Sb_2Te 145C-48s, Sb_2Te 145C-60s и Sb_2Te 145C-90m. Вблизи границы фаз пленка кристаллизуется в виде однородного мелкокристаллического поля, Рисунок 4.20 а, б Приложения, с размерами кристаллов ~ 10 – 50 нм. С ростом толщины размеры кристаллитов растут, участков аморфной фазы между ними не наблюдается, Рисунок 4.20 в, г. Это указывает на усиливающийся с ростом температуры отжига процесс нуклеации в пленке, причем градиентно усиливающийся с уменьшением толщины образца. Постепенно в кристаллитах формируются пары изгибных контуров и ЗОК (те же, что и в других образцах), с ростом толщины растет внутренний изгиб решетки, Рисунок 4.20 д, е. Кристаллиты пленки в области наибольшей толщины имеют меньшие размеры, чем в ранее рассмотренных образцах – 0,3 – 1,8 мкм. Примеры измерений интегрального изгиба решетки в образце 200C-48s приведены в Таблице 4.12 и на Рисунке 4.21, в данном образце он достигает 47 град. Примеры измерений локального изгиба приведены на Рисунке 4.22 и в Таблице 4.13 Приложения. Локальный изгиб кристаллической решетки достигает 107 град/мкм. Дополнительно были проведены измерения полного интегрального изгиба в наибольших кристаллах, сформировавшихся в образцах, примеры измерений приведены в Таблице 4.14 и на Рисунке 4.23 Приложения, он достигает 68 град. Также был измерен интегральный изгиб в кристаллах, в которых наблюдалось несколько смежных ЗОК, между известными кристаллографическими осями. Результаты приведены в Таблице 4.15 и на Рисунке 4.24 Приложения.

Полный интегральный изгиб кристаллической решетки в образцах достигает: 120C-90m – 90 град/мкм, 145C-60s – 74 град/мкм, 200C-48s – 47 град/мкм, 145C-48s – 37 град/мкм. Локальный изгиб в образцах, измеренный по методу ИК, достигает 115 град/мкм. Были выявлены следующие закономерности роста кристаллов в пленках: для больших температур отжига характерен рост более мелких кристаллов, для большего времени отжига – рост более крупных кристаллов.

Воздействие электронного пучка на магнетронно напыленную пленку Sb₂Te (образец Sb₂Te 145C-48s)

Был проведен эксперимент по экспонированию аморфной магнетронно напыленной пленки Sb₂Te сфокусированным электронным пучком в колонне микроскопа, Рисунок 4.6.2. Экспонирование проводилось в течение 1 мин пучком максимальной интенсивности (без конденсорных диафрагм в колонне). В результате в исходно аморфной пленке, Рисунок 4.6.2 а, сформировалась поликристаллическая область диаметром порядка 1 мкм, Рисунок 4.6.2 б, в. Наблюдается увеличение размеров кристаллитов в радиальном направлении от центра. Расшифровка полученной кольцевой ЭГ, Рисунок 4.6.3, Таблица 4.16 Приложения, выявила кристаллизацию в фазе сурьмы. Ряд слабых рефлексов ЭГ (Таблица 4.16, № 10-13) не был соотнесен с фазами сурьмы, согласно карточкам ASTM (ASTM 05-0562, тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$), теллура ASTM 04-0554 и 01-0714, пространственные группы P3121 и P312, соответственно, тригональная сингония) или теллурида сурьмы (ASTM 15-0874, пространственная группа $R\bar{3}m$, тригональная сингония). Они соответствуют малым межплоскостным расстояниям, данных о которых в этих веществах нет в имеющихся базах рентгеноструктурного анализа ASTM, однако в последующем планируется проверить возможность их отнесения к фазе сурьмы прямыми расчётами всех нетабулированных межплоскостных расстояний.

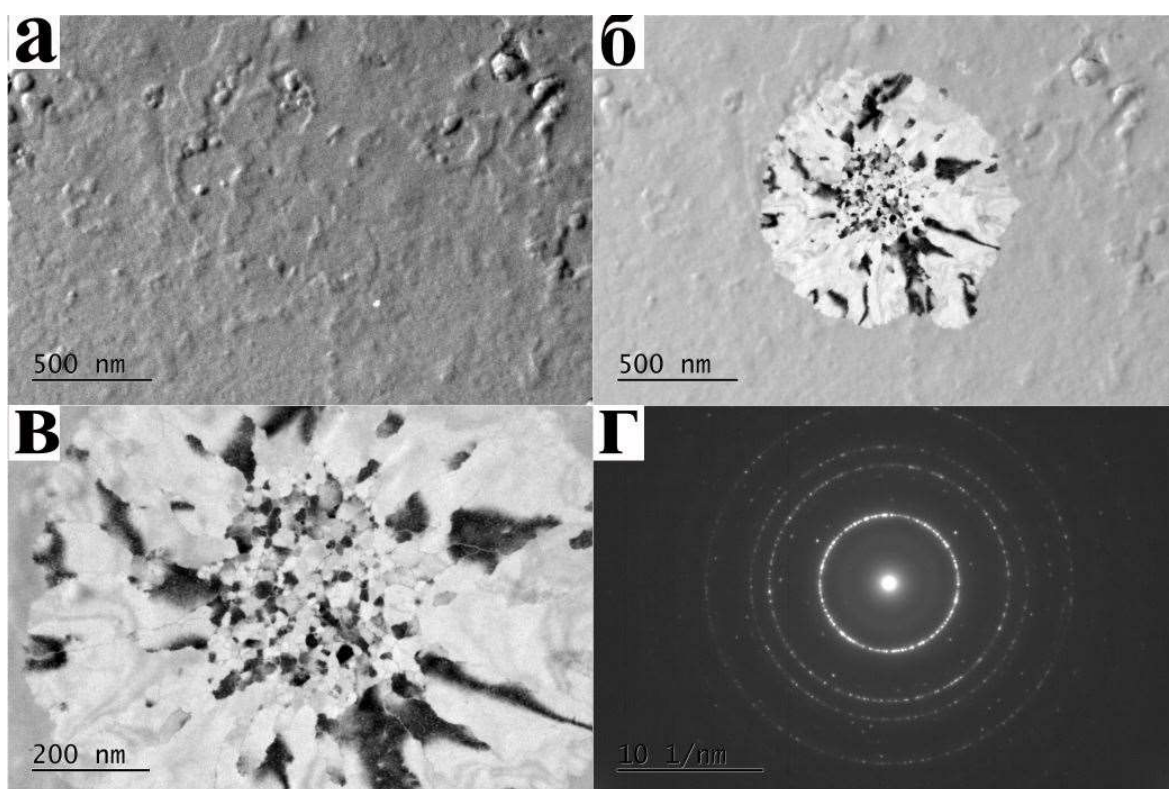


Рисунок 4.6.2 а – ПЭМ участка аморфной пленки до экспонирования электронным пучком; б – ПЭМ участка после экспонирования сфокусированным электронным пучком (диаметр структуры около 1 мкм); в – кристаллическая структура, выросшая в аморфной матрице под воздействием пучка; г - ЭГ от структуры на Рисунке 4.6.2 в

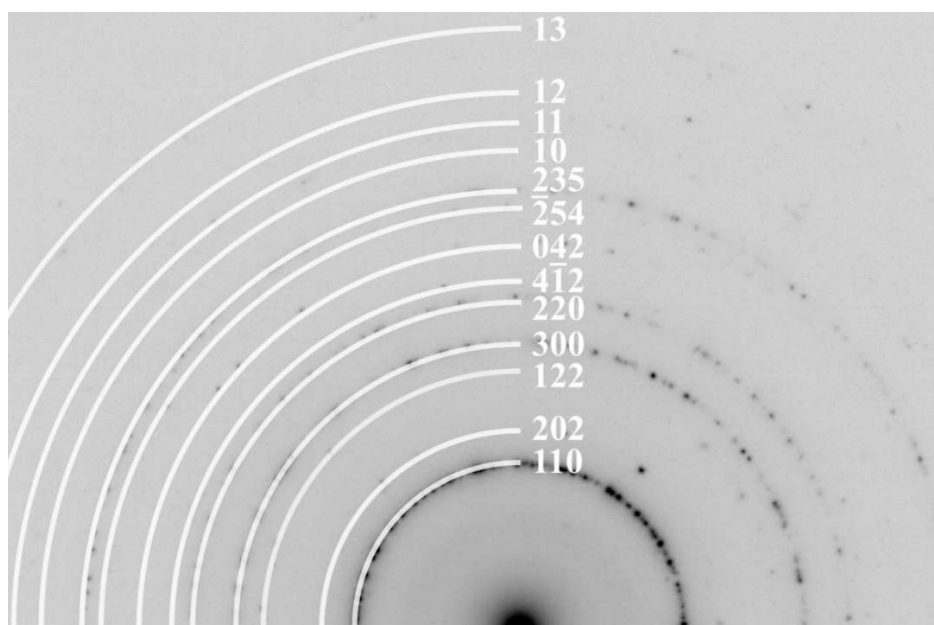


Рисунок 4.6.3. ЭГ области, экспонированной электронным пучком в образце Sb_2Te 145С- 48s. Белыми дугами с трехзначными индексами обозначены кольцевые рефлексы, соотнесенные с фазой сурьмы; дугами под номерами 10-13 обозначены не идентифицированные рефлексы. Результаты измерений и индцирования см. в Таблице 4.16. Приложения

4.7. Воздействие электронного пучка на нанопленки системы германий-сурьма-теллур

Образец пленки заявленного состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ был получен от профессора С. Козюхина из Института общей и неорганической химии, Москва. Пленка была получена методом магнетронного напыления и имела толщину порядка 40 нм. Исходный образец был полностью аморфным, Рисунок 4.7.1.

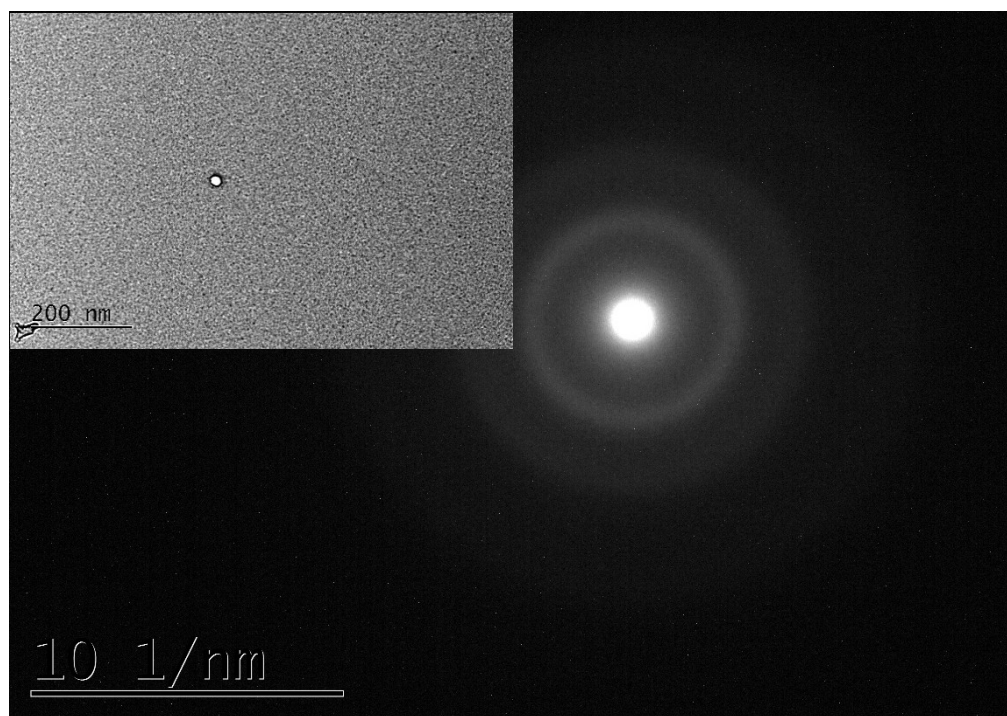


Рисунок 4.7.1. ПЭМ-снимок участка исходно аморфной пленки GST225 (18-1962 GST +5 cell x25k) и ЭГ соответствующей области (18-1963 GST dif25 sel1).

Для экспонирования электронным пучком выбирались различные участки исходно аморфной пленки германий-сурьма-теллур (GST225). Использовался как метод с воздействием пучка максимальной интенсивности (Рисунки 4.6.1, 4.25, 4.26 Приложения), так и метод с фокусировкой пучка во ВРЭМ-режиме микроскопа (Рисунок 4.7.3, Рисунок 4.27 Приложения).

На Рисунке 4.7.2 а приведен ПЭМ-снимок участка пленки с неоднородностью контраста (вероятно, контраста толщины) до воздействия пучка. На Рисунке 4.7.2 б снимок того же участка после экспонирования сфокусированным электронным пучком в течение порядка 1 мин. В области более темной пленки появляются многочисленные повреждения в виде вспучиваний, короблений (пузырей), диаметром до сотен нм. На врезке приведена ЭГ участка после воздействия — аморфное гало.

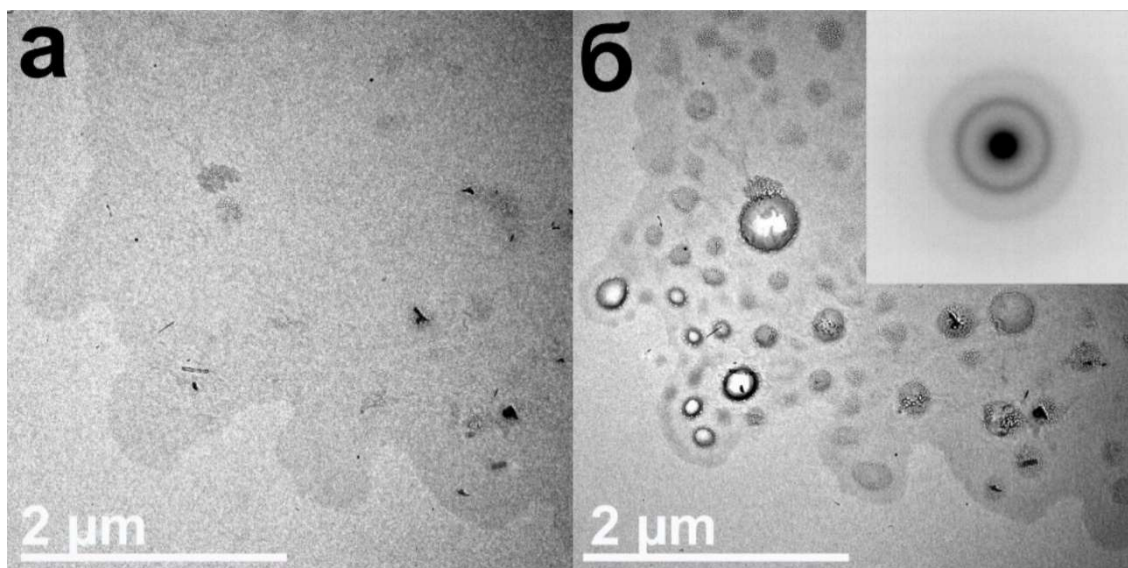


Рисунок 4.7.2. а — ПЭМ-снимок участка исходной пленки системы GST225; б — участок на Рисунке 4.7.2 а после воздействия пучка, видны многочисленные вспучивания, коробления и другие повреждения пленки, при этом ЭГ на врезке носит аморфный характер.

Участок на Рисунке 4.25 а Приложения также экспонировался сфокусированным пучком максимальной интенсивности. Отличие данного случая в том, что ускоряющее напряжение составляло 80 кВ против 200 кВ во всех остальных экспериментах. Пленка так же демонстрирует чувствительность к пучку, хотя и заметно меньше, чем при 200 кВ. Небольшие изменения контраста исходных неоднородностей отмечены на Рисунке 4.25 б. Итоговая ЭГ на врезке на Рисунке 4.25 б — так же аморфная.

На участке пленки на Рисунке 4.26 а после спонтанного испарения части вещества при манипуляциях с пучком было проведено экспонирование пучком максимальной яркости при ускоряющем напряжении 200 кВ. Это привело к аналогичному результату — почти полному испарению вещества в соседней области, и формированием застывших капель из остатков, Рисунок 4.26 б. Исходя из однородного контраста близлежащей пленки до и после воздействия, можно говорить о её аморфности. Несмотря на то, что халькогенидный сплав в данных областях под воздействием пучка прошел через жидкое агрегатное состояние, повторно затвердел он так же в аморфной форме.

Участок на Рисунке 4.7.3 экспонировался пучком ПЭМ во ВРЭМ-режиме. Юстировка, экспонирование и съемка продолжались несколько минут. На Рисунке 4.7.3 а, б видны при различных увеличениях кристаллиты с различной решеткой, выросшие в результате воздействия. По оценкам отношения общего тока пучка к площади воздействия, плотность тока пучка через образец в этом режиме достигала 10-100 МА/м². Затем производили переход в режим малых увеличений, где изменений в пленке уже не наблюдалось. Размер кристаллитов в областях

кристаллизации лежит в пределах 5-30 нм, Рисунок 4.7.3 в, с преобладанием частиц размером порядка 10 нм, Рисунок 4.27. На снимках, сделанных в режиме ВРЭМ в ходе кристаллизации, ещё заметны отдельные кристаллы в аморфной матрице. На снимках кристаллизованной области при малых увеличениях аморфные участки уже не различимы. В области воздействия формировались кристаллизованные участки диаметром десятки-сотни нм. Меньшее время воздействия пучка приводит к формированию областей кристаллизации меньшей площади, Рисунок 4.27 Приложения. Кристаллизованные области не имеют четко выраженной границы с аморфным окружением. На краях областей наблюдается уменьшающаяся в радиальном направлении плотность распределения кристаллитов в аморфной матрице, Рисунок 4.27 в, г. Это может быть связано с некоторой неоднородностью плотности тока пучка ПЭМ на площади воздействия.

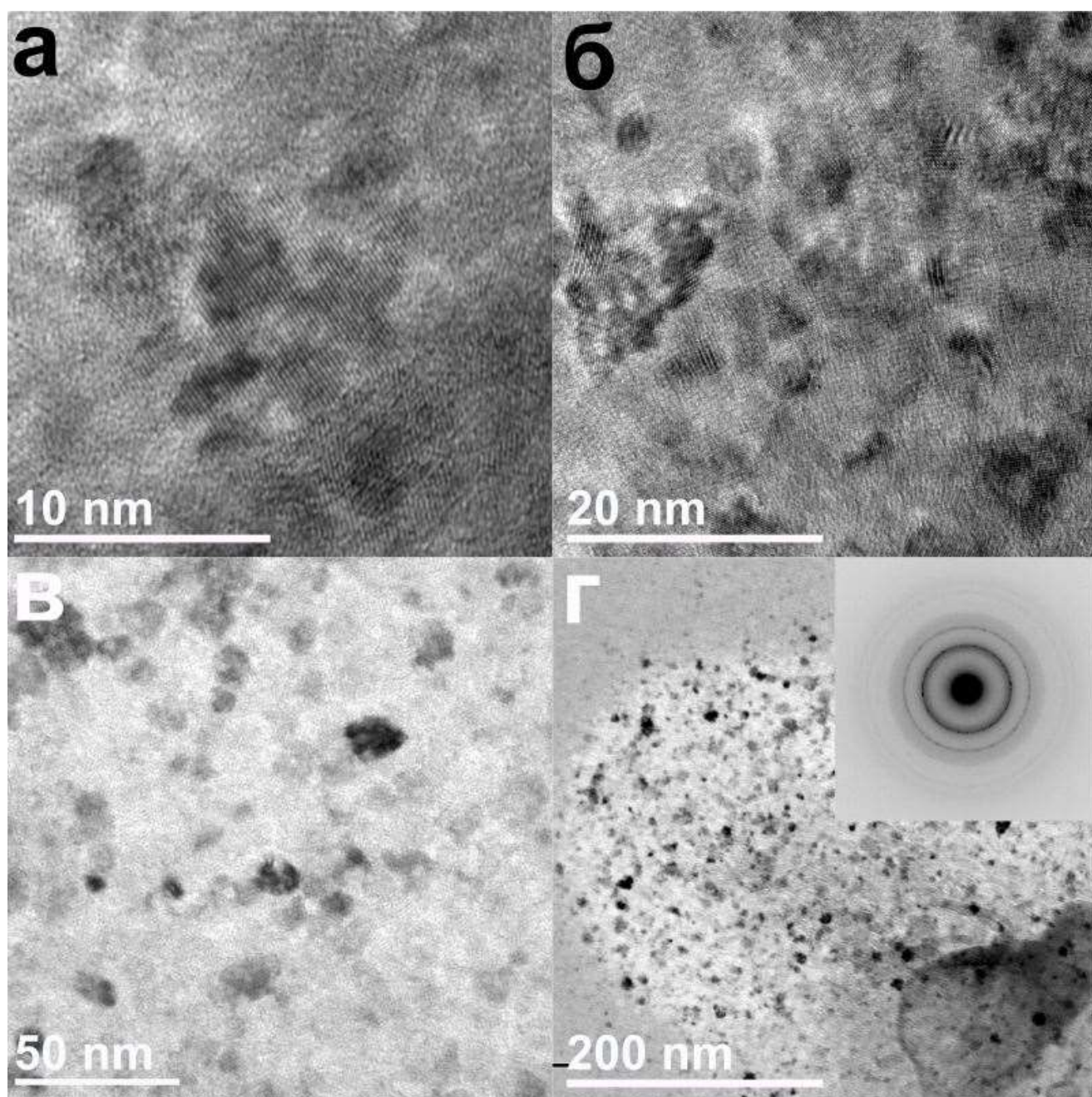


Рисунок 4.7.3. а, б — ВРЭМ-снимки участка пленки GST225 в процессе экспонирования электронным пучком и кристаллизации, хорошо различимы кристаллические решетки отдельных кристаллитов; в — участок закристаллизованной под пучком ПЭМ пленки GST, видны кристаллиты различного контраста; г — область кристаллизации пленки GST, к которой относятся участки на Рисунке 4.7.3 а, б, в; ЭГ на врезке имеет кольцевой вид, что также указывает на мелкокристаллический характер области на снимке.

На Рисунке 4.27 а Приложения приведен снимок двух поликристаллических областей, полученных аналогично области на Рисунке 4.7.3 г, однако, экспонирование было прекращено сразу после того, как во ВРЭМ-режиме визуально было отмечено формирование кристаллов, без съемки. Возможно, с меньшим временем экспонирования связана меньшая площадь

сформированных структур. На Рисунке 4.27 б приведена ЭГ, снятая совместно от двух зон кристаллизации. ЭГ имеет аналогичный кольцевой вид, полученной от области на Рисунке 4.7.3 г.

Были измерены ЭГ, Рисунок 4.7.4, полученные после кристаллизации под пучком ПЭМ в пленке состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Были рассмотрены фазы сурьмы (JCPDS 05-0562), теллура (JCPDS 04-0554, 01-0714), теллурида сурьмы Sb_2Te_3 (JCPDS 15-0874), ранее использованные в работе, без систематического совпадения $dhkl$. Так же рассмотрены карточки германия, кубического (04-0545) и тетрагонального (JCPDS 17-0900). Для фаз германия найдены частичные совпадения пиков, но не интенсивностей, особенно для наиболее яркого пика. По данным Springer Materials в CaRIne были построены модельные ячейки для известных для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ гексагональной и ГЦК-фаз и вычислены для них межплоскостные расстояния. По сопоставлению их с экспериментальными, с учетом интенсивностей наблюдаемых рефлексов, был сделан вывод о принадлежности выращенных поликристаллических участков в пленке к ГЦК фазе, Таблица 4.17 Приложения.

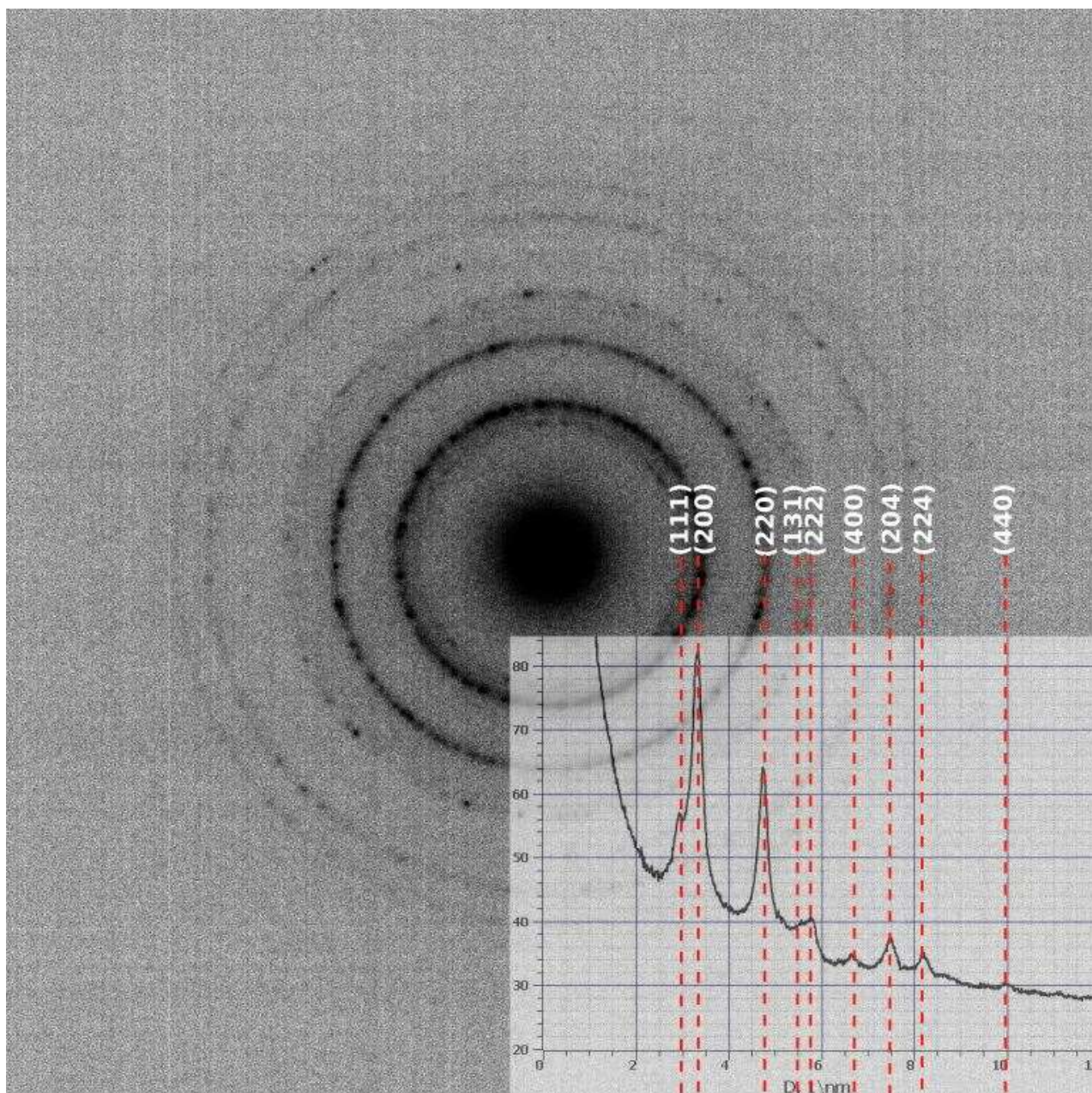


Рисунок 4.7.4. Кольцевая ЭГ кристаллизованной области образца GST225 с наложенной гистограммой интенсивности и проиндексированными рефлексами и пиками, соответствующими ГЦК-фазе.

Было отмечено изменение вида ЭГ при съемках с различными селекторными диафрагмами микроскопа. Так, при съемке с малыми диафрагмами ЭГ имеют точно-кольцевой вид, Рисунок 4.7.5 а. При съемке с диафрагмой наибольшего диаметра рефлексы ЭГ имеют вид колец, нередко несколько уширенных, Рисунок 4.7.5 б. Мы предполагаем, что это связано как с захватом пучком большей области образца, так и с увеличением в результате этого вклада в дифракцию кристаллитов размера порядка 5 нм, приводящих к уширению пиков, и захватом части аморфной фазы, Рисунок 4.7.6. Так же вероятна неоднородность соотношения долей аморфной и кристаллической фаз на площади экспонированной пленки.

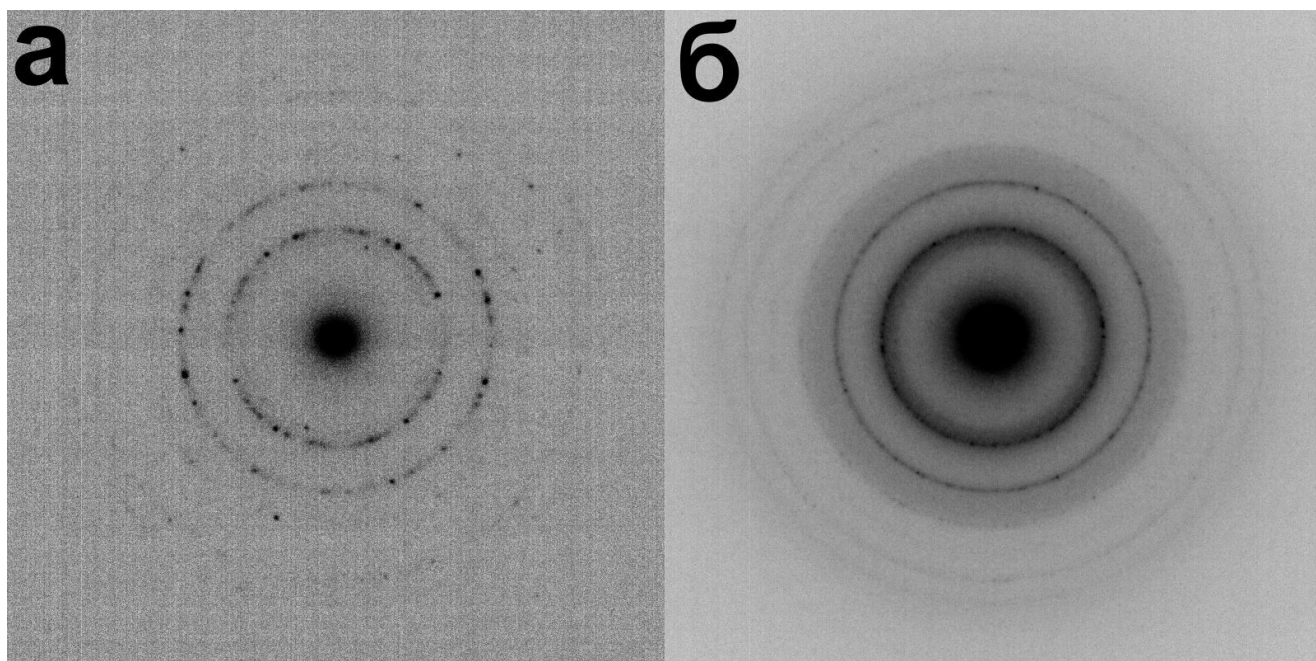


Рисунок 4.7.5. а – ЭГ поликристаллической области в образце GST225, снятая с наименьшей селекторной диафрагмой ПЭМ (S4), рефлексы имеют точечно-кольцевой вид; б – ЭГ поликристаллической области, снятая с наибольшей селекторной диафрагмой (S1), рефлексы имеют вид несколько уширенных более или менее однородных колец, также присутствует аморфное гало.

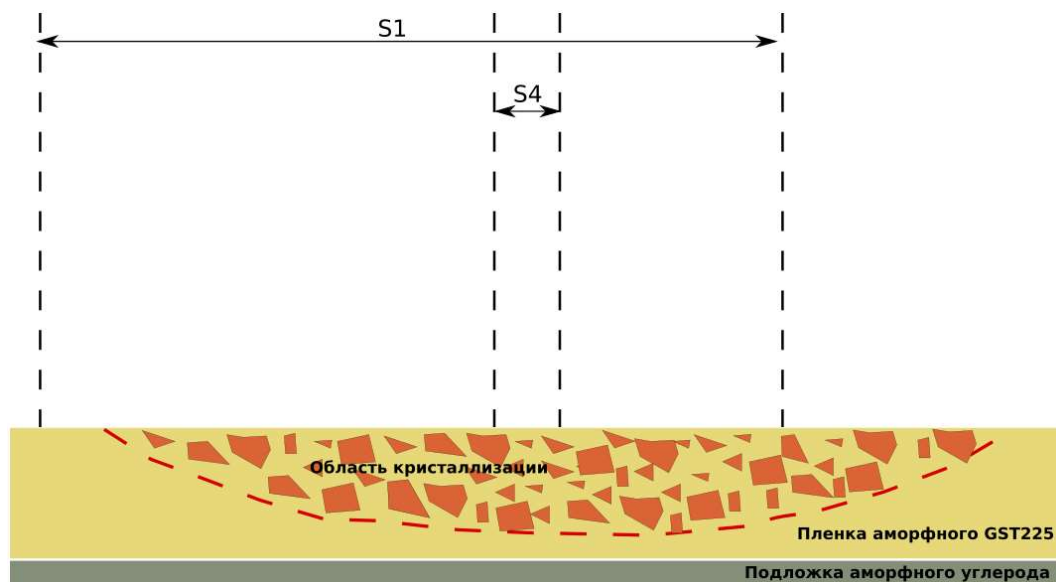


Рисунок 4.7.6. Принципиальная схема съемок ЭГ от кристаллизованной области с различными селекторными диафрагмами ПЭМ. Пунктирными прямыми условно обозначены диаметры диафрагм S4 и S1. (Отношение диаметров диафрагм – 1 к 10.)

Ещё один интересный эффект на ЭГ – наличие достаточно интенсивного гало между кольцевыми рефлексами (200) и (222), визуальнo резко обрывающегося после второго рефлекса.

Были построены гистограммы интенсивности от исходных необработанных снимков, показавшие действительно имеющий место излом интенсивности фона в районе $5,5 \text{ 1/нм}$ от центрального пятна ЭГ, что соответствует $d=1,82$ ангстрем. Для гало аморфного углерода второй пик интенсивности находится в области 5 1/нм от центрального пятна, таким образом, эти эффекты не связаны. В статье [55] приводится ЭГ от ГЦК-фазы GST225 (подтвержденной методом рентгеновской дифракции), имеющая такой же вид гало. Кроме того, в той же статье приведена ЭГ от аморфного GST225. Для нее второй пик интенсивности аморфного гало приходится так же на $d=1,82$ ангстрем. Поскольку при экспонировании электронным пучком кристаллы растут в аморфной матрице, что подтверждается ВРЭМ-снимками, можно предположить, что в поликристаллических областях так же ещё присутствует существенная доля аморфной фазы после прекращения воздействия. Совпадение положения пиков интенсивности аморфного гало с положением одного или нескольких рефлексов кристаллической фазы ведет к возникновению видимого эффекта «обрывающегося» или «ступенчатого» гало на картине аморфно-кристаллической дифракции. Такой эффект наблюдался, хотя и был менее выражен, и в других кристаллизуемых халькогенидных пленках, например, систем Sb-Se, Sb-Te, Bi_2Te_3 . Вместе с тем, такие рассуждения пока не позволяют ответить однозначно на вопрос, происходит ли нуклеация преимущественно на поверхности образца, или в объеме пленки. Его можно было бы разрешить, проведя съемку поперечных срезов кристаллизованных пленок, или же задействовав методы ПЭМ-томографии (со смещением фокуса пучка перпендикулярно плоскости образца), что так же трудноосуществимо, в виду высокой чувствительности пленки к воздействию.

4.8. Обсуждение

Полученные вакуумно напыленные пленки висмута не подвержены перекристаллизации под пучком ПЭМ JEM-2100 в доступных режимах работы. Устойчивость пленок может быть связана с высокой теплопроводностью металлической пленки, вследствие чего тепловая энергия пучка рассеивается на большой площади пленки и ребрах медной предметной сетки, в случае её близкого расположения. Перекристаллизации удалось добиться на низковольтном электронном микроскопе, обладающим автоэмиссионным катодом с большей яркостью пучка, в режиме сканирования. В результате этого воздействия в пленке образуются структуры – капли, натеки вещества, очевидно, формировавшиеся под действием поверхностного натяжения расплавленного металла, области почти полностью оголенной углеродной подложки – указывающие на начальный переход висмута в жидкое состояние, затем его частичное испарение, конденсацию и застывание.

Большая часть характерных микроструктур исходной пленки в областях перекристаллизации утрачивается. Исключение – области истонченной пленки, так же замощенные ограненными кристаллитами, и отдельные ограненные нанокристаллы, наблюдавшиеся так же в областях, не подвергнутых экспонированию пучком. Поскольку условия начальной конденсации пленки на подложке и перекристаллизации существенным образом отличаются, можно предположить, что эти кристаллы сохранились при испарении окружающего вещества, вероятно, за счет малого пятна теплового контакта с подложкой.

Аморфная составляющая в исходной кристаллической пленке висмута отсутствовала. Новые же структуры, сформировавшиеся в затвердевшей пленке, имеют как кристаллический (кристаллы-натеки, монокристаллические поля), так и аморфный характер (некоторые из сеткообразных структур). Аморфные структуры сформировались в областях образца, где большая часть вещества была удалена электронным пучком. Таким образом, можно предположить существование критической толщины пленки аморфного висмута в данных условиях, не превышающей единиц нанометров.

Для экспонирования тонкой (островково-лабиринтной) аморфной пленки Bi-Te был применен метод фокусирования пучка максимально возможной интенсивности. Это привело к незначительным изменениям морфологии и появлению в её составе некоторой доли кристаллической компоненты, выявляемой в режиме темнопольного ПЭМ.

Для экспонирования сплошной кристаллизованной и сплошной аморфной пленок был выбран метод с фокусировкой электронного пучка во ВРЭМ-режиме. Для кристаллической пленки это привело к изменению морфологии изгибных контуров и зонно-осевых картин, а также

заметным изменениям характера дифракции – усилению вклада мелкокристаллической компоненты. Для сплошной аморфной пленки воздействие привело к зарождению и росту отдельных монокристаллов в аморфной матрице, размерами единицы-десятки нм, различимых в режиме ПЭМ светлого поля.

Экспонирование пленки сурьмы производилось на границе раздела аморфной и кристаллической фаз, в области островково-лабиринтной структуры, где остановилось продвижение фронта спонтанной кристаллизации. Условия облучения были подобраны подходящими для видеосъемки. Фронт кристаллизации продолжил продвижение вглубь аморфной фазы, граница фаз сохраняла такой же сильно изрезанный вид, как и в исходном состоянии, однако, процесс происходил со скоростью несколько нм в секунду.

Кристаллизацию образцов пленки системы сурьма-селен удалось вызвать в областях, существенно различающихся по составу – с равным содержанием Sb и Se, с преобладанием Se, а также различающихся морфологически – сплошная пленка с наноканалами и островково-лабиринтная структура. Использовался метод экспонирования во ВРЭМ-режиме. Область кристаллизации при этом распространялась на площадь, значительно превышающую площадь пучка.

В случае кристаллизации сплошной пленки с равным содержанием компонент формировалась поликристаллическая область, образованная ромбо- и игловидными монокристаллами размерами десятки-сотни нм, без преимущественных кристаллографических ориентировок. Рост кристаллов в аморфной матрице продолжался и на границе области, при экспонировании пучком, интенсивность которого незначительно превышала обычную, применяемую при ПЭМ-съемке. Скорость роста составляла нанометры в секунду. Было также проведено экспонирование исходно кристаллической пленки – воздействие было выражено в изменении контраста наноструктур и было не столь значительным, как в случае аморфной пленки. Аморфизации достичь не удалось.

При наблюдениях во ВРЭМ-режиме отмечен рост в пленке под пучком отдельных, не связанных друг с другом кристаллитов, разделенных аморфным веществом. В процессе роста границы отдельных кристаллов смыкаются, и образуют сплошное поликристаллическое поле. На снимках ПЭМ при малом увеличении область кристаллизации также не имеет одного выраженного центра. Дифракция от области поликристаллическая. Все это указывает на нуклеационный механизм кристаллизации пленки сурьма-селен: зарождение множества отдельных кристаллов в области воздействия пучка и их независимый рост до смыкания границ.

При экспонировании во ВРЭМ-режиме островково-лабиринтной структуры в области с преобладанием селена наблюдалась кристаллизация отдельных исходно аморфных элементов – островков сурьмы и оболочек частиц Sb@Se .

Экспонирование пленки Sb-Te производилось в областях островково-лабиринтной структуры, на моно- и поликристаллическом участках. Для экспонирования использовался пучок ПЭМ максимальной интенсивности. Для монокристаллического участка воздействие привело к изменению контраста некоторых островков и изменению кристаллографической ориентировки. Для поликристаллического участка воздействие привело к изменению контраста толщины островков (их истончению) и частичному размытию границ между ними. Это указывает на имевшие место частичные расплавление и/или возгонку вещества в области под пучком. Таким образом, изменения в кристаллической пленке требуют большего энергетического воздействия, необходимого для перевода вещества в другое агрегатное состояние.

В образцах градиентных пленок Sb_2Te , полученных магнетронным напылением с градиентом толщины и подвергнутых вакуумному отжигу, наблюдаются яркие пары изгибных контуров, в отсутствие механической деформации образца свидетельствующих о сильном внутреннем изгибе кристаллической решетки. Локальный изгиб решетки достигает 135 град/мкм (образец 120С-90m).

В результате отжига образцы кристаллизовались из аморфного состояния. В областях наименьшей толщины в образцах 120С-90m, 145С-60s и 145С-48s наблюдался рост отдельных кристаллов гексагонального мотива огранки. Общей тенденцией кристаллизации является увеличение размеров кристаллов с увеличением толщины пленки. Изменение условий отжига повлияло на морфологию кристаллизованных пленок. С увеличением времени отжига наблюдалось увеличение линейных размеров растущих в пленке кристаллитов, наибольшие кристаллы наблюдаются в образце 120С-90m, отжигавшемся в течение 1,5 часов. Увеличение температуры отжига приводило к росту кристаллов меньших размеров. В образце, отжигавшемся при 200 С, в области наименьшей толщины формируется мелкокристаллическая пленка вместо отдельных зародышей кристаллов, также в области наибольшей толщины размеры кристаллитов наименьшие среди всех образцов серии.

Увеличение температуры отжига приводило к росту кристаллов меньших размеров. В образце 200С-48s, отжигавшемся при 200 С, в области наименьшей толщины формируется мелкокристаллическая пленка вместо отдельных зародышей кристаллов, также в области наибольшей толщины размеры кристаллитов наименьшие среди всех образцов серии. Это

указывает на рост нуклеации в образце при повышении температуры отжига, а так же одновременно с уменьшением толщины пленки.

Для всех образцов характерны одинаковые преимущественные кристаллографические ориентировки, определенные по данным дифракции электронов и наблюдаемым ЗОК – $[111]$, $[001]$, $[\bar{2}25]$, $[2\bar{2}1]$, $[122]$.

Часто наблюдаемые соседние идентифицированные ЗОК указывают на интегральный изгиб кристаллической решетки в образцах. Наибольший интегральный изгиб, 72 град/мкм, был зафиксирован в образце 120С-90m, что может указывать на влияние времени отжига. Вместе с тем, это значение относительно слабо превышает средний интегральный изгиб в образцах, составляющий порядка 50 град/мкм.

В градиентных образцах Sb_2Te , полученных магнетронным напылением, не наблюдалось спонтанной кристаллизации. Таким образом, аморфное состояние данного вещества более стабильно, чем в чистой сурьме. Кристаллизация происходила при термическом отжиге или воздействии пучка ПЭМ. По данным расшифровки ЭГ, вещество кристаллизуется в фазе, изоморфной фазе сурьмы. Однако, морфология растущих в пленке кристаллов сильно отличалась от морфологии кристаллов в спонтанно кристаллизовавшейся пленке сурьмы. Для больших температур отжига характерен рост более мелких кристаллов на всем протяжении градиента толщины (что указывает на нуклеационный механизм кристаллизации, наиболее показателен образец 48s- 200С), особенно в наиболее тонких областях пленок. Для большего времени отжига и меньшей температуры характерен рост более крупных кристаллов (кристаллизация роста), формирование более сильных интегрального и локального изгибов решетки кристаллов (120С- 90m). Это можно объяснить зарождением меньшего числа центров кристаллизации при меньшей температуре. Фактор времени в десятки минут, очевидно, не оказывает или почти не оказывает влияния на кристаллизацию, поскольку морфология образцов со временем отжига в десятки секунд и десятки минут отличается несущественно, т.е. рост кристаллов происходил, вероятно, в основном в течение нескольких секунд. Общей тенденцией для всей группы образцов является увеличение размеров формируемых кристаллитов и их плотности расположения на пленке с увеличением толщины. Полностью кристаллизованная термическим отжигом пленка замощена кристаллитами различных размеров и произвольной формы, какого-либо упорядочения или отдельных выделяемых центров кристаллизации в образцах не наблюдается, в отличие от образцов Sb , $Sb-Se$. Это объясняется взаимным блокированием роста соседних кристаллов, возникающих (вероятно, почти одновременно) из относительно многочисленных центров кристаллизации. Таким образом, становится невозможен рост крупных, размером десятки-сотни нм, сферолитов, подобных наблюдаемым в образцах Sb и $Sb-Se$. Образец

48s- 200С выделяется так же тем, что, вопреки общей тенденции, имеет наибольшее число центров кристаллизации в наиболее тонкой части пленки (мелкокристаллическая область, дающая кольцевую дифракцию). Наиболее вероятно, что в диапазоне температур от 145С до 200С лежит точка, в которой влияние температуры начинает превалировать над влиянием толщины пленки на кристаллизацию образцов Sb_2Te . Контролируемый *in situ* нагрев образца в специальном ПЭМ-держателе с нагревательным элементом мог бы прояснить взаимодействие этих факторов (однако, дополнительно возник бы фактор влияния электронного пучка, о чем ниже).

Наибольшие значения интегрального и локального изгиба решетки характерны для образца, отжигавшегося при температуре 120°С в течение полутора часов. Суммарный интегральный изгиб кристаллической решетки в образцах достигает 70 град/мкм, локальный изгиб достигает 135 град/мкм. Преобладающая кристаллографическая ориентировка - [001], как и в других образцах на основе сурьмы; другие распространенные ориентировки - [122], [225], [111].

Характер кристаллизации магнетронно напыленной пленки Sb_2Te методом пучка максимальной яркости существенно отличается от такового при термической кристаллизации. В отличие от монокристаллов, в данном случае формируется поликристаллическая область, примерно соответствующая области воздействия пучка. В центре области, диаметром порядка 300 нм, где была достигнута наибольшая интенсивность пучка ПЭМ, наблюдаются кристаллиты размером до десятков нанометров. Это указывает на нуклеационный механизм кристаллизации – одновременное зарождение множества соседних близких кристаллизационных центров в области образца. За пределами центральной области видны значительно большие кристаллиты, размерами сотни нанометров, вытянутые в радиальном направлении от центра области кристаллизации. Это указывает на механизм кристаллизации роста – разрастание кристаллической фазы от отдельных центров кристаллизации (расположенных в данном случае близко, по наружному краю нуклеационной области). Так же, такая морфология области кристаллизации отчасти подобна морфологии текстурированных областей кристаллизации в образцах сурьмы, замощенных веерообразно расходящимися от центра сильно вытянутыми кристаллами. Однако, в чистой сурьме такая кристаллизация происходила спонтанно, центры кристаллизации были одиночными (рост сферолитов с центральным монокристаллом). Отличия заметны и при расшифровке ЭГ: хотя большинство рефлексов по-прежнему соответствует сурьме, часть рефлексов не удалось соотнести с известными возможными фазами.

Пленка системы GST показала наибольшую чувствительность к воздействию электронного пучка. Пленка экспонировалась пучком максимальной ярости и пучком во ВРЭМ-

режиме, а также пучком с ускоряющим напряжением 80 кВ. Во всех этих случаях в пленке происходили изменения. При облучении пучком максимальной яркости пленка получала повреждения во всех случаях, однако, сохраняла при этом аморфное состояние. При облучении пучком 200 кВ в пленке наблюдались вспучивания и коробления. При облучении пучком на 80 кВ наблюдалась конденсация пленки в каплевидные структуры и её частичное испарение на участках площадью несколько мкм².

При облучении во ВРЭМ-режиме в пленке стабильно наблюдалось начало роста нанокристаллов, а при переходе в режим малых увеличений ПЭМ в пленке обнаруживались поликристаллические области, площадью превосходящие площадь пучка в режиме ВРЭМ. По результатам расшифровки кольцевых ЭГ, был сделан вывод о принадлежности кристаллизованных участков к ГЦК фазе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Так же, исходя из вида ЭГ, содержащих аморфное гало, и снимков ВРЭМ, демонстрирующих рост кристаллитов в аморфной матрице, можно сделать вывод о значительной доле аморфной фазы, сохраняющейся в кристаллизуемых участках после завершения воздействия пучка.

Вид кристаллизованных областей, состоящих из множества кристаллов размерами единицы-десятки нанометров, в т.ч. в аморфной матрице, указывает на нуклеационный механизм кристаллизации. Это, помимо вида ЭГ, так же согласуется с предположением о сохранении значительной доли аморфной фазы в области воздействия пучка. Интересно, что в ряде наших экспериментов перегревание пленки пучком ПЭМ вызывало её расплавление и частичное испарение, без дальнейшей кристаллизации. Факт расплавления пленки согласуется с кристаллизацией в ГЦК-фазе, являющейся высокотемпературной. Кристаллизация происходила только под воздействием пучка ПЭМ при условии высокой локальности и интенсивности (ВРЭМ-пучок), из исходного аморфного состояния. Вероятно, для данного халькогенидного состава это необходимое условие зарождения точечных центров кристаллизации, без распространения энергии пучка в большом объеме пленки.

4.9. Основные выводы главы

Для экспонирования тонких халькогенидных пленок применялись два основных режима работы ПЭМ: фокусировка на образце пучка максимальной интенсивности в отсутствие конденсорных диафрагм; фокусировка пучка на участке образца площадью несколько тыс. квадратных нанометров в режиме ВРЭМ. Эти методы применялись на участках пленок различного состава, толщины, морфологии и приводили к различным результатам.

В ходе экспериментов были предприняты попытки кристаллизации и рекристаллизации *in situ* тонких пленок висмута, сурьмы, систем сурьма-селен, сурьма-теллур, висмут-теллур, германий-сурьма-теллур. В ПЭМ с базовым ускоряющим напряжением 200 кВ и термополевым катодом не удалось добиться условий для рекристаллизации пленок висмута, поэтому экспонирование было выполнено на другом приборе, с более ярким автоэмиссионным катодом. Аморфизации без расплавления образца ни в одном эксперименте на ПЭМ достичь не удалось. Частичная аморфизация наблюдалась лишь в пленках висмута после плавления. В образце GST225 пленка оставалась аморфной даже после расплавления и застывания.

Пленка висмута оказалась наиболее устойчивой к воздействию пучка, что может быть объяснено высокой тепло- и электропроводностью металла, приводящим к рассеянию энергии пучка, несмотря на относительно низкую температуру плавления. При рекристаллизации в этой пленке произошли наиболее заметные морфологические изменения – появление кристаллонаплывов и капель висмута, появление участков голой углеродной подложки, сетки аморфного висмута. При этом в рекристаллизованной пленке сохранились и некоторые структуры исходной, такие, как ограниченные нанокристаллы.

Наиболее восприимчивой к воздействию пучка стала пленка GST. Изменения в пленке происходили даже под пучком ПЭМ при ускоряющем напряжении 80 кВ. Однако, метод с применением пучка максимальной яркости приводил только к повреждениям пленки в результате локального оплавления. Метод с использованием пучка в режиме ВРЭМ приводил к формированию поликристаллических областей.

В пленке сурьмы под действием пучка ПЭМ возобновился процесс роста фронта кристаллизации, остановленный с прекращением спонтанного начального процесса.

Экспонирование аморфных пленок системы висмут-теллур двумя методами привело к относительно слабому росту кристаллической фазы в аморфной матрице. В случае кристаллической пленки оно привело к некоторым изменениям структуры - увеличению доли мелкокристаллической фазы.

Экспонирование кристаллической пленки сурьма-теллур методом с применением пучка максимальной яркости приводило к локальному изменению морфологии или кристаллографической ориентировки.

Воздействие на аморфную пленку системы сурьма-селен пучком в режиме ВРЭМ приводило, для области однородной пленки с равными долями селена и сурьмы, к росту поликристаллической фазы. Дальнейшее экспонирование пучком меньшей интенсивности приводило к росту отдельных монокристаллов Sb_2Se_3 в аморфной матрице на границе фаз. В случае островково-лабиринтной структуры с преобладанием селена ВРЭМ-пучок приводил к локальной кристаллизации островков сурьмы и оболочек частиц Sb@Se .

В ходе экспериментов легче, меньшей интенсивностью пучка можно было добиться продолжения роста уже имеющихся в пленке кристаллов, чем зарождения новых.

Метод с применением пучка в режиме ВРЭМ, в целом, отличается большей стабильностью результатов, и позволяет запустить кристаллизацию в большинстве случаев. С его помощью можно создавать кристаллические зоны в аморфных образцах с достаточно высокой локализацией. В ходе наблюдений во ВРЭМ-режиме мы видим зарождение и рост центров кристаллизации на уровне атомной решетки, в соответствие с теорией фазового перехода. Возможно, так же играет роль преднагрев пленки в ходе юстировок. Следует так же принимать во внимание тепло- и электропроводные свойства материалов образцов.

Аморфное состояние чистой пленки сурьмы наименее стабильно среди всех рассмотренных образцов. Спонтанная кристаллизация в ней происходит уже при нормальных условиях. То же справедливо и для образцов с преобладанием сурьмы в составе – Sb-Se , Sb-Te . Однако, при уменьшении доли сурьмы в сплаве до 60% и ниже аморфные пленки остаются стабильными – образцы Sb_2Te , GST225, пленка с равным содержанием сурьмы и селена. При этом в них по-прежнему легко вызвать кристаллизацию нагревом до относительно невысоких температур или экспонированием электронным пучком. Для термической кристаллизации, как и для спонтанной, более характерен механизм роста монокристаллов. Для кристаллизации пучком ПЭМ более характерен нуклеационный механизм. Также нуклеация усиливается в наиболее тонких пленках при повышенных температурах отжига. Авторы [77] в контексте модели трансротационного кристалла говорят о поверхностной нуклеации. Действительно, поверхность пленки, как граница раздела, обладает большим потенциалом для зарождения центров кристаллизации. Кроме того, в случае экспонирования ПЭМ-пучком, образцу передается не только энергия омического нагрева, но и кинетическая энергия взаимодействия падающих электронов с поверхностью. Однако, не видится причин исключать и объемную нуклеацию,

особенно в случае термического отжига образцов. Механизм прорастания кристаллов из объема пленки не должен принципиально отличаться от прорастания с поверхности, и так же может приводить к сильному внутреннему изгибу решетки кристалла, в соответствие с моделью. Это подтверждается наблюдениями кристаллов с изгибными контурами в пленках Sb_2Te , где число кристаллов растет с увеличением толщины образца, а так же с увеличением температуры отжига (в последнем случае даже в большей степени, см. образец 48s-200C).

Рост кристаллов в стабильных пленках при наличии центров кристаллизации требует меньших энергозатрат – этот процесс наблюдался в ходе съемки ПЭМ в режимах обычной и даже пониженной интенсивности. Перекристаллизация образцов была сопряжена с более значительными энергетическими затратами (большее время экспонирования пучком ПЭМ) и не приводила к критическим изменениям морфологии.

Так же в пленках на основе сурьмы наблюдался эффект влияния связности структуры и размера её элементов на процесс кристаллизации. Спонтанная и вынужденная кристаллизация прекращалась в области градиента толщины, переходящей от лабиринтной структуры к отдельным или слабосвязанным аморфным островкам. Так же, островки оставались стабильно аморфными и стойкими к пучку максимальной яркости. В островках-частицах core-shell Sb@Se , Sb@Te под ВРЭМ-пучком имела место кристаллизация ядер и, частично, оболочек. Предел толщины роста кристалла, исходя из измерений профилей аморфных островков, порядка 5 нм. Это может служить косвенным свидетельством того, что нуклеация происходит в объеме, а не на поверхности образца – при толщине меньше критической вероятность такого события, как формирование центра кристаллизации, становится крайне малой.

Образцы пленок висмута и Bi-Te также имеют высокую способность к кристаллизации. В исходных образцах не было выявлено наличия аморфных участков. В пленке Bi аморфные структуры были обнаружены только после плавления и испарения большей части вещества с поверхности подложки. В этом случае так же можно предполагать существование критической толщины кристаллизации, порядка единиц нанометров. Пленка Bi-Te не продемонстрировала каких-либо эффектов влияния толщины или связности, кристаллизованы были даже островки размером единицы нанометров в начале градиента толщины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены закономерности кристаллизации рассмотренных исходно аморфных пленок A^V - B^{VI} . В случае градиентного напыления, кристаллизация начинается, обычно, в центрах, расположенных в наиболее толстой части пленки, и распространяется в область наименьшей толщины, где останавливается фронт спонтанной кристаллизации.
2. Определена критическая толщина пленки для кристаллизации – порядка 5 нм. Внутренняя разориентировка решетки кристаллов имеет величину до порядка 100 град/мкм и коррелирует с толщиной пленок.
3. Проанализированы процессы вынужденной кристаллизации тонких пленок под действием температуры или электронного пучка. Для кристаллизации электронным пучком характерно формирование поликристаллических областей без преимущественной ориентировки (нуклеационный механизм). При термической кристаллизации конкурентно протекают процессы нуклеации и роста – возникновение множества центров кристаллизации на поверхности и в объеме образца, и разрастание кристаллической фазы в аморфные области, свободные от соседних кристаллов. Центр кристаллизации может быть контролируемо создан практически в любой области пленки; так же может быть возобновлен остановившийся спонтанный рост кристаллов. Это открывает возможности создания аморфно-кристаллических областей заданной конфигурации в целях экспериментов *in situ*.
4. Определен фазовый состав и кристаллическая структура нанопорошков сульфидов цинка, свинца, скандия, полученных химическим осаждением. В частицах образцов ZnS выявлена фаза с близким кристаллическим порядком, переходная к аморфной. В составе образцов ZnS и PbS обнаружены двухфазные частицы, фазы в которых разделяет кристаллический интерфейс.

В рамках дальнейшей разработки темы предполагается исследовать предложенными в работе методами другие группы фазопеременных материалов. Также предполагается исследовать свойства рассмотренных материалов другими методами анализа. Предполагается работа с образцами сульфидных нанопорошков для поиска условий синтеза материалов с оптимальными свойствами. Ожидается участие в реализации проектов, направленных на практическое применение исследованных групп материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 19-32-90255 и РНФ 17-79-20165.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Lu, Y. Magnetically tightened form-stable phase change materials with modular assembly and geometric conformality features. / Y. Lu, D. Yu et al. // Nature Communications – 2022 – V. 13 – 1397.
- [2] Ali, U. E. Real-time nanomechanical property modulation as a framework for tunable NEMS. / U. E. Ali, G. Modi, R. Agarwal and H. Bhaskaran // Nature Communications – 2022 – V. 13 – 1464.
- [3] Hu, J. Cr-doped Sb₂Te materials promising for high performance phase-change random access memory. / J. Hu, C. Lin et al. // Journal of Alloys and Compounds – 2022 – V. 908 – 164593.
- [4] Jiang, T.-T. Progressive amorphization of GeSbTe phase-change material under electron beam irradiation. / T.-T. Jiang, J.-J. Wang et al. // APL Materials – 2019 – V. 7 – 081112.
- [5] Song, S. A. In situ dynamic HR-TEM and EELS study on phase transitions of Ge₂Sb₂Te₅ chalcogenides. / S. A. Song, W. Zhang, H. S. Jeong, J.-G. Kim and Y.-J. Kim // Ultramicroscopy – 2008 – V. 108 – pp. 1408-1419.
- [6] Wang, G. Improved thermal stability of C-doped Sb₂Te films by increasing degree of disorder for memory application. / Thin Solid Films – 2016 – V. 615 – pp. 345-350.
- [7] Stoilova, A. Kinetics of Ge-Se-In Film Growth. / A. Stoilova, P. Petkova, Y. Nedeva and B. Monchev // AIP Conference Proceedings – 2010 – V. 1203 – 398.
- [8] Adam, A. M. Optical properties of thin Bi₂Te₃ films synthesized by different techniques. / A. M. Adam, M. Tolan, A. A. Refaat, A. Nafady, P. Petkov and M. Ataalla // Superlattices and Microstructures – 2021 – V. 155 – 106909.
- [9] Kurokawa, Y. Fabrication of BaSi₂ homojunction diodes on Nb-doped TiO₂ coated glass substrates by aluminum-induced crystallization and two-step evaporation method. / Y. Kurokawa, T. Yoshino, K. Gotoh, S. Miyamoto and N. Usami // Japanese Journal of Applied Physics – 2022 – V. 61 - SC1029.
- [10] Hellgren, N. Synthesis and characterization of TiB_x ($1.2 \leq x \leq 2.8$) thin films grown by DC magnetron co-sputtering from TiB₂ and Ti targets / N. Hellgren, A. Sredenschek et al. // Surface and Coatings Technology – 2022 – V. 433 – 128110.
- [11] Bouška, M. Radio-frequency magnetron co-sputtered Ge-Sb-Te phase change thin films. / M. Bouška, V. Nazabal, J. Gutwirth, T. Halenkovič and P. Němec // Journal of Non-Crystalline Solids – 2021 – V. 569 – 121003.

- [12] Noguchi, T. Low-temperature poly Si TFTs via BLDA for a Ne-sputtered Si film using sputtered gate SiO₂ / T. Noguchi and T. Okada // Journal of Information Display – 2018 – V. 19, № 4 – pp. 159-164.
- [13] Kim, N. The structure of ion beam sputtered amorphous alumina films and effects of Zn doping: High-resolution ²⁷Al NMR / N. Kim, R. Bassiri, M. M. Fejer and J. F. Stebbins // Journal of Non-Crystalline Solids – 2014 – V. 405 – pp. 1-6.
- [14] liu, X. Comparing amorphous silicon prepared by electron-beam evaporation and sputtering toward eliminating atomic tunneling states. / X. Liu, M. R. Abernathy et al. // Journal of Alloys and Compounds – 2021 – V. 855 – 157431.
- [15] Meinders, E. R. Determination of the Crystallisation Kinetics of Fast-Growth Phase-Change Materials for Mark-Formation Prediction. / E. R. Meinders and M. H. R. Lankhorst // Japanese Journal of Applied Physics – 2003 – V. 42 – pp. 809-812.
- [16] Radhakrishnan, S. Electrodeposited partially oxidized Bi & NiCo alloy based thin films for aqueous hybrid high energy microcapacitor. / S. Radhakrishnan, R. Sekar et al. // Journal of Alloys and Compounds – V. 888 – 161453.
- [17] Xenogiannopoulou, E. Ultrathin epitaxial Bi film growth on 2D HfTe₂ template. / E. Xenogiannopoulou, D. Tsoutsou et al. // Nanotechnology – 2022 – V. 33 – 015701.
- [18] Minenkov, A. A. Effect of size on phase transformation temperatures in Ge/Bi/Ge films. / A. A. Minenkov, A. P. Kryshnal and S. I. Bogatyrenko // Journal of Alloys and Compounds – 2018 – V. 756 – pp. 50-56.
- [19] Kim, Y. T. Phase transformation mechanism of In–Sb–Te through the boundary reaction between InSb and InTe. / Y. T. Kim, E. T. Kim, C. S. Kim and J. Y. Lee // Rapid Research Letter – 2011 – V. 5(3) – pp. 98-100.
- [20] Liu, B. Characteristics of chalcogenide nonvolatile memory nano-cell-element based on Sb₂Te₃ material / B. Liu, Z. Song, S. Feng, B. Chen // Microelectronic Engineering -2005 - Vol. 82 - Issue 2, P. 168-174.
- [21] Ding, K. Boosting crystallization speed in ultrathin phase-change bridge memory device using Sb₂Te₃ / K. Ding, B. Chen, F. Rao // Materials Science in Semiconductor Processing – 2021 – V. 136. – 105999.

- [22] Li, P. Interfacial engineering of solution-processed Bi₂Te₃-based thermoelectric nanocomposites via graphene addition and liquid-phase-sintering process. / P. Li, J. Shi et al. // Chemical Engineering Journal – 2022 – V. 440 – 135882.
- [23] Jaldurgam, F. F. Thermal and mechanical stability of microwave sintered cold compact bismuth telluride thermoelectric material. / F. F. Jaldurgam, Z. Ahmad et al. // Materials Today Communications – 2022 – V. 31 – 103345.
- [24] Xiao, Z. The fabrication of nanoscale Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ multilayer thin film-based thermoelectric power chips / Z. Xiao, K. Kisslinger, E. Dimasi, J. Kimbrough // Microelectronic Engineering. – 2018. - V. 197, P. 8-14.
- [25] Mamura, H. A review on bismuth telluride (Bi₂Te₃) nanostructure for thermoelectric applications / H. Mamura, M. R. A. Bhuiyan, F. Korkmaz and M. Nil // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018 – V. 82(3). - P. 4159-4169.
- [26] Choi, H. Enhancement in thermoelectric properties of Te-embedded Bi₂Te₃ by preferential phonon scattering in heterostructure interface / H. Choi, K. Jeong et al. // Nano Energy. – 2018 – V. 47. - P. 374-384.
- [27] Kampmeier, J. Selective area growth of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ topological insulator thin films / J. Kampmeier, C. Weyrich et al. // Journal of Crystal Growth. – 2016 - V. 443, P. 38- 42.
- [28] Le, P. H. Thickness-dependent magnetotransport properties and terahertz response of topological insulator Bi₂Te₃ thin films / P. H. Le, P.-T. Liu, C. W. Luo, J.-Y. Lin and K. H. Wu // Journal of Alloys and Compounds. – 2017 – V. 692. - P. 972-979.
- [29] Kampmeier, J. Selective area growth of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ topological insulator thin films / J. Kampmeier, C. Weyrich, M. Lanius. M. Schall, E. Neumann, G. Mussler, T. Schäpers, D. Grützmacher // Journal of Crystal Growth – 2016 – V. 443 – P. 38-42.
- [30] Locatelli, L. Magnetotransport and ARPES studies of the topological insulators Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ grown by MOCVD on large-area Si substrates. / L. Locatelli, A. Kumar, P. Tsipas, A. Dimoulas, E. Longo and R. Mantovan // Scientific Reports – 2022 – V. 12 – 3891.
- [31] Thorat, J. B. Nanocrystalline Bi₂Te₃ thin films synthesized by electrodeposition method for photoelectrochemical application / J. B. Thorat, S. V. Mohite et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018 – V. 79. - P. 119-126.

- [32] Buga, S. G. Superconductivity in bulk polycrystalline metastable phases of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 quenched after high-pressure–high-temperature treatment / S. G. Buga, V. A. Kulbachinskii et al. // Chemical Physics Letters. – 2015 – V. 631. - P. 97-102.
- [33] Ren, K. Study on the phase change behavior of nitrogen doped Bi_2Te_3 films / K. Ren, R. Li et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018 – V. 754. - P. 227-231.
- [34] Wuttig, M. Phase-change materials for rewriteable data storage // M. Wuttig and N. Yamada / Nature Materials. – 2007 - V. 6. - P. 824-832.
- [35] Stiddard, M. H. B. Thin films of antimony on metallic substrates: crystallite orientation and critical thickness for the occurrence of the amorphous-crystalline phase transition / M. H. B. Stiddard // Journal of Materials Science Letters – 1985 -V. 4 - P. 1157-1159.
- [36] Chaudhary, K. L. Studies on Thin Films of Antimony Vacuum Evaporated from a Knudsen-Type Source / K. L. Chaudhary, Ramesh Kumar, A. K. Chopra // Defence Science Journal – 2000 - V. 50 - P. 411-418.
- [37] Hashimoto, M Crystallization of amorphous antimony films on silver films / M. Hashimoto, K. Kambe // Thin Solid Films – 1982 - V 94 - P. 185-190.
- [38] Kaiser, N. Nucleation of Antimony on Amorphous Carbon / N. Kaiser // Phys. Stat. Sol. (a) – 1984 - V. 81, Iss. 1 - P. 99-103.
- [39] Hashimoto, M. Growth and crystallization of amorphous antimony films obliquely deposited in a vacuum of 10^{-5} Pa / M. Hashimoto // Thin Solid Films – 1984 – V. 115 - Iss. 4 - P. 309-314.
- [40] Hashimoto, M. Effect of electron irradiation on crystallization of vacuum-deposited amorphous antimony films / M. Hashimoto, A. Tabel, S. Tajima, M. Kato // Thin Solid Films – 1984 – V. 113 -Iss. 2 - P. 25-27.
- [41] Maki, K. Crystallization Thickness of Amorphous Sb Film on GeO_x Film Substrate in a Vacuum of 10^{-5} Torr / K. Maki // Japanese Journal of Applied Physics – 1980 - V. 19 - № 11 - P. 2069-2073.
- [42] Kaiser, N. Crystallization of amorphous antimony films / N. Kaiser // Thin Solid Films – 1984 - V. 116 - P. 259-265
- [43] Kaiser, N. Review of the fundamentals of thin-film growth / N. Kaiser // Applied Optics – 2002 - V. 41, Iss. 16 - P. 3053-3060.
- [44] Muller, H. Simulation of spherulitic crystallization in thin amorphous antimony films / H. Muller // phys. stat. sol. (a) – 1981 - V. 66 - Iss. 1 - P. 199-205.

- [45] Muller, H. Simulation of oriented crystallization in evaporated antimony thin films / H. Muller // *phys. stat. sol. (a)* – 1982 - V. 70 - Iss. 1 - P. 249-255.
- [46] Xiao, Z. The fabrication of nanoscale Bi₂Te₃/ Sb₂Te₃ multilayer thin film-based thermoelectric power chips / Z. Xiao, K. Kisslinger, E. Dimasi, J. Kimbrough // *Microelectronic Engineering* - 2018 - Vol. 197 - P. 8-14.
- [47] Champier, D. Thermoelectric generators: A review of applications / D. Champier // *Energy Conversion and Management*. - 2017 – V. 140. - P. 167-181.
- [48] Liu, G. The investigations of characteristics of Sb₂Te as a base phase-change material / G. Liu, L. Wu et al. // *Solid-State Electronics*. – 2017 – V. 135. - P. 31-36.
- [49] Liu, B. Characteristics of chalcogenide nonvolatile memory nano-cell-element based on Sb₂Te₃ material / B. Liu, Z. Song, S. Feng, B. Chen // *Microelectronic Engineering*. - 2005 - V. 82, Issue 2. - P. 168-174.
- [50] Kooi, B. J. On the crystallization of thin films composed of Sb_{3.6}Te with Ge for rewritable data storage / B. J. Kooi and J. Th. M. De Hosson // *Journal of applied physics*. – 2004 – V. 95(9) – P. 4714-4721.
- [51] Yamada, N. Structure of laser-crystallized Ge₂Sb_{2+x}Te₅ sputtered thin films for use in optical memory / N. Yamada and T. Matsunaga // *Journal of Applied Physics*. – 2000 – V. 88. – P. 7020-7028.
- [52] Friedricha, I. Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements. / I. Friedricha and V. Weidenhof // *Journal of applied physics* – 2000 – V. 87(9) – pp. 4130-4134/
- [53] Rimini, E. Crystallization of sputtered-deposited and ion implanted amorphous Ge₂Sb₂Te₅ thin films / E. Rimini, R. De Bastiani, E. Carria, M. G. Grimaldi, G. Nicotra, C. Bongiorno and C. Spinella // *Journal of Applied Physics* – 2009 – V. 105 – 123502.
- [54] Chandra Mallik, R. C. Growth of Bi–Sb alloy thin films and their characterization by TEM, PIXE and RBS. / R. Chandra Mallik and V. Damodara Das // *Solid State Communications* – 2005 – V. 134 – pp. 211-216.
- [55] Ryu, H. Microscopic behavior of Sb in chalcogenide materials for crystallization process. / H. Ryu, Y. You, M. C Paek and K. Kang // *Materials Science and Engineering A* - 2007 – V. 449 – pp. 573-577.
- [56] Wang, X. Preparation and electrical transport properties of nanostructured Sb₂Se₃ films fabricated by combining spin-coating and gas-induced reduction / X. Wang, K. F. Cai, F. Shang and S. Chen // *J Nanopart Res.* – 2013 – V. 15 - 1541.

- [57] Wu, W. Physical properties and structure characteristics of titanium-modified antimony-selenium phase change thin film / W. Wu, Y. Sun, X. Zhu, B. Shen, J. Zhai, and Z. Yue // *Applied Physics Letters* - 2021 – V. 118. – 081903.
- [58] Cheng, L. CdS-based photocatalysts / L. Cheng, Q. Xiang, Y. Liao, H. Zhang // *Energy Environ. Sci.* – 2018 – V. 11. – pp. 1362–1391.
- [59] Lee, G.-J. Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review // G.-J. Lee, J. J. Wu // *Powder Technology* 2017 – V. 318 – pp. 8–22.
- [60] Smet, P. F. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future – Review / P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens and D. Poelman // *Materials* – 2010 – V. 3 – pp. 2834-2883.
- [61] Mendhe, A. C. Core-shell cadmium sulphide @ silver sulphide nanowires surface architecture. Design towards photoelectrochemical solar cells. / A. C. Mendhe, S. Majumder, N. Nair and B. R. Sankapal // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2021 – V. 587 – pp. 715-726.
- [62] Sahraei, R. Synthesis and photoluminescence properties of Ru-doped ZnS quantum dots. / R. Sahraei, F. Mohammadi, E. Soheyli and M. Roushani // *Journal of Luminescence* – 2017 – V. 187 – pp. 421-427.
- [63] Darafarin, S. Effect of deposition temperature on structural and optical properties of chemically grown nanocrystalline Ni doped ZnS thin films. / S. Darafarin, R. Sahraei and A. Daneshfar // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016 – V. 658 – pp. 780-787.
- [64] Chaitanya Kumar, K. Structural, optical and magnetic properties of Sn doped ZnS nano powders prepared by solid state reaction. / K. Chaitanya Kumar, N. Madhusudhana Rao, S. Kaleemulla and G. Venugopal Rao // *Physica B* – 2017 – V. 522 – pp. 75-80.
- [65] Popov, I. S. Nitrogen-doped ZnS nanoparticles Soft-chemical synthesis EPR. / I. S. Popov, N. S. Kozhevnikova, M. A. Melkozerova, A. S. Vorokh and A. N. Enyashin // *Materials Chemistry and Physics* – 2018 – V. 215 – pp. 176-182.
- [66] Sadovnikov, S. I. Synthesis and optical properties of nanostructured ZnS and heteronanostructures based on zinc and silver sulfides. / S. I. Sadovnikov, A. V. Ishchenko and I. A. Weinstein // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020 – V. 831 – 154846.
- [67] Mansur, A. A. P. «Green» colloidal ZnS quantum dots chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes Study of the photodegradation of organic dye pollutants. / A. A. P. Mansur , H. S. Mansur, F. P. Ramanerya, L. C. Oliveira and P. P. Souza // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2014 – V. 158-159 – pp. 269-279.

- [68] Lee, G.-J. Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications – A review / G.-J. Lee and J. J. Wu // Powder Technol. – 2017 – V. 318. – pp. 8–22.
- [69] Tie, L. Facile fabrication of N-doped ZnS nanomaterials for efficient photocatalytic performance of organic pollutant removal and H₂ production / L. Tie, R. Sun, H. Jiang, Y. Liu, Y. Xia, Y.-Y. Li, H. Chen, C. Yu, S. Dong, J. Sun, J. Sun // J. All. Com. – 2019 – V. 807. - 151670.
- [70] Zhao, D. Recent advances in the TiO₂/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells / D. Zhao and C.- F. Yang // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2016 – V. 54. –P. 1048–1059.
- [71] Judy Azar, A. R. An easy-to-work precursor and low-temperature method for synthesis of ultrafine and high purity SnS and PbS semiconductor nanoparticles. / A. R. Judy Azar // Inorganic Chemistry Communications – 2021 – V. 131 – 108767.
- [72] Vorokh, A. S. Nanostructured ZnS with Random Close-Packed Structure: Synthesis, Formation Rate, and Crystal Structure Study. / A. S. Vorokha, N. S. Kozhevnikovaa, A. A. Uritskaya and V. G. Bamburov // Physical Chemistry – 2016 – V. 470(2) – pp. 141-144.
- [73] Kozhevnikova, N. S. Effect of chemical reaction mechanism on the formation of ZnS colloid particles with structure disordering. / N. S. Kozhevnikova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov and A. S. Vorokh // Materials Science in Semiconductor Processing – 2020 – V. 113 – 105047.
- [74] Hirsch, P. B., Howie, A., Nicholson, R. B., Pashley, D. W., Whelan, M. J. Electron microscopy of thin crystals / London: Butterworths, 1965. – 549 P.
- [75] Delivignette, P. A Method for Measuring the Thickness of Thin Bent Foils in Transmission Electron Microscopy / P. Delivignette, R. W. Vook // Physica Status solidi. – 1963 – V. 3 – pp. 648 - 653.
- [76] Bolotov, I. E. Electron Microscope Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement. I. Relationship between Bend-Contour Arrangement and Bend Geometry / I. E. Bolotov, V. Yu. Kolosov // Physica Status solidi (A). – 1982. – V. 69 – pp. 85-96.
- [77] Bolotov, I. E. Electron Microscope Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement II. Bending Phenomena of the Crystal Growth in an Amorphous Film / I. E. Bolotov, V. Yu. Kolosov, A. V. Kozhyn // Phys. Stat. Sol. – 1982 - V. 72a - pp.645-654.
- [78] Kolosov, V. Yu. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V. Yu. Kolosov, A. R. Thölén // Acta Mater. – 2000 - V. 48 - pp. 1829-1840.

- [79] Eising, G. Competing Crystal Growth in Ge-Sb Phase-Change Films / G. Eising, B.-J. Niebuur, A. Pauza and B. J. Kooi // *Advanced Functional Materials* – 2014 – V. 24 – pp. 1687-1694.
- [80] Kooi, B. J. In situ transmission electron microscopy study of the crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / B. J. Kooi, W. M. G. Groot, and J. Th. M. De Hosson // *Journal Of Applied Physics*. – 2004 – V. 95(3). – pp. 924-932.
- [81] Kolosov, V. Y., Recrystallization and investigation of bismuth thin films by means of electron beam in transmission electron microscope / Kolosov, V. Yu., Yushkov, A. A. & Veretennikov, L. M. // *Journal of Physics: Conference Series* – 2018 – V. 1115 – Iss. 3 – 032087.
- [82] Kolosov, V. Yu., Thin bismuth film study by means of transmission electron microscopy / Kolosov, V. Yu., Yushkov, A. A. & A. O. Bokunyaeva // *Physics, Technologies and Innovation, PTI 2018: Proceedings, American Institute of Physics Inc.* – 2018 – V. 2015 – 020042.
- [83] Kolosov, V. Yu., Electron microscopy of microstructure formed in a rapidly quenched $\text{Sm}_8\text{Zr}_2\text{Fe}_{11}\text{Ti}_{10}$ magnetic alloy / Kolosov, V. Yu., Yushkov, A. A., Andreev, S. V., Kudrevatykh, N. V., Kuznetsov, D. K., Neznakhin, D. S. // *AIP Conference Proceedings* – 2019 – V. 2174 – 020268.
- [84] Uyanova, E. S. Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookite matrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation / E. S. Uyanova, D. A. Zamyatin, A. M. Murzakaev, A. A. Yushkov et al // *Materials Today Communications* – 2020 – V. 25 – 101465.
- [85] Kolosov, V. Y. Microstructures in thin Bi_2Te_3 films according to transmission electron microscopy / Kolosov, V. Yu., A. A. Yushkov // *AIP Conference Proceedings* – 2020 – V. 2313 – 030019.
- [86] Kolosov, V. Y., Structure and crystallization of an amorphous film of variable thickness Bi_2Te_3 with a copper sublayer under the action of an electron beam in TEM / V. Yu. Kolosov, A. A. Yushkov // *AIP Conference Proceedings* – 2021 – V. 2388, 020012.
- [87] Kozhevnikova N. S., Janus ZnS nanoparticles: Synthesis and photocatalytic properties / Kozhevnikova N. S., Melkozerova M. A., Enyashin A. N., Tyutyunnik A. P., Pasechnik L. A., Baklanova I. V., Suntsov A. Yu. , Yushkov A. A., Buldakova L. Yu., Yanchenko M. Yu. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2022 - V. 161 – 110459.
- [88] Колосов В. Ю., Микроструктура кристаллизующихся тонких пленок сурьмы, / Колосов В. Ю., Юшков А. А., Веретенников Л. М., Пологов И. Е. // X Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", сборник трудов – 2016 - стр. 358-359.

- [89] Колосов В. Ю., Образование аморфных островков в тонких вакуумных конденсатах сурьмы / Колосов В. Ю., Щетников О. П., Юшков А. А. // X Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", сборник трудов – 2016 - стр. 105-106.
- [90] Колосов В. Ю., Электронная микроскопия микроструктур пленок Sb / Колосов В. Ю., Юшков А. А., Веретенников Л. М., Пологов И. Е. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, сборник трудов - 2016 - т. 2 - стр. 353.
- [91] Колосов В. Ю., ПЭМ аморфных наноостровков Sb, Sb@Se в вакуумно осаждаемых градиентных плёнках / Колосов В. Ю., Юшков А. А., Веретенников Л. М., Щетников О. П., Кандышев С. М. // Международная конференция GlasSP2017, Санкт-Петербург, Сборник тезисов конференции - 2017 - с.158-160.
- [92] Бокуняева А. О., Исследование текстур, образующихся при взрывной кристаллизации плёнок сурьмы, методом дифракционной просвечивающей электронной микроскопии / Бокуняева А. О., Колосов В. Ю., Веретенников Л. М., Юшков А. А. // IV Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург, тезисы докладов – 2017 - с. 218.
- [93] Kolosov, V Yu., Sb and Sb@Se Amorphous Nanoislands in Thin Vacuum Evaporated Films / Kolosov, V Yu., Yushkov, A. A. // Microscience Microscopy Congress (MMC), Manchester, UK - 2017 – poster.
- [94] Kozhevnikova, N. S., One-pot inorganic route to highly stable water-dispersible Ag₂S quantum dots / Kozhevnikova, N. S., Vorokh, A. S., Shalaeva, E. V., Baklanova, I. V., Tyutyunnik, A. P., Zubkov, V. G., Yushkov, A. A. // Journal of Alloys and Compounds – 2017 – V. 712 - pp. 418-424.
- [95] M. E. Moskalev, Structural investigation of magnetron sputtered Ta/Ni_xMn_{100-x}/Ta thin films / M. E. Moskalev, V. N. Lepalovskij, A. A. Yushkov, V. Y. Kolosov, and V. O. Vas'kovskiy // AIP Conference Proceedings – 2018 – V. 2015, 020062, 4 стр.
- [96] Kolosov, V Yu., Antimony film explosive crystallization studied by transmission electron microscopy using the bend-contours atlas / Kolosov, V Yu., Yushkov, A. A., Bokuniaeva, A. O. // 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC XVI, Ekaterinburg, Book of abstracts – 2018 - p. 118.
- [97] Колосов В. Ю., Кристаллизация пленок Sb с градиентом толщины: многообразие кристаллографических ориентировок, текстуры, морфологии зерен и островков, аморфной составляющей / Колосов В. Ю., Юшков А. А., Веретенников Л. М., Бокуняева А. О. // 5-ая школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях

органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов», Черноголовка, Тезисы докладов – 2018 - с. 125.

[98] Колосов В. Ю., Исследование тонких пленок висмута методами электронной микроскопии / Колосов В. Ю., Юшков А. А., Веретенников Л. М. // V Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации, ФТИ-2018», Екатеринбург, тезисы докладов – 2018 - Т. 1, с. 99.

[99] Kolosov, V. Y., Thin bismuth film study by means of transmission electron microscopy / Kolosov, V. Y., Yushkov, A. A. & Bokuniaeva, A. O. // Physics, Technologies and Innovation, PTI2018: Proceedings of the V International Young Researchers' Conference – 2018 - V. 2015 - p. 20042.

[100] Kozhevnikova, N. S., Low-Temperature Sol–Gel Synthesis and Photoactivity of Nanocrystalline TiO_2 with the Anatase/Brookite Structure and an Amorphous Component / Kozhevnikova, N. S., Ul'yanova, E. S., Shalaeva, E. V., Zamyatin, D. A., Bokunyaeva, A. O., Yushkov, A. A. et al // Kinetics and Catalysis - 2019 – V. 60 - pp. 325-336.

[101] Melnikova, N. V., Synthesis and microstructure of thin amorphous films of the Ag–Sn–Sb–S system / Melnikova, N. V Kolosov, V. Y., Zarubin, V. Yu., Yushkov, A. A., Novoselov, E. S. and Pryakhina, V. I. // AIP Conference Proceedings – 2019 – V. 2174, 020040.

[102] Kozhevnikova, N. S., Study of structural, spectroscopic and photo-oxidation properties of in-situ synthesized Sc-doped titania / Kozhevnikova, N. S., Ulyanova, E. S., Shalaeva, E. V., Gorbunov, T. I., Bokunyaeva, A. O., Yushkov, A. A. et al // Journal of Molecular Liquids – 2019 – V. 284 – pp. 29-38.

[103] Колосов В. Ю., Микроструктуры в тонких пленках Bi-Te по данным просвечивающей электронной микроскопии / Колосов В. Ю., Юшков А. А. // 4 th International Conference «Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials» (MOSM2020), Екатеринбург – 2020 – постерный доклад.

[104] Ulyanova, E. S., Novel testing procedure of area-specific exchange current density for photoactive powder: Application in PEC water splitting / Ulyanova, E. S., Shkerin, S. N., Shalaeva, E. V., Gyrdasova, O. I., Yushkov, A. A. et al // International Journal of Hydrogen Energy – 2021 – V. 46, 32 - pp. 16888-16898.

[105] Колосов В. Ю., Структура нанопорошков сульфида цинка, полученных осаждением из водных растворов / Колосов В. Ю., Юшков А. А., Кожевникова Н. С. // 12я международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» AMS12 - 2021 - устный доклад (он-лайн).