

Д.М. Фреїк¹, І.М. Ліщинський¹, П.М. Литвин²,
В.В. Бачук¹, Р.І. Никируй¹, М.Я. Гридчук¹

Топологія поверхні і процеси росту нанокристалічних структур PbTe на сколах слюди-мусковіт

¹Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лєшкарьова НАН України, пр.. Науки, 41, Київ-28, 03028, Україна,
E-mail: plyt@isp.kiev.ua

У роботі наведено результати дослідження атомно-силовою мікроскопією топологічних особливостей формування епітаксійних плівок плюмбум телуриду, вирощених із парової фази у методі гарячої стінки на сколах (0001) слюди-мусковіт марки СТА при температурах осадження $T_n=(350-630)K$, товщиною до 10 мкм. Встановлено, що процеси росту плівок здійснюються за механізмом «пара-кристал» без коалесценції із переважаючою квазіпаралельною орієнтацією (111) $[1\bar{1}0]$ PbTe паралельно до (0001) $[11\bar{2}0]$ слюди з утворенням ростових дефектів упаковки і мікродвійників.

Ключові слова: наноструктури, телурид свинцю, процеси росту.

Стаття поступила до редакції 07.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Отримання, дослідження і використання напівпровідникових структур у яких реалізується квантовий розмірний ефект відкриває новий напрям як у фізиці, так і електронній техніці. При цьому суттєво змінюється сама ідеологія дослідження явищ, так як на передній план стають властивості окремих квантових станів, а не потоків великого числа електронів [1, 2, 3, 4].

Що стосується технологічних аспектів отримання нанорозмірних матеріалів, то слід зауважити, що на даний час достатньо добре розвинутий метод молекулярно - променевої епітаксії (molecular beam epitaxy, МВЕ), який ґрунтується на вирощуванні структур на монокристалічних підкладках у надвисокому вакуумі із пари атомів чи молекул, які є компонентами напівпровідникової сполуки. Приємно відзначити, що поряд із роботами [5, 6], які заклали основу для розвитку відзначеної технології, є також результати одного із співавторів статті [7].

Беручи до уваги, що технології МВЕ є дорогими у виготовленні оснащення, а також достатньо прецизійними в експлуатації [8], нами удосконалено методику “гарячої стінки” для реалізації отримання наноструктур із газодинамічного потоку пари [9, 10].

Тепер, що стосується плюмбум халькогенідів і плюмбум телуриду зокрема. Вони відносяться до

вузькощілиних напівпровідників із двосторонньою областю гомогенності, тому є перспективними матеріалами для створення на їх основі активних елементів, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [11]. Крім того, велике значення відношення рухливості носіїв заряду до ґраткової теплопровідності у плюмбум телуриді робить його ефективним термоелектричним матеріалом для середньої області температур [12]. Наноструктури плюмбум халькогенідів у значній мірі можуть розширити області їх практичного застосування.

Метою цієї роботи є вивчення процесів росту епітаксійних наноструктур плюмбум телуриду на сколах слюди, осаджених із газодинамічного потоку пари.

І. Методика експерименту

Нанокристалічні епітаксійні структури PbTe отримували осадженням газодинамічного потоку пари на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Технологічні умови і деякі характеристики плівок наведено у таблиці. Зауважимо, що проведено експерименти для різних температур росту конденсату $T_n=(353-633) K$ та його товщин (0,1-10) мкм. Температура стінок камери складала $T_c=660 K$, а випаровування наважки $T_b=820 K$.

Морфологія поверхні наноструктур

Топологія поверхні і процеси росту нанокристалічних структур PbTe...

досліджувалася на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10нм (NT-MDT, Росія).

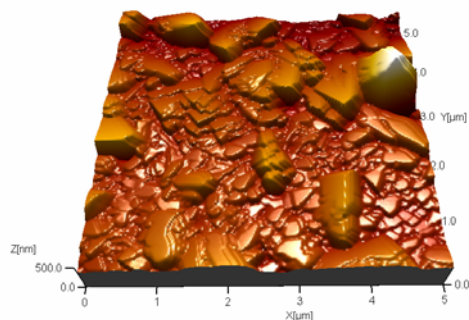
Деякі результати дослідження морфології поверхонь наноструктур методом АСМ та її розрахунки представлено на рис. 1-6. Аналіз цих результатів дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур у залежності від температури росту (рис. 1-3) та їх товщини (рис.4-6). Так, зокрема,

Таблиця

Технологічні фактори осадження наноструктур PbTe

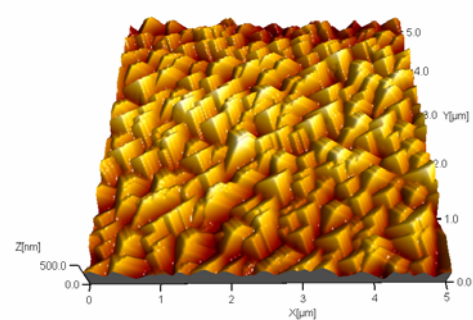
Номер зразка	Час осадження, хв	$T_n, ^\circ\text{K}$	Товщина конденсату, мкм	Швидкість росту, мкм/хв
30-31	10	429	8,3	0,83
32-33	7	429	6,5	0,93
35-36	5	433	5,4	1,08
37-38	3	426	4,3	1,43
39-40	10	383	8,3	0,83
41-42	10	353	8,4	0,84
43-44	10	633	8,1	0,81
2-3	10	408	8,5	0,85

hscch_41-42.019.dh



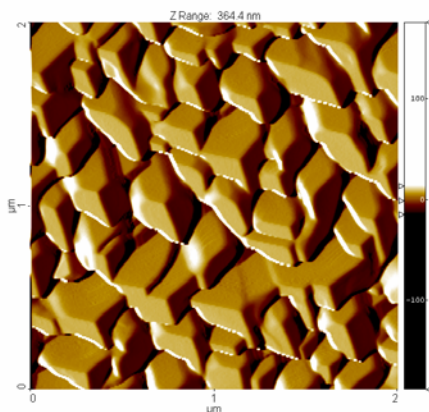
а

hscch_39-40.008.dh



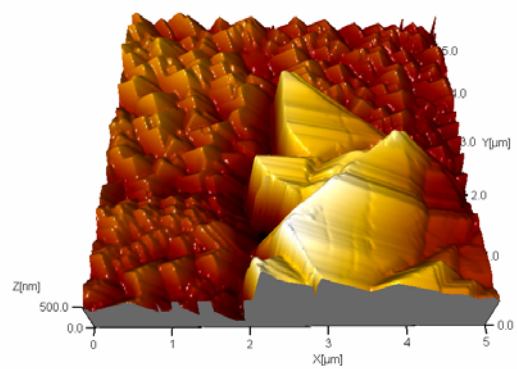
б

hscch_2-3.010.uth_gradient



в

hscch_43-44.007.dh



г

Рис. 1. Топологія поверхні нанокристалічних структур PbTe на сколах (0001) слюди – мусковіт, вирощених при температурах T_n , К: 353 (№ 41-42) (а), 380 (№ 39-40)(б), 408 (№ 2-3) (в), 633 (№ 43-44) (г) (таблиця).

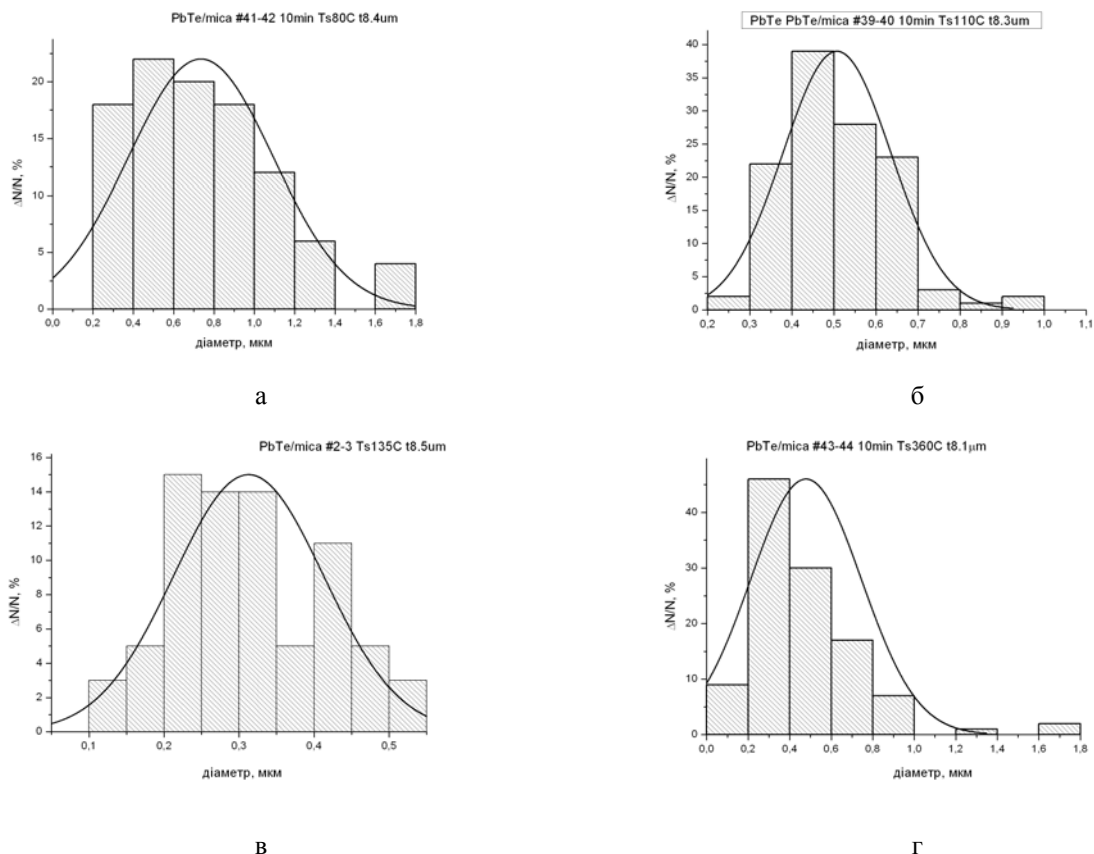


Рис. 2. Діаграми розподілу за лінійними розмірами по азимуту нанокристалічних структур PbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт, вирощених при температурах T_p , К: 353 (а), 380 (б), 408 (в), 633 (г) (рис. 1).

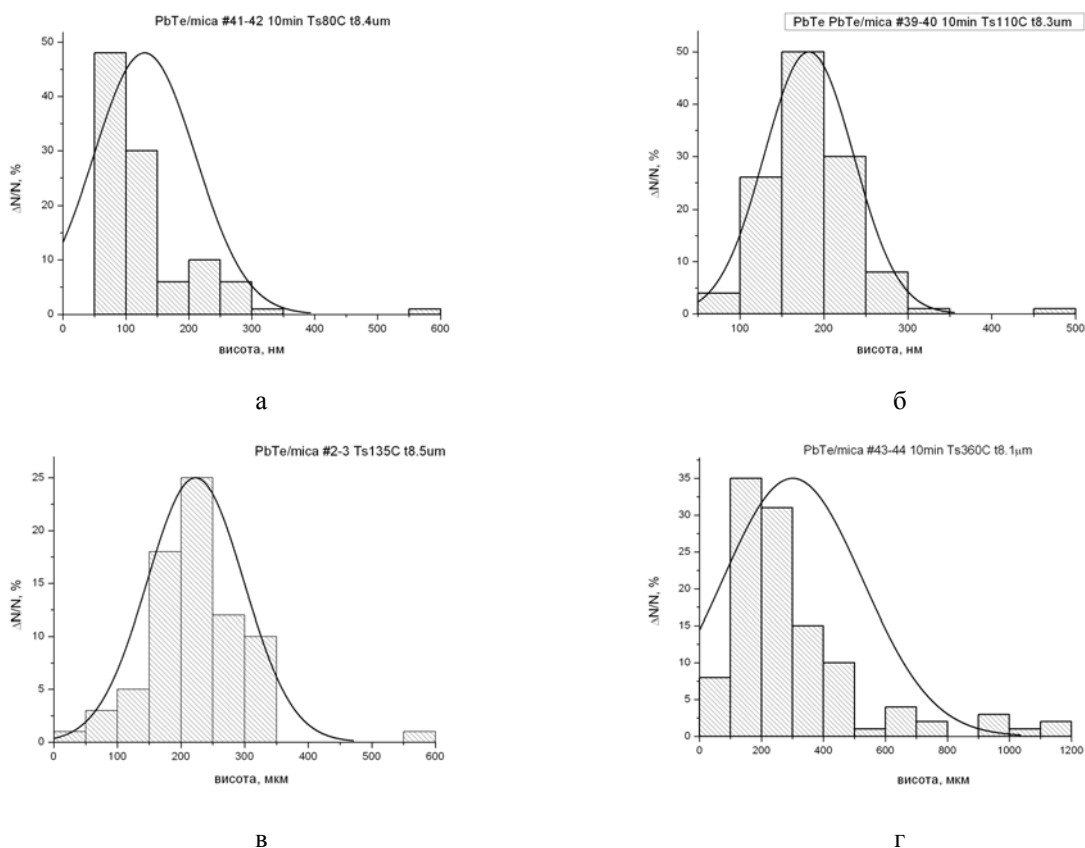


Рис. 3. Діаграми розподілу за висотою нанокристалічних структур PbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт, вирощених при температурах T_p , К: 353 (а), 380 (б), 408 (в), 633 (г) (рис. 1).

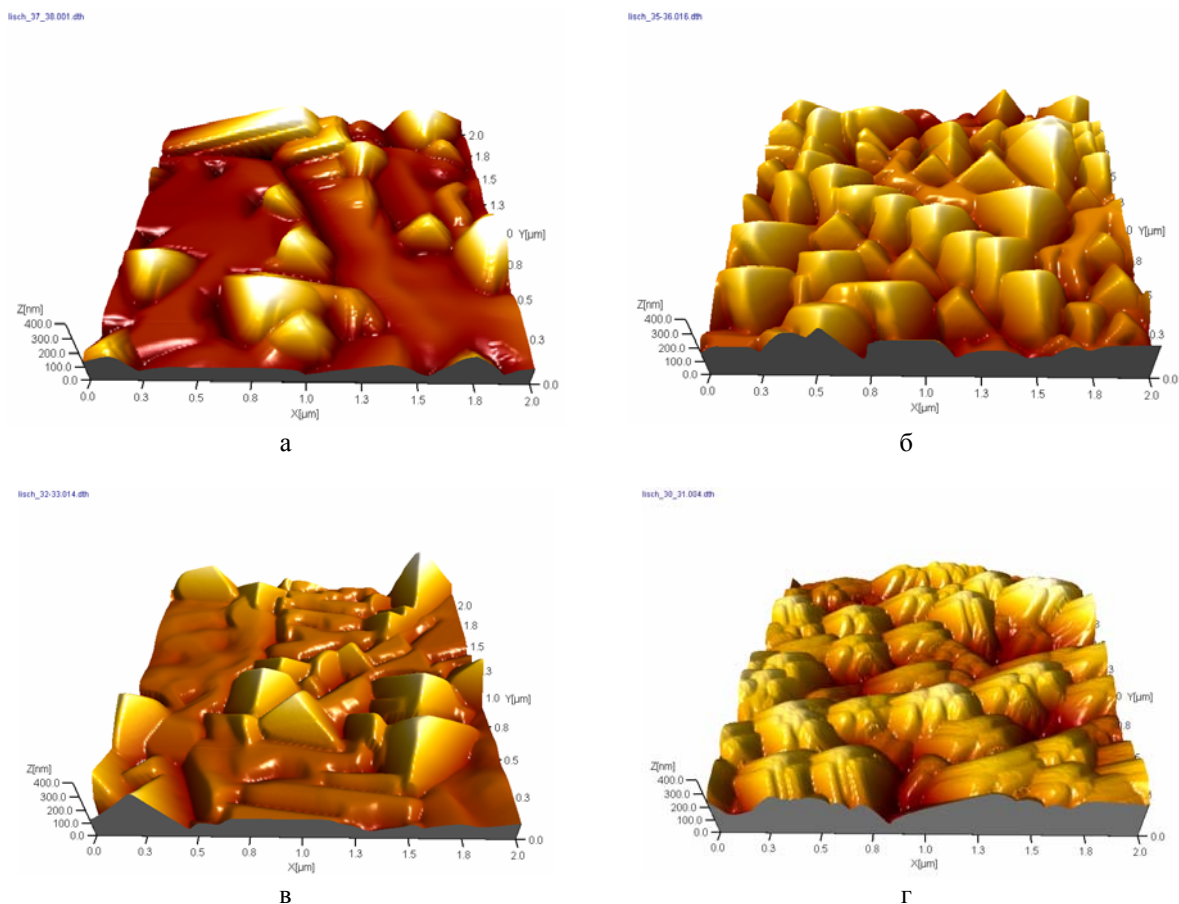


Рис. 4. Топологія поверхні нанокристалічних структур PbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт, вирощених при температурі $T_p=420$ К товщиною d , мкм: 4,3 (№ 37-38) (а); 5,4 (№ 35-36) (б); 6,5 (№ 32-33) (в); 8,3 (№ 30-31) (г) (таблиця).

низькі температури осадження $T_p=353$ К (рис. 1, а) сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту (0,2-1,4) мкм (рис.2, а) значно переважають розміри у нормальному напрямку – висота нанокристалів ~ 100 нм (рис. 3,а). Підвищення температури росту до $T_p=(380-408)$ К призводить до формування більш однорідних нанокристалів як по формі (рис. 1, б,в), так і за лінійними розмірами в азимутальному (рис. 2, б,в) та нормальному (рис. 3, б,в) напрямках до поверхні підкладки. Хоча лінійні розміри кристалів у площині підкладки (0,1-0,7) мкм (рис. 2 б,в) для цих умов осадження значно перевищують їх висоту (100-350) нм (рис. 3, б,в).

Подальше значне підвищення температури осадження до $T_p=633$ К призводить до росту на фоні добре сформованих кристалів діаметром (0,2-0,8)мкм і висотою (100-400)нм окремих “гігантів” із (1,6-1,8) мкм в основі і висотою до (300-1200)нм (рис.1-3, г).

Зауважимо, що із підвищенням температури росту T_p шорсткість поверхні нанокристалічних структур зростає і складає ~ 33 нм (353 К), ~ 49 нм (383 К) і ~ 86 нм (633 К) відповідно.

Цікавою є залежність топології епітаксійних структур від їх товщини (рис.4-6). Для тонких плівок

характерним є формування наноструктур із округленими гранями і без чіткої огранки (рис.4, а), висота яких сягає до ~ 200 нм (рис.6, а), а інші лінійні розміри знаходяться в межах (0,1-0,6) мкм (рис.5, а).

Із збільшення часу осадження і товщини конденсату до (5,4-6,5)мкм має місце ріст добре сформованих нанокристалів (рис.4, б,в) різної висоти (50-400) нм (рис.6, б,в) з лінійними розмірами в основі до 1 мкм (рис.5, б,в).

II. Механізми росту нанокристалів

З метою контрольованого вирощування наноструктур із заданим спектром властивостей необхідна інформація про загальні закономірності різних стадій їх формування і росту.

Результати АСМ (рис.1,4) вказують на те, що на початкових етапах осадження за механізмом «пара-кристал» має місце утворення окремих зародків у вигляді тетраедрів із чітко вираженою огранкою (рис.4,б) і кутами нахилу граней (рис.7) шляхом багатопозиційного зародження паралельних, антипаралельних (двійкових, симетрично орієнтованих) структур, а також фігур, повернутих одна відносно одної на кут 30° . Це пов'язано з тим, що у площині (0001) слюди є три симетричних

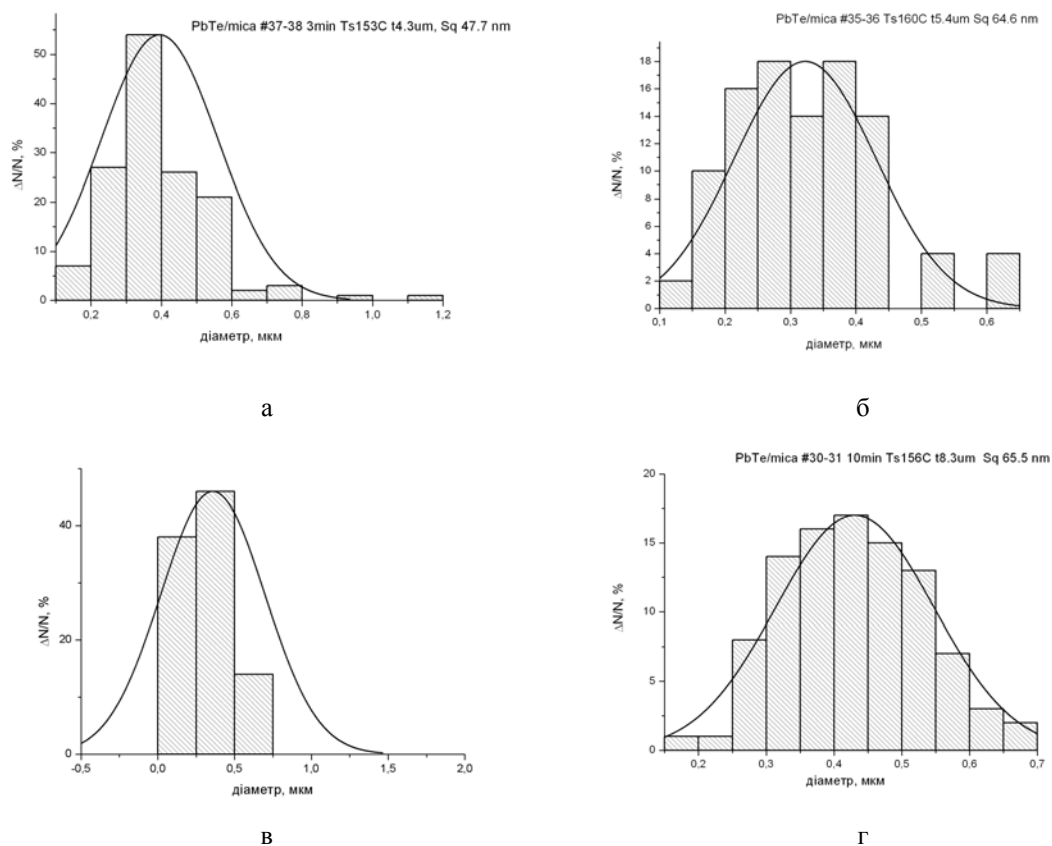


Рис. 5. Діаграми розподілу за лінійними розмірами по азимуту нанокристалічних структур РbТе на сколах (0001) слюди-мусковіт, вирощених при температурі $T_n=429$ К товщиною d , мкм: 4,3(а); 5,4(б); 6,5(в); 8,3(г) (рис. 4).

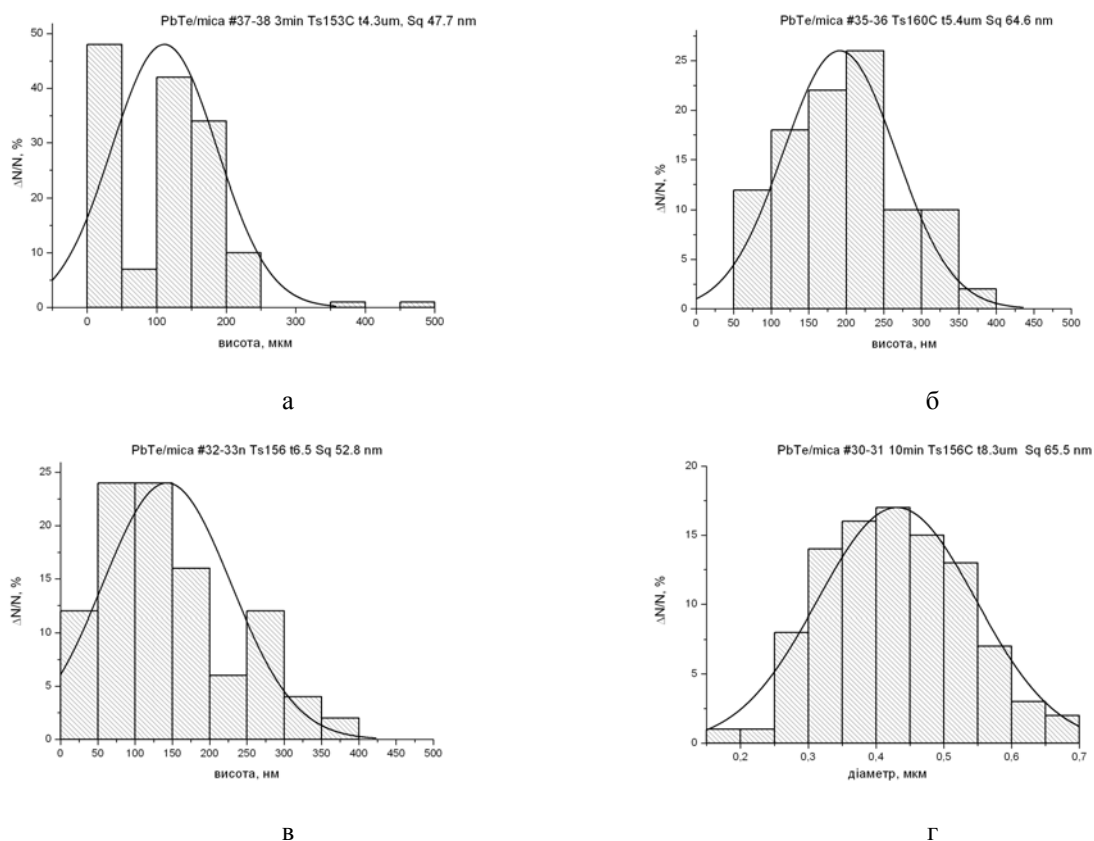


Рис. 6. Діаграми розподілу за висотою нанокристалічних структур РbТе на сколах (0001) слюди-мусковіт, вирощених при температурі $T_n=429$ К товщиною d , мкм: 4,3(а); 5,4(б); 6,5(в); 8,3(г) (рис. 4).

напрямки $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ розміщених під кутом 120° , що і сприяє рівномірному зародженню і росту окремих кристалографічних форм у цих позиціях. Деякі із тетраедрів об'єднуються, утворюючи мультикристали (рис.1;4, в, г).

Можливі випадки взаємного розміщення атомів підкладки і нанокристалів зображено на рис.8.

На наступних етапах осадження пари має місце розростання і зрощування трьохвимірних тетраедрів без їх злиття з утворенням каналів і меж неузгодженості переважно у напрямках $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (рис.1, в; 4,б). Останнє є причиною утворення дефектів упаковки (ДУ). Геометричні форми ДУ визначаються характером меж неузгодженості і типом структурних дефектів. При цьому можуть виникати прості і складні, замкнуті і незамкнуті, трикутні, лінійні, призматичні і V- подібні ДУ та їх комплекси (рис.1, в; 4, б, в).

При неправильному розміщенні трьох і більше шарів виникають мікродвійники: вони спостерігаються при автоепітаксійному рості на границях тетраедрів і орієнтовані паралельно до площин $\{111\}$ (рис.4, г).

Утворення зародків цікаві і із іншого боку – майже всі тетраедри не містять дефектів (рис.1, б,в; 4, б, в), тому вони можуть бути корисними для росту досконалих кристалів. У деяких випадках на гранях $\{111\}$ тетраедрів проявляються ступені росту, які складають декілька атомних шарів і вказують на те, що ріст відбувається терасами (рис.9).

Таким чином, описаний характер росту нанокристалів на слюді характерний для механізму епітаксії Фольмера-Вебера [13]. Трьохвимірні кристали зароджуються при незначному пересиченні, коли адшар надзвичайно розріджений, що характерно для слабкої адгезії, яка обумовлює орієнтаційно виражений зв'язок кристала-конденсата із підкладкою. Після утворення (спікання) суцільного шару із нанокристалів виникають нові центри зародження (рис.10, г).

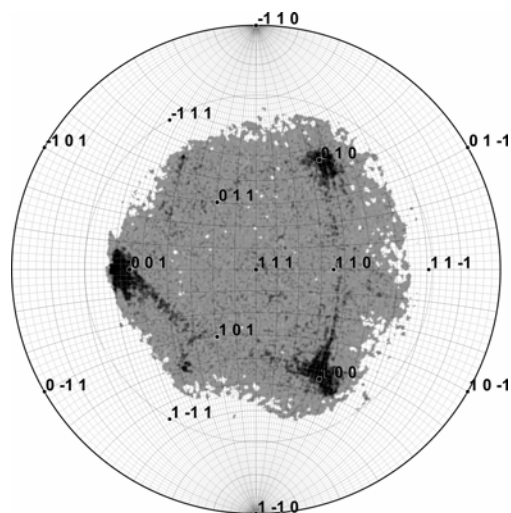


Рис. 7. Стереографічна проекція та 2-D гістограма граней нанокристалів PbTe на слюді (рис.4, б).

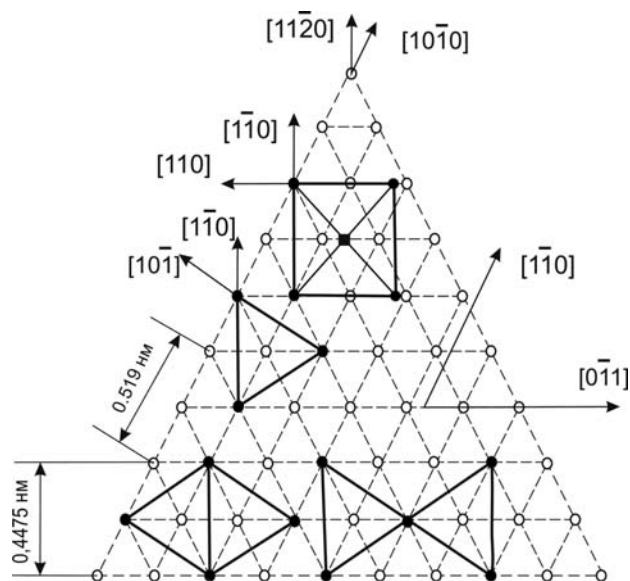


Рис. 8. Можливі варіанти взаємного розміщення двовимірних «плоских» сіток слюди-мусковіт (0001) і (111) кристалів PbTe. \circ – іони слюди, \bullet – іони Pb, \blacksquare – іони Te.

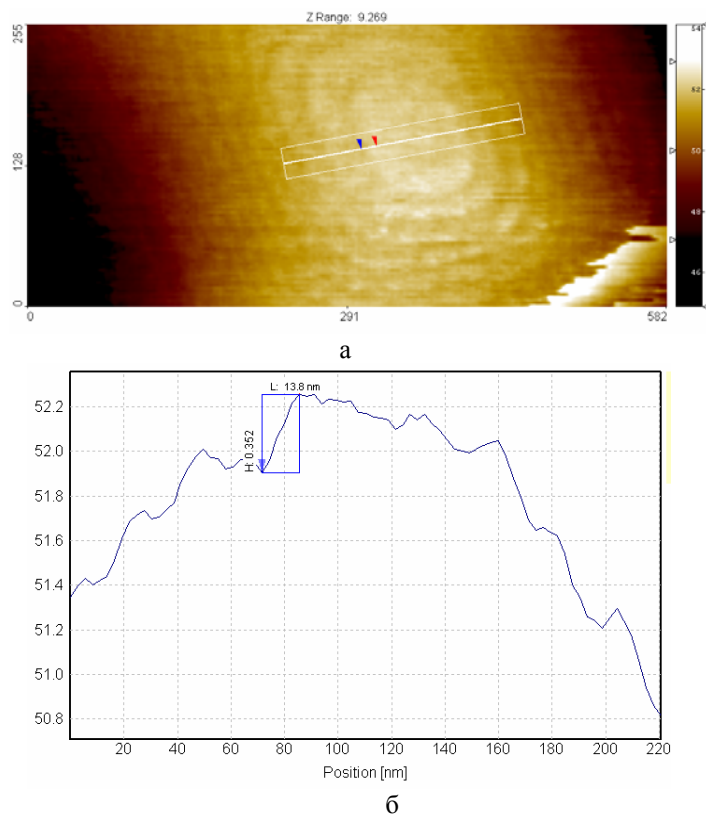


Рис. 9. Ступені і тераси росту на гранях $\{111\}$ тетраедрів PbTe (а), вирощених на сколах слюди – мусковіт та їх характерні лінійні розміри (б).

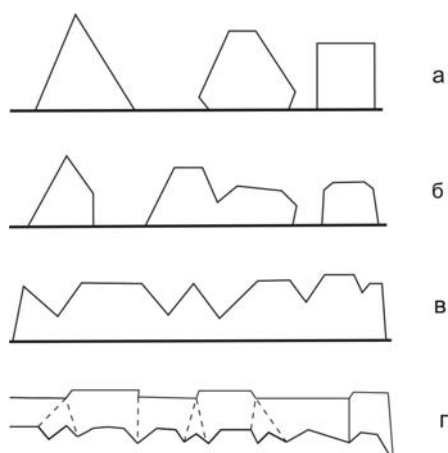


Рис. 10. Модель різних етапів епітаксійного росту нанокристалічних структур PbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт: а – зародження окремих нанокристалів; б, в – зростання окремих нанокристалів; г – пошаровий ріст.

Утворення тетраедрів із нахиленими до поверхні підкладки гранями (рис.1, б, в; 4, б, в) має також енергетичне підґрунтя – зменшення поверхневої енергії меж. Це пов'язано з тим, що їх поверхня «покрита» іонними рядами із щільною упаковкою, які не несуть електричного заряду (особливість напрямків $\langle 100 \rangle$ у кристалах із структурою типу NaCl [8]). Кристалографічно такі межі добре описуються моделлю за Бренденом [13].

Висновки

1. Методами АСМ досліджено процеси росту нанокристалічних структур плумбум телуриду, отриманих осадженням парової фази на сколи слюди.
2. Показано, що ріст нанокристалів здійснюється за механізмом «пара-кристал» без коалесценції із квазіпаралельною орієнтацією (111) $[1\bar{1}0]$ PbTe паралельно до (0001) $[11\bar{2}0]$ слюди.
3. Дефектна структура нанокристалів PbTe на слюді визначається механізмами зрощування тетраедрів росту і містить дефекти упаковки і двійникові межі різного типу.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006769)

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Ліщинський І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Литвин П.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Бачук В.В. – аспірант

Никируй Р.І. – аспірант;

Гридчук М.Я. – аспірант.

- [1] В.Н. Белявский. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // *Соровский образовательный журнал. Физика*. 10, сс.92-98 (1998).
- [2] E. Rodriguez, E. Jimenez, G.J. Jacob, A.A.R. Neves, C.L. Cesar, L.C. Barbosa. Fabrication and characterization of a PbTe quantum dots multilayer structure // *Physica E* 26 pp. 361-365(2005)
- [3] S.O. Ferreira, B.R.A. Neves, R. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, E. Abramof, M.S. Andrade. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer–Weber mode // *Journal of Crystal Growth*, 231, pp. 121-128 (2001).
- [4] Т.І.Шеремета. І.В. Prokopenko, P.M.Lytvyn, O.S. Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P.Bakhtinov, E.I.Slyn'ko. Peculiarities of the PbTe nanoislet formation on BaF₂ substrate at “hot wall” epitaxy method investigated by atomic force microscopy // *Functional materials*, 14(1), (2007).
- [5] R. B. Schoolar, J. N. Zemel, Preparation of singlecrystal films of PbS // *J. Appl. Phys.*, 35, 1848 (1964)
- [6] J. E. Davey, T. Pankey, Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation // *J. Appl. Phys.*, 39, 1941-1948 (1968).
- [7] А.Г. Миколайчук, Я.Й. Дутчак, Д.М. Фреик. Получение эпитаксиальных пленок халькогенидов олова // *Кристаллография*, 13(3), сс. 574-577(1968).
- [8] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан. Огляд // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), сс. 405-417 (2006).
- [9] Д.М.Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львів. 152 с.(1988).
- [10] Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк. Патент України №18236. *Спосіб отримання орієнтованих нанокристалів $A^{IV}B^{VI}$ на слюді: С30В25/18*; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. № у 2005 12235. Заява. 19.12.05. Опубл. 15.11.06. Бюл. №11.
- [11] Н.Х. Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука. Москва. 194с. (1975).
- [12] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І.Запыхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай. Івано-Франківськ, 250с.(2000).

- [13] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. Наука. Москва., 318с. (1972).

D.M. Freik¹, I.M. Lishchynskyy¹, P.M. Lytvyn², V.V. Bachuk¹,
R.I. Nykyruy¹, M.Ya. Hrydzhuk¹

Surface Topology and Growth Processes of PbTe Nanocrystalline Structures on Mica-Muscovite Cleavages Substrate

¹ *Physic and Chemistry institute, 'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University*

² *V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine, e-mail: okrepka@isp.kiev.ua E-mail: plyt@isp.kiev.ua*

The results of investigation of formation plumbum telluride epitaxial films by atomic force microscopy are presented. The surface topology of PbTe films grown by hot wall method on micas-muscovite fresh cleavages substrates for 350-630 K condensation temperatures range and thickness up to 10 μm are given. This indicated the presence of the vapour - crystal growth processes of a films without a coalescence with prevailing quasiparallel orientation (111) $[1\bar{1}0]$ PbTe and (0001) $[11\bar{2}0]$ with formation packing defects and microdoubles.