

Я.П. Салій, І.С. Біліна, Л.Й. Межиловська, В.В. Бачук, В.В. Михайлюк
**Кінетика і механізми росту наноструктур у парофазних
конденсатах PbTe:Sb на ситалі**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Представлено результати АСМ-дослідження процесів формування наноструктур у конденсатах PbTe:Sb на підкладках із ситалу, отриманих методом відкритого випаровування у вакуумі при температурах осадження $T_{\text{п}}=(420-520)$ К та часах осадження $\tau = (15-240)$ с. Температура випаровування становила $T_{\text{в}} = 970$ К. Встановлено збільшення як латеральних, так і нормальних розмірів наноструктур на поверхні конденсату із тривалістю осадження пари τ . Визначено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів та характерні часи їх вагнерівського, а також дифузійного, механізмів росту.

Ключові слова: п्लомбум телурид, парофазні конденсати, наноструктури, механізми росту.

Стаття поступила до редакції 15.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Плюмбум халькогеніди (PbTe, PbSe, і PbS) - перспективні напівпровідникові матеріали для мікро-і наноелектроніки, в якості детекторів і джерел випромінювання в інфрачервоній області оптичного спектру та термоелектричних перетворювачах енергії для середньої області температур (500-850) К [1-3]. Повний спектр застосування пов'язаний із квантовими точками [4], плівковими матеріалами [2,5], нанодротами [6] та ін. Робочі характеристики приладових структур на їх основі визначаються в значній мірі структурним станом, морфологічними особливостями та топологією отриманих конденсатів [7-10]. Крім того властивості п्लомбум халькогенідів можна істотно змінювати шляхом введення домішок, тобто легуванням. Із літературних джерел [11] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у п्लомбум халькогенідах, що пов'язують із їх амфотерними властивостями [12]. Зокрема, сурма як і вісмут є донорною домішкою, яка має чи не найважливіше значення для п्लомбум телуриду [13]. Введення цих домішок робить можливим контроль концентрації електронів як у кристалах так і у тонкоплівкових структурах PbTe, що розширює межі застосування даного матеріалу у термоелектриці [13]. Крім того, сурма надає кристалічному п्लомбум телуриду надзвичайно низької (порівняно із іншими легуючими домішками) граткової складової теплопровідності, що безперечно

підвищує інтерес до вивчення його дії у першу чергу в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [14]. Відомо також, що в області малих товщин мають місце квантово-розмірні ефекти, які зумовлені зміною енергетичної структури, що суттєво впливає як на електронну, так і на фонону підсистеми [15,16].

Що стосується парофазних конденсатів, отриманих методами молекулярно-променевої епітаксії [7,9], «гарячої стінки» [10,17], газодинамічного потоку пари [18] чи відкритого випаровування [19,20], то тут важливими є питання, пов'язані із кінетикою росту та процесами самоорганізації. У даній роботі представлено результати дослідження процесів структуроутворення, а також кінетики росту у парофазних конденсатах п्लомбум телуриду, легованого сурмою PbTe:Sb на підкладках із ситалу.

I. Методика експерименту

Парофазні наноструктури на підкладках із ситалу одержували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі заздалегідь синтезованої сполуки PbTe:Sb зі вмістом 0,25 ат.% Sb. Температура випаровування при напиленні становила $T_{\text{в}} = 970$ К, а температуру осадження змінювали в межах $T_{\text{п}} = (420-520)$ К.

Товщину конденсату задавали часом осадження пари τ від 15 до 240 с та вимірювали за допомогою

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження парофазних конденсатів PbTe:Sb/ситал та їх основні топологічні параметри. Температура випаровування $T_B = 970$ К.

№ зразка	Технологічні фактори		Розраховані параметри					
	Температура осадження T_{II} , К	Час осадження τ , с	* h_m , нм	* h_c , нм	* D_m , нм	* D_c , нм	* R_c , нм	* d , нм
8	470	15	21	10	34	21	1,77	60
9	470	30	45	18	72	45	1,93	90
10	470	40	63	24	74	49	1,98	100
11	470	50	74	27	92	66	2,64	400
12	470	60	33	16	73	48	1,48	590
13	470	90	42	26	108	69	2,65	460
14	470	120	85	29	89	60	2,81	510
15	470	150	104	33	102	59	2,88	540
16	470	210	143	72	149	78	3,01	810
17	470	240	161	61	153	106	3,13	1350
18	520	15	38	21	52	32	1,14	135
19	420	15	43	19	66	41	1,54	80
20	520	60	46	26	125	80	1,16	700
21	420	60	15	7	35	22	0,75	70
22	520	240	189	94	370	183	1,68	1350
23	420	240	342	178	155	112	5,72	1750
24	520	120	111	52	120	69	2,14	810
25	420	120	213	93	133	74	3,12	810

* h_m , h_c , D_m , D_c – максимальні і середні значення нормальних та латеральних розмірів наноструктур, R_c – середня шорсткість, d – товщина.

Таблиця 2

Значення величин характерних часів (t) та фактора достовірності (R^2) апроксимованих залежностей

$H = H_0 e^{\frac{t}{\tau}}$ топологічних параметрів парофазних конденсатів PbTe:Sb/ситал за різних температур осадження (T_{II}). Температура випарування $T_B=970$ К.

T_{II} , К	h_c			D_c			R_c		
	h_0 , нм	t , с	R^2	D_0	t	R^2	R_0	t	R^2
420	10	79	0,69	27	170	0,66	0,9	133	0,7
470	14	145	0,82	36	233	0,6	1,8	385	0,6
520	19	145	0,97	36	147	0,85	1,2	500	0,4

мікроінтерферометра МІІ-4. Технологічні умови вирощування парофазних структур PbTe:Sb наведено в таблиці 1.

Морфологічні особливості наноструктур у конденсатах досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою мікроскопа “Nanoscope 3a Dimension 3000” (виробництво фірми “Digital Instruments”, США) в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ). Вимірювання проводилися в центральній частині зразків, використовуючи серійні кремнієві зонди NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). Рельєф квадратного поля конденсату розміром 1 мкм² представлено масивом 512² точок. За результатами АСМ-досліджень у програмі Gwyddion було визначено середні та максимальні розміри наноструктур у нормальному h_c (нм) та латеральному D_c (нм) до поверхні підкладки напрямках, а також середню шорсткість R_c поверхні зразків (табл.1). На основі отриманих даних проведено розрахунок залежності швидкості зміни даних характеристик від технологічних параметрів.

II. Результати дослідження та їх аналіз

Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих наноструктур, які у свою чергу є відповідальні за топологію конденсатів у цілому. До таких факторів належать час τ і температура T_{II} осадження, температура випарування T_B . Деякі із АСМ-зображення наведені на рис.1-2. Зокрема, на рис.1 представлено 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу висот h (III) конденсатів PbTe:Sb за різного часу осадження (τ). Як видно із АСМ-зображень, при збільшенні часу осадження (за сталих інших технологічних факторів) спостерігається тенденція до збільшення як латеральних (D), так і нормальних (h) розмірів наноструктур на поверхні конденсату. Це ж саме характерно і для гістограм розподілу висот h (рис.1 – III), які побудовані із кроком 5 нм. По осях ординат

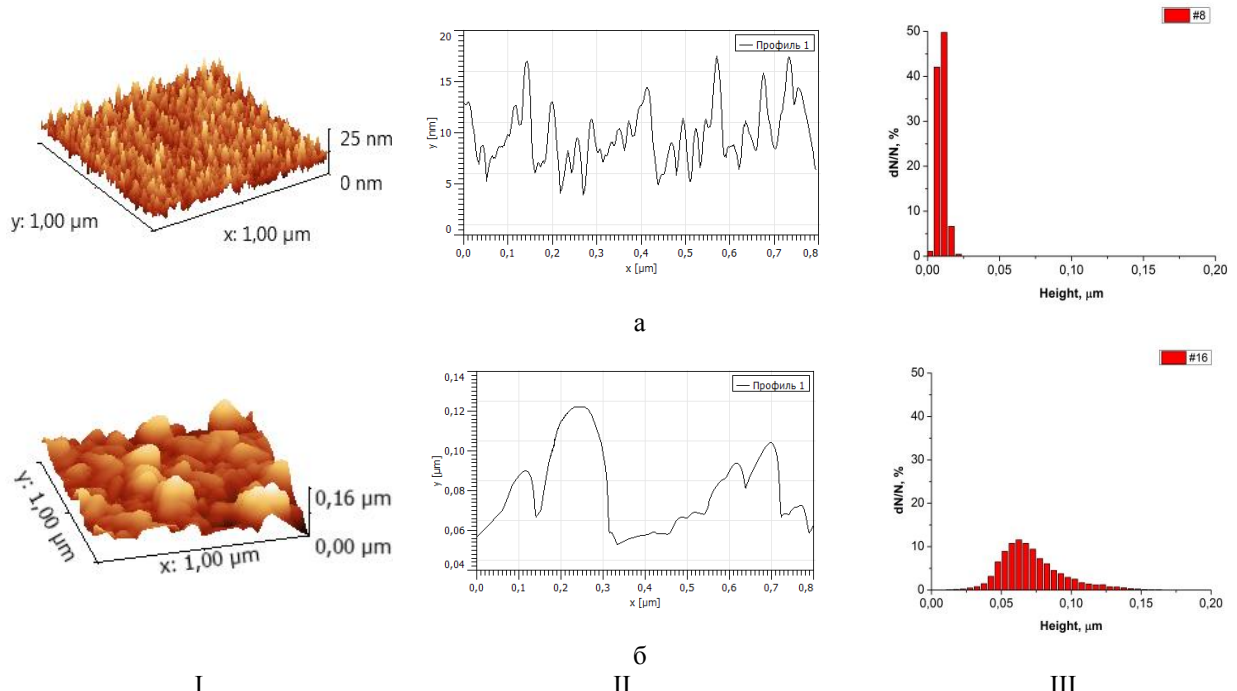


Рис. 1. 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу висот (III) конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із ситалу при різному часі осадження τ , с: 15с (№8)-а, 210с (№16)-б; $T_B = 970$ К, $T_{II} = 470$ К.

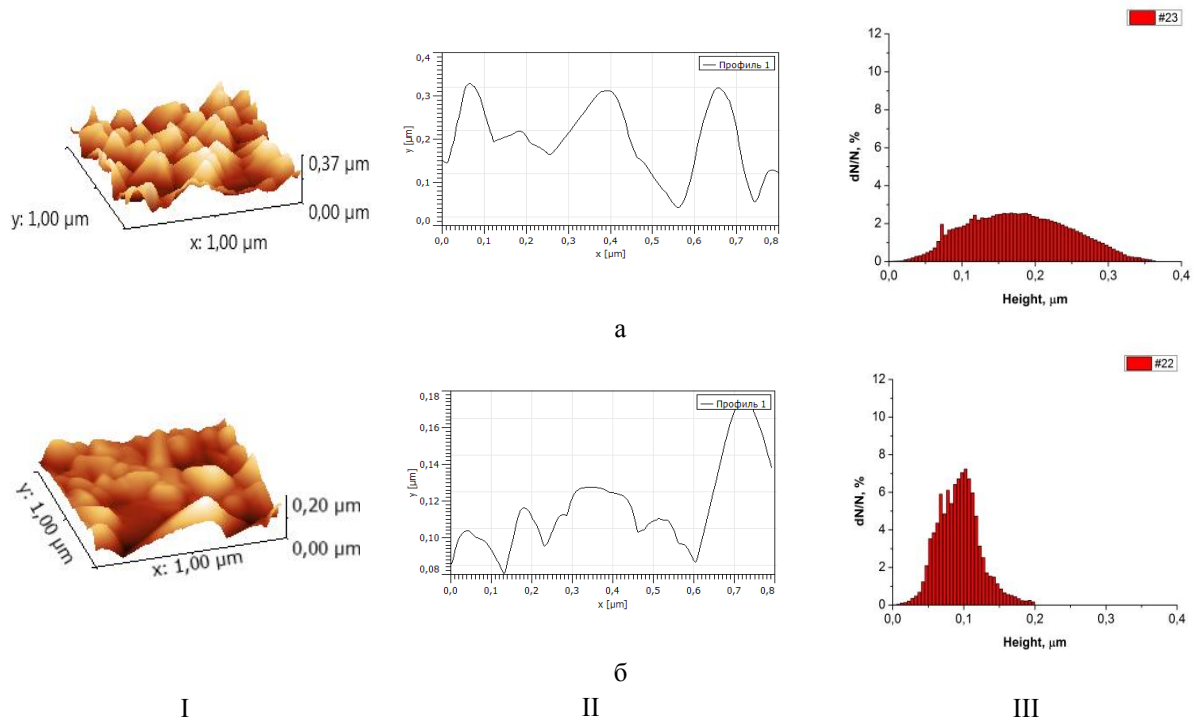


Рис. 2. 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу висот (III) конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із ситалу при різній температурі осадження T_{II} , К: 420 (№23)-а, 520 К (№22)-б; $T_B = 970$ К, $\tau = 240$ с.

зображено частку (у відсотках), яку займає певний інтервал висот (Δh). Видно, що якщо при часі осадження $\tau = 15$ с максимум розподілу знаходиться в інтервалі висот 10-15 нм, а його півширина складає ~ 10 нм, то при $\tau = 210$ с максимум розподілу зміщується на бік більших значень і знаходиться в

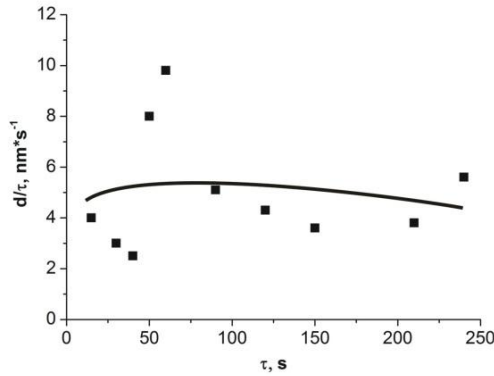
межах 60-65 нм, а його півширина складає ~ 50 нм. Це свідчить про те, що у цьому випадку має місце значний перепад висот у порівнянні із початковим етапом осадження пари. Варто відмітити, що описана вище тенденція спостерігається не лише для цих двох вибраних зразків, а і для всіх зразків даної серії в

цілому.

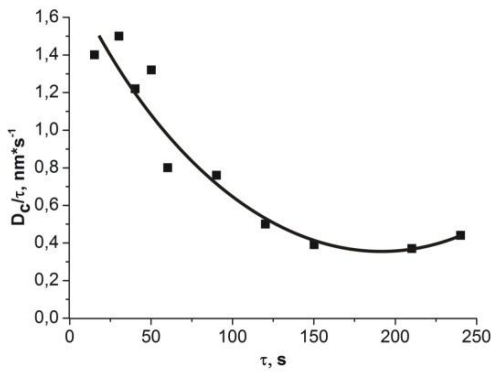
Що стосується залежності висот наноструктур на поверхні конденсату від температури осадження, то тут спостерігається протилежна тенденція. При збільшенні температури осадження від $T_{\text{П}} = 420$ К до $T_{\text{П}} = 520$ К, максимальні висоти h_{max} зменшуються від

370 нм до 200 нм відповідно (рис.2).

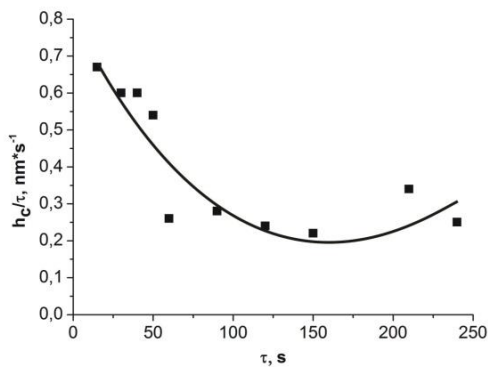
Для того, щоб більш детально проаналізувати результати дослідження процесів структуроутворення, а також кінетику росту у парофазних конденсатах PbTe:Sb, побудовані залежності швидкості осадження d/τ конденсату,



а

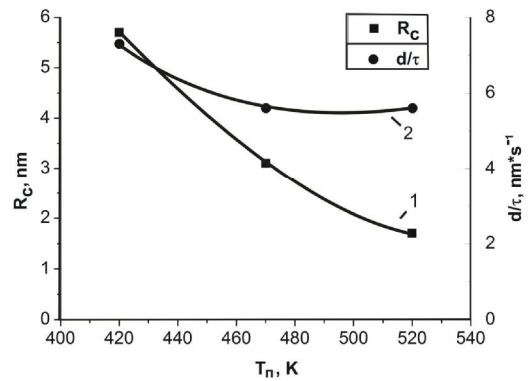


б

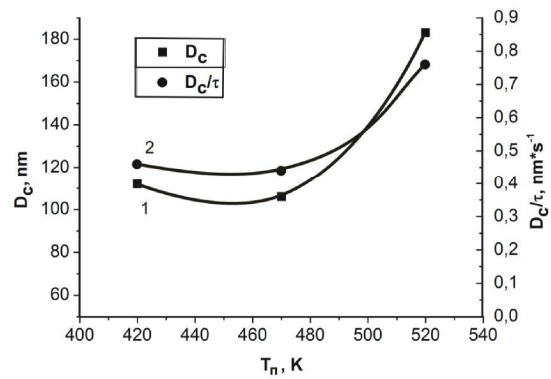


в

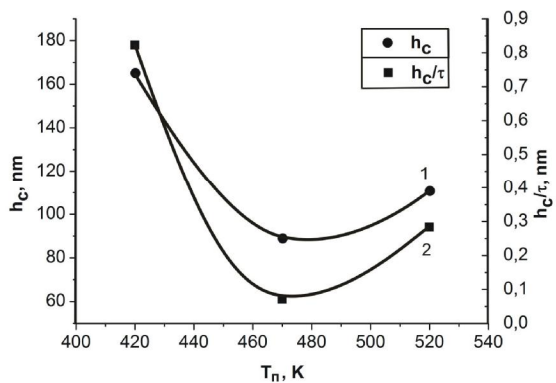
Рис. 3. Експериментальні залежності (точки) швидкості осадження (d/τ) (а); швидкості росту середніх латеральних розмірів (D_c/τ) (б); швидкості росту середніх нормальних розмірів (h_c/τ) (в) наноструктур конденсатів PbTe:Sb/ситал від часу осадження (τ). Суцільні криві – апроксимація матодом найменших квадратів Температура випаровування $T_B = 970$ К, температура підкладки $T_{\text{П}} = 470$ К.



а



б



в

Рис. 4. Експериментальні залежності: (а) – зміни середньої шорсткості ($R_c - 1$), швидкості осадження ($d/\tau - 2$); (б) – розмірів ($D_c - 1$) та швидкості росту ($D_c/\tau - 2$) середніх латеральних розмірів; (в) – розмірів ($h_c - 1$) та швидкості росту ($h_c/\tau - 2$) середніх нормальних розмірів наноструктур конденсатів PbTe:Sb/ситал від температури осадження $T_{\text{П}}$. Температура випаровування $T_B = 970$ К, час осадження $\tau = 240$ с.

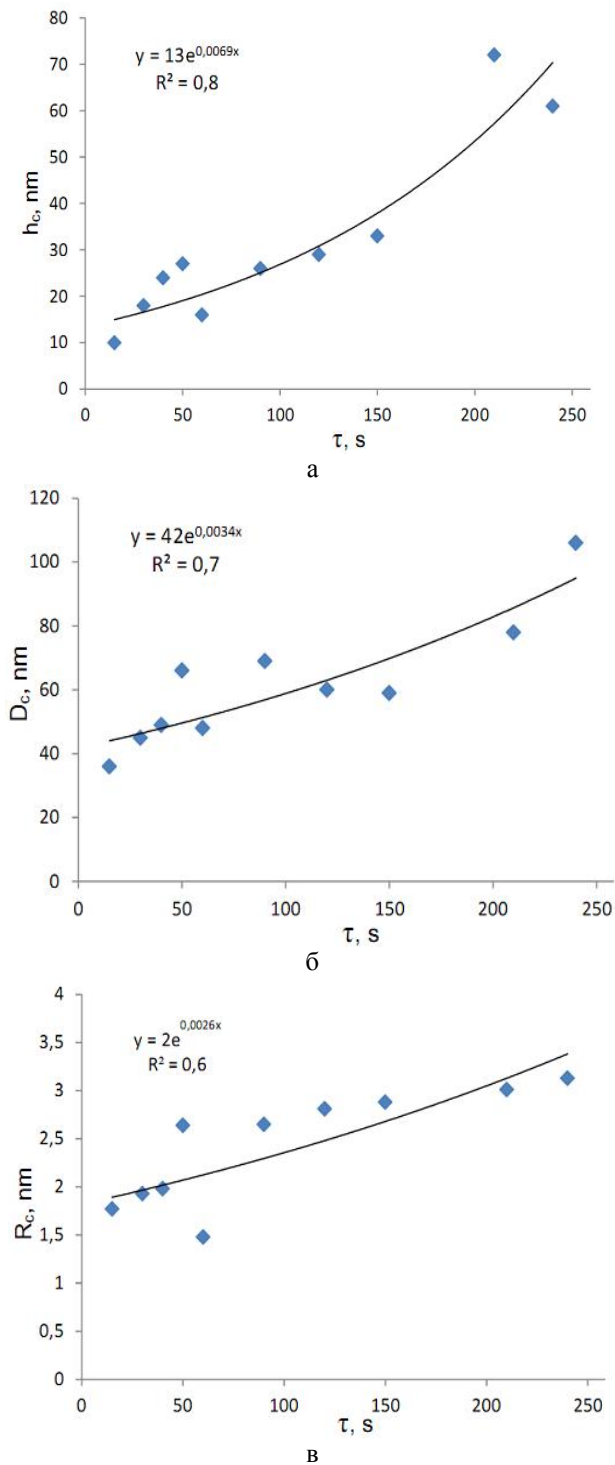


Рис. 5. Експериментальні залежності (точки) та апроксимаційні криві ($H = H_0 e^{\frac{x}{\tau}}$) (суцільні лінії) середніх нормальних h_c (а), латеральних D_c (б) розмірів, та середньої шорсткості R_c (в) наноструктур конденсатів РbТе:Сb/ситал від часу осадження τ . Температура випаровування $T_B = 970$ К, температура підкладки $T_{II} = 470$ К.
 $y - H (h, D)$; $x - \tau$.

швидкості росту латеральних D_c/τ і нормальних h_c/τ розмірів наноструктур від часу (τ) та температури осадження (T_{II}). Так, зокрема, при збільшенні

тривалості осадження спостерігається нерівномірна залежність швидкості осадження d/τ конденсату (рис.3 – а), а при збільшенні температури підкладки, за сталих інших параметрів, відбувається поступове зменшення швидкості осадження d/τ (рис.4 – а). Виявлений факт можна пояснити збільшенням впливу десорбційних процесів – відбувається збільшення ревіпарування атомів з поверхні підкладки.

При зміні температури підкладки спостерігається дещо інша тенденція. Якщо при її підвищенні швидкість росту латеральних розмірів D_c/τ збільшується (рис.4 – б), то нормальних h_c/τ зменшується (рис.4 – в). Такий характер можна пояснити збільшенням ролі дифузійних процесів в напрямку, паралельному до поверхні підкладки, і відповідне їх зменшення в нормальному.

Для встановлення особливостей кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів, було проведено розрахунок характерних часів (t) їх вагнерівського і дифузійного механізмів росту. Для цього здійснено апроксимацію результатів експерименту (рис.5) експоненційною залежністю виду:

$$H = H_0 e^{\frac{\tau}{t}}$$

де t – характерний час; τ – час осадження; $H - h_c, D_c$; $H_0 -$ деяка стала величина ($H_0 - h_0, D_0$)

Апроксимацію здійснювали для декількох часових інтервалів, за яких були різні значення сталої температури підкладки (T_{II}) (табл.2). Виявлено, що для середніх нормальних розмірів h_c характерний час збільшується при підвищенні температури підкладки (T_{II}). Якщо при $T_{II}=420$ К він складає $t = 75$ с, то при $T_{II}=(470-520)$ К його значення становить $t=145$ с. Для середніх латеральних розмірів D_c така залежність не проявляється (табл.2). Крім того, якщо ж порівнювати характерні часи росту для латеральних і нормальних розмірів, то ми бачимо, що при малих ($T_{II}=420$ К) та середніх ($T_{II}=470$ К) температурах осадження вони відрізняються приблизно вдвічі (табл.2), при цьому більшим є час для D_c . Тому можна стверджувати про перевагу саме вагнерівського електронного механізму росту за невисоких температур осадження. При збільшенні ж температури підкладки до $T_{II}=520$ К, характерні часи для середніх нормальних h_c та латеральних D_c вирівнюються та становлять 145 с і 147 с відповідно. У даному випадку реалізуються одночасно два процеси (вагнерівський і дифузійний) з однаковою ймовірністю.

Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур РbТе:Сb/ситал, отриманих відкритим випаровуванням у вакуумі за різних технологічних факторів.
2. Показано, що при збільшенні часу осадження характерним є збільшення як латеральних, так і нормальних до підкладки розмірів нанокристалів, а також величини шорсткості

конденсатів. При цьому швидкості росту середніх латеральних (D_c/τ) і нормальних розмірів (h_c/τ) зменшуються. При збільшенні температури осадження T_{Π} швидкість росту латеральних розмірів D_c/τ збільшується а нормальних h_c/τ – зменшується.

3. Встановлено, що підвищення температури осадження в інтервалі $T_{\Pi} = (420-520)$ К за сталих значень температур випаровування $T_B = 970$ К та часу осадження τ сприяє збільшенню за розмірами нанокристалітів у латеральному, та їх зменшення в нормальному напрямках до підкладки.
4. Виявлено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів. Показано що при малих температурах

осадження перевагу має вагнерівський механізм росту, а більш високі температури T_{Π} зумовлюють реалізацію як вагнерівського, так і дифузійного механізмів.

Автори висловлюють щирю вдячність проф. Фреїку Д.М за постановку задачі дослідження та обговорення отриманих результатів.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536), та МОН України (Державний реєстраційний номер 0113U000185).

- [1] G.P. Agrawal and N.K. Dutta, Semiconductor Lasers (Van Nostrand Reinhold, New York, 1993).
- [2] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhilovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Vishha shkola. L'viv. 1988).
- [3] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev. Nanostrukturirovanye hal'kogenidy svinca: monografija (JarGU, Jaroslavl', 2011).
- [4] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin. Nanotechnology. Vol. 14, 53 (2003).
- [5] D.M. Freik, V.M. Chobanjuk, L.I. Nikiruj. FHTT. 7(3), 405 (2006).
- [6] X. Qiu, Y. Lou, A.C.S. Samia, A. Devadoss, J.D. Burgess, S. Dayal, and C. Burda. Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 44, 5855 (2005).
- [7] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer // Science. Vol. 282, 734 (1998)
- [8] S. O. Ferreira, B. R. Neves, R. A. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, P. H. O. Rappl, A. Y. Ueta, E. Abramof, M. S. Andrade. J. Cryst. Growth. Vol. 231 (1–2), 121 (2001)
- [9] K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz, H. Zogg. Phys. Rev. Lett. Vol. 90 (2), 026104 (2003)
- [10] V. N. Vodop'janov, A. P. Bahtinov, E. I. Slyn'ko, G. V. Lashkarev, V. M. Radchenko, P. M. Litvin, O. S. Litvin. Pis'ma v ZhTF. 31 (16), 88 (2005)
- [11] L.N. Bytens'kij, V.I. Kajdanov, V.P. Maksenko, R.B. Mel'nik, S.A. Pemov. Fizika i tehnika poluprovodnikov. 18(3), 489 (1984).
- [12] V.I. Kajdanov, S.A. Nemov, Ju.I. Ravich. Fizika i tehnika poluprovodnikov, 28(3), 369 (1994).
- [13] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Functional materials. 13(4), 571 (2006).
- [14] J. He, J. R. Sootsman, S. N. Girard, J.-C. Zheng, J. Wen, Y. Zhu, M.G. Kanatzidis, V. P. Dravid. J. AM. CHEM. SOC. Vol. 132, 8669 (2010).
- [15] D.M. Freik, I.K. Jurchishin, M.O. Galushhak, Ja.S. Javors'kij, Ju.V. Lisjuk. Zhurnal nano- ta elektronnoї fiziki. 4(2), 02019-1 (2012)
- [16] D.M. Freik, I.K. Jurchishin, Ju.V. Lisjuk. FHTT. 12(2), 350 (2011).
- [17] D.M. Freik, I.M. Lishhins'kij, P.M. Litvin, V.V. Bachuk. FHTT. 9(4), 529 (2008).
- [18] D.M. Freik, P.M. Litvin, I.I. Chav'jak, I.M. Lishhins'kij, V.V. Bachuk. FHTT. 10(4), 789 (2009).
- [19] D.M. Freik, Ja. P. Salij, I.M. Lishhins'kij, V.V. Bachuk, N.Ja. Stefaniv. Zhurnal Nano- ta Elektronnoї Fiziki. 4(2), 02012-1 (2012).
- [20] Ja.P. Salij, V.V. Bachuk, D.M. Freik, I.M. Lishhins'kij. FHTT. 13(2), 379 (2012).

Y.P. Saliy, I.S. Bylina, L.Yo. Mezhylovska, V.V. Bachuk, V.V. Myhailyuk

Kinetics and Mechanisms of Growth of Nanostructures in Vapor-Phase Condensates PbTe:Sb on Ceramics

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Presented by the results of AFM analysis of the formation of nanostructures in condensates PbTe:Sb substrates of glass ceramics obtained by open evaporation under vacuum at deposition temperature $T_S = (420-520)$ K and deposition times $\tau = (15-240)$ s. Temperature evaporation amounted $T_V = 970$ K. Installing increase of both lateral and normal size of nanostructures on the surface of the condensate vapor deposition time τ . The features of kinetics of formation of nanocrystal surface objects and characteristic times of wagner and diffusion mechanisms of growth.

Keywords: Lead telluride, vapor-phase condensates, nanostructures, growth mechanisms.