

Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Біліна, О.Л. Соколов, В.Ю. Потяк

Особливості орієнтаційної симетрії парофазних конденсатів CdTe на сколах слюди-мусковіт

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Методами атомно-силової мікроскопії досліджено особливості формування тонкоплівкових наноструктур кадмій телуриду на підкладках слюди-мусковіт, отриманих у квазізамкненому об'ємі методом «гарячої стінки». Виявлено зменшення симетрії наноутворень із підвищенням температури випаровування та збільшення часу осадження конденсату.

Ключові слова: кадмій телурид, наноструктури, процеси росту, парова фаза, гаряча стінка.

Стаття постуила до редакції 11.03.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

В останні декілька десятків років увага вчених, у значній мірі, зосереджена на дослідженні властивостей наночастинок (тобто об'єктів розміром від одиниць до декілька сот нм) і структур типу надграток (НГ), гетероструктур (ГС), квантових точок (КТ), квантових дрітків (КД), квантових ям (КЯ), електронна підсистема яких підпорядкована квантово-механічним законам [1]. При цьому на перший план виходять технологічні розробки, пов'язані із отриманням наноструктур заданих форм, розмірів, ступеня впорядкування та поверхневої густини у випадку їх формування на поверхні (підкладці). Перспективними, з погляду практичної реалізації, слід вважати парофазні методи осадження конденсату [2,3]. При їх реалізації, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні нарощуваних шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться. У результаті цього фронт росту залишається плоским лише до досягнення деякої критичної товщини шару (в декілька моно шарів (ML)), після чого наступають умови, за яких поява хвилястого фронту і навіть виникнення на ньому деяких виступів (у вигляді пірамід, що мають нанорозміри) забезпечують пониження пружної енергії системи і можливість самоорганізації у процесі росту. Саме цими обставинами забезпечується перехід від 2D- до 3D у механізми росту за Странскі-Крастанова [1]. Розмір, форма і густина пірамід на поверхні залежать від температури підкладки й умов, що забезпечують

формування тільки 2D-(Франка ван дер Мерве) або 3D-(Фольмера - Вебера) структур [1].

Значний час у полі дослідників були тільки кількісні характеристики молекулярних потоків (швидкість росту і температура підкладки). Енергетичні зміни, які мають місце на нарощуваній поверхні внаслідок морфологічних процесів не бралися до уваги.

У роботі, яка є продовженням попередніх досліджень [4-7], детальніше виявлено процеси орієнтаційного росту наноструктур кадмій телуриду, деякі його характеристики.

I. Методика експерименту

Конденсати CdTe отримували з парової фази у методі гарячої стінки. В якості підкладок використовували свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах $T_v = (400 - 500)^\circ\text{C}$. У цій області температур CdTe випаровується конгруентно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [8]. Швидкість конденсації пари на підкладку становила $V = (0,02-2)$ мкм/хв. Температура стінки T_s підтримувалась на 50°C вище температури випарника T_v . Товщину конденсату задавали часом осадження $t = (0,5-15)$ хв у межах (0,1-20) мкм, яку визначали двома методами: оптичним (за інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання) та механічним (за допомогою профілометра). Для дослідження морфології поверхні зразків використовувався скануючий зондовий мікроскоп.

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ)

Технологічні фактори осадження та параметри розрахунку конденсатів CdTe на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт

№ зразка	$T_v, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв.}$	k^*	$\ln N_0$
7	400	250	5	0.154±0.009 -0.157±0.004	10.6±0.2 10.3±0.1
6	450	250	5	0.29±0.03 -0.281±0.02	11.2±0.3 10.7±0.2
2	500	250	5	1.36±0.08 -1.37±0.07	14.2±0.5 11.7±0.3
3	500	250	0.5	0.38±0.01 -0.30±0.01	11.6±0.1 11.1±0.2
2	500	250	5	1.36±0.08 -1.37±0.07	14.2±0.5 11.7±0.3
1	500	250	10	0.71±0.06 -0.89±0.04	12.9±0.3 11.7±0.2
4	500	350	15	0.44±0.01 -0.45±0.02	11.1±0.1 11.0±0.1

* - додатні значення відповідають зростаючим, а від'ємні спадним ділянкам кривих $\ln N = f(\Delta h)$ (рис. 3).

Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, прирости висот та шорсткість поверхні.

Технологічні фактори осадження конденсатів та деякі їх характеристики наведено у таблиці та рис. 1-4.

II. Орієнтація нанооб'єктів

З аналізу АСМ-зображень конденсатів кадмій телуриду за різних технологічних умов осадження (рис. 1,а;2,а) можна зробити висновок про реалізацію процесів росту за механізмом Фольмера-Вебера. У більшості випадків (рис. 1.,а – зразок № 7; рис. 2,а – зразки №3, №1) явно виражений їх фрактальний характер.

На рис. 1,а зображено профілограми поверхонь трьох зразків (№ 7, 6, 2), одержаних при сталій температурі підкладки $T_s = 250^\circ\text{C}$ та однаковому часі осадження $t = 5$ хв. для різних температур випарника $T_v, ^\circ\text{C}$ (400, 450, 500). Поряд на рис.1,б наведено розподіл для азимутального кута вектора нормалі до поверхонь нанооб'єктів. Поле сканування становить $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, а кількість точок 512×512 . Відстань між основними піками для зразка №7 складає приблизно 60° , отже нанооб'єкти у латеральному напрямку мають симетрію 6-го порядку. Для зразка № 6 характерною є кутова відстань в 90° , що відповідає симетрії 4-го порядку. У зразка № 2 кутова відстань між піками становить 120° , а отже маємо справу з симетрією 3-го порядку. Зауважимо, що на розподілах присутні незначні піки i -ої орієнтації (рис.1,б).

Таким чином, із збільшенням температури випарника T_v на 50°C , симетрія нанооб'єктів на поверхні конденсату змінюється від осі 6-го через вісь 4-го до осі 3-го порядку. Серед переважаючих орієнтацій присутні також грані інших орієнтацій.

Зразки № 3, 2, 1, 4 впорядковані за часом осадження $t, \text{хв.}$, який має наступні величини $t, \text{хв.}$: 0,5; 5; 10; 15 (табл.). АСМ-зображення поверхні і гістограми розподілу азимутального кута представлені (без №2) на рис. 2. Температура випарника становить $T_v = 500^\circ\text{C}$, а підкладки $T_s = 250^\circ\text{C}$ (для зразка № 4 – 350°C).

У зразка №3 спостерігаємо 6 рівномірно розподілених піків (вісь 6); у № 2 – 4 піки (вісь 4), у зразка № 1 – 2 піки (вісь 2), у зразка № 4 спостерігаємо 1 пік, що відповідає кутові $\varphi = 225^\circ$ (рис.2,б).

Таким чином, можна стверджувати, що зі збільшенням часу осадження, симетрія нанооб'єктів змінюється наступним чином: 6, 4, 2, 1. Для зразка 4 ми спостерігаємо тераси з бічними поверхнями, орієнтованими переважно у двох напрямках, які співпадають із симетрією у площині сколу (0001) слюди-мусковіт.

Отримані орієнтаційні ефекти, а саме зменшення симетрії наноутворень як при підвищенні температури випаровування наважки T_v , так і часу осадження t пари на підкладку пов'язані із збільшенням маси конденсованого матеріалу. При цьому розростання нанокристалітів чинить перешкоду у формуванні досконалих морфологічних форм.

III. Прирости висот

Проаналізуємо прирости висот Δh між сусідами наноутворень для серії зразків зі зміною температури випарника (рис. 3,а) і зі зміною часу осадження (3,б) при фіксованих інших параметрах. З рис. 3 видно, що експериментальні значення спрямляються в координатах $\ln N - \Delta h$, де N – кількість приростів, а

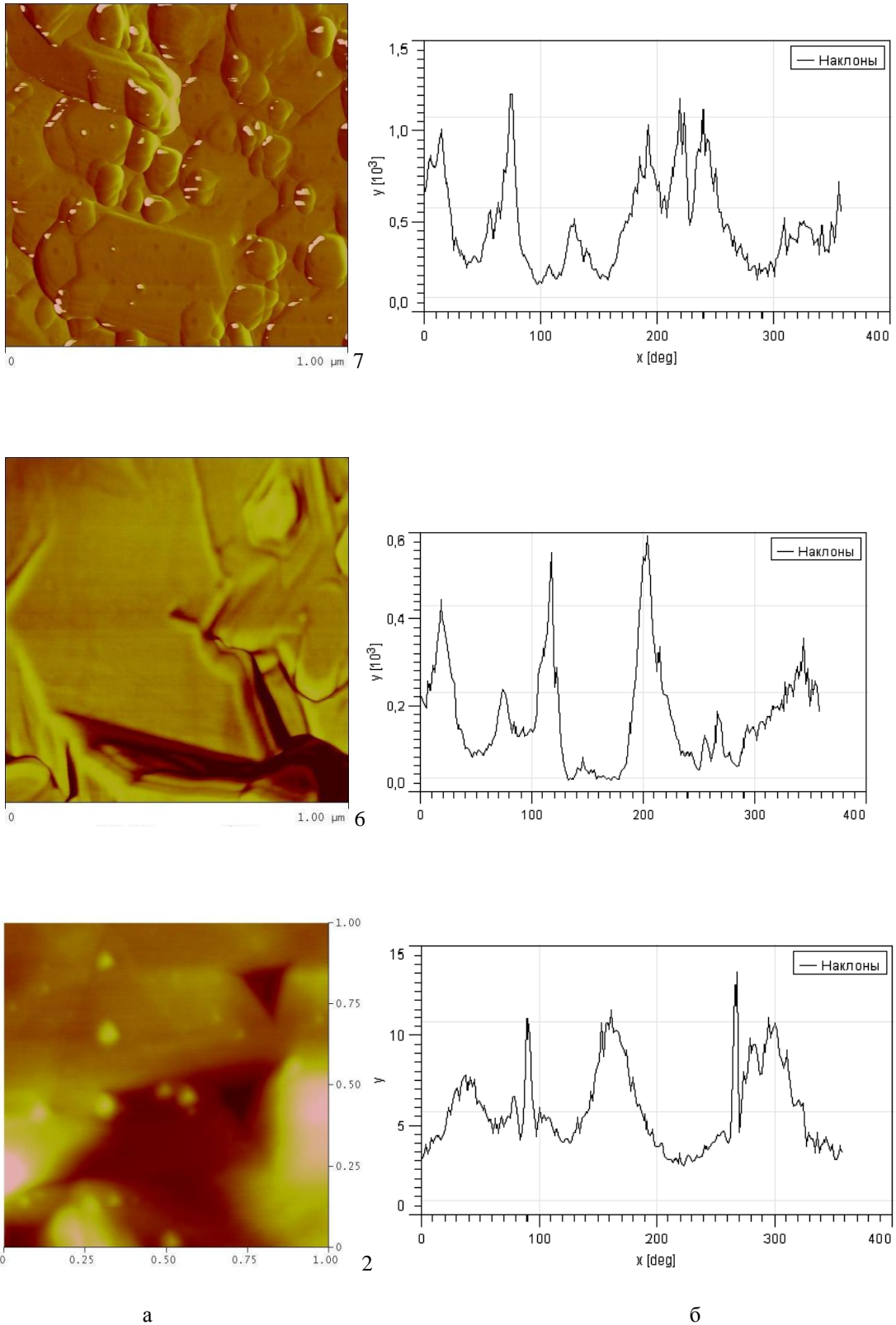


Рис. 1. АСМ-зображення поверхні (а) та розподіл для азимутального кута вектора нормалі до поверхні (б) для конденсатів CdTe (№ 7, 6, 2) на сколах (0001) слюди-мусковіт для різних температур випарника: T_v , °C (№7–400, №6–450, №2–500); $T_S = 250$ °C, $t = 5$ хв.

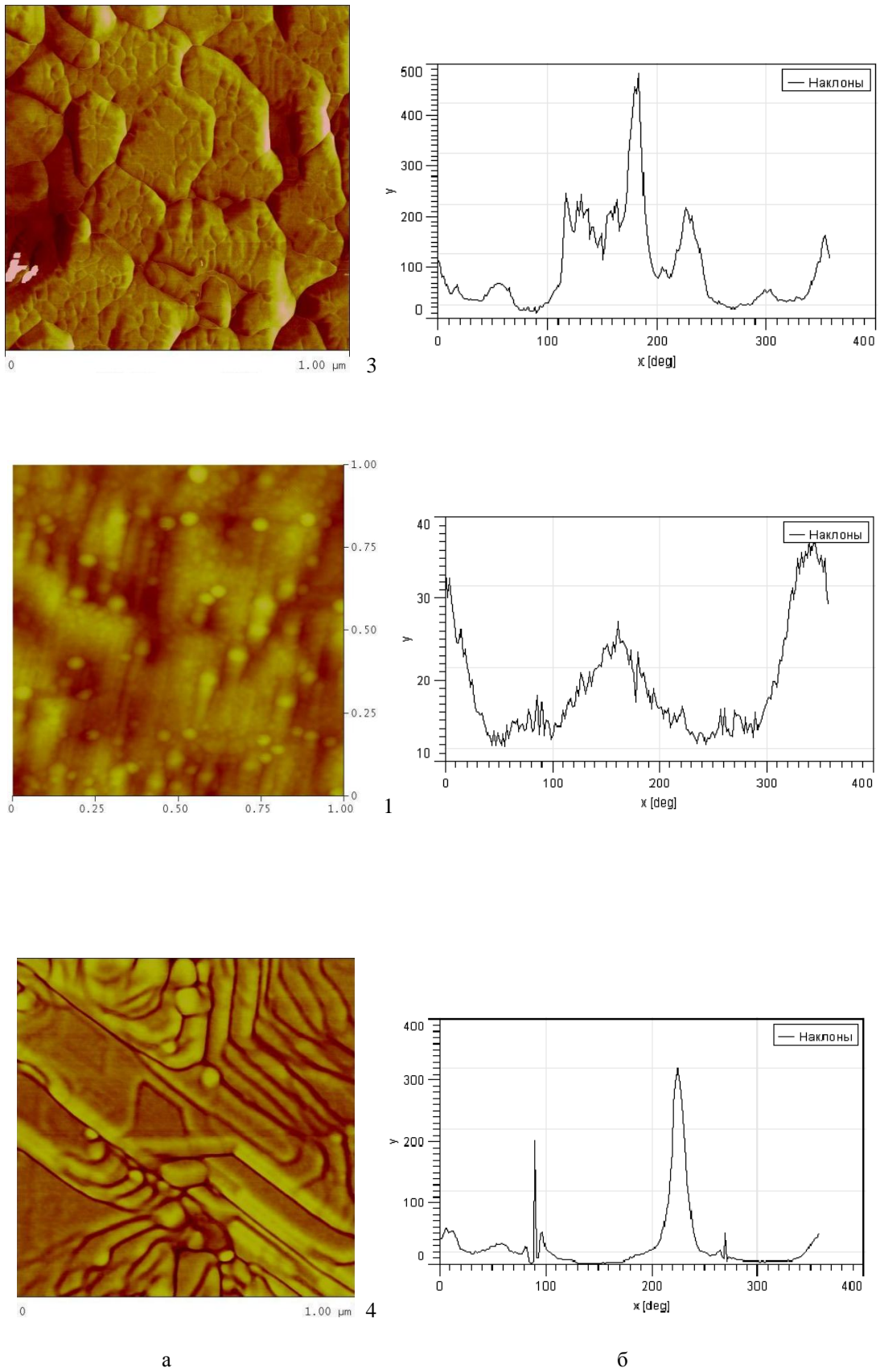


Рис. 2. АСМ-зображення поверхні (а) і гістограми розподілу азимутального кута вектора нормалі до поверхні (б) для конденсатів CdTe (№ 3,1,4) на сколах (0001) слюди-мусковіт за часу осадження t , хв: 0,5; 10; 15, ($T_V=500^\circ\text{C}$, $T_s = 250^\circ\text{C}$ (для № 4 – $T_s=350^\circ\text{C}$)).

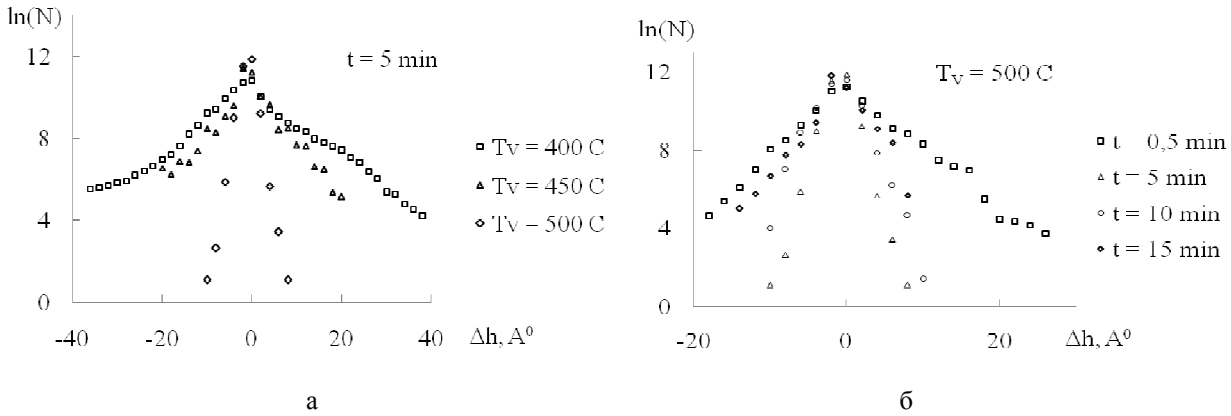


Рис. 3. Залежність числа часток N нанотворень в конденсатах CdTe на сколах(0001) шлюди-мусковіт від величини їх приросту Δh при різних: а – температурах випарування T_V ($T_S=250^\circ\text{C}$, $t=5\text{хв.}$); б – часах осадження t ($T_V=500^\circ\text{C}$, $T_S=250^\circ\text{C}$).

Δh – величина приросту. Ці залежності можна представити у вигляді

$$\ln N = \ln N_0 + k \cdot \Delta h. \quad (1)$$

тут N_0 – кількість приростів за умови $\Delta h = 0$.

Значення кутових коефіцієнтів k у (1) першої серії досліджень для змінної температури випарника T_V (рис. 4,а), і для другої серії – змінного часу осадження t , (рис. 4,б) вкладаються на експоненційні залежності:

$$k_{(T_V)} = 2 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{11500}{T_V}} \quad \text{та} \quad (2)$$

$$k_{(t)} = 2 \cdot e^{-0.11 \cdot t}. \quad (3)$$

З першої залежності $k_{(T_V)}$ (2) маємо характерну температуру 11300 К, або енергію активації процесу росту наноструктур ($E \cong 0,9 \text{ eV}$). Вона співмірна з

енергією зв'язку молекул CdTe на поверхні конденсату. З другої залежності (3) одержуємо характерний час осадження ($\sim 9 \text{ хв.}$), який визначає часовий інтервал процесу формування заданих наноструктур.

Зауважимо, що величина обернена до кутових коефіцієнтів $1/k_{(T_V)}$, $1/k_{(t)}$ визначає шороховатість поверхні конденсату. Маючи це на увазі, згідно отриманих результатів (рис. 4), можна стверджувати, що шорсткість поверхні наноструктур CdTe зі збільшенням температури випарника T_V зменшується (рис. 4,а), а із збільшенням часу осадження зростає (рис. 4,б). Отримані особливості у зміни шороховатості конденсованих структур CdTe підтверджуються АСМ-зображеннями на рис. 1,а і рис. 2,а відповідно.

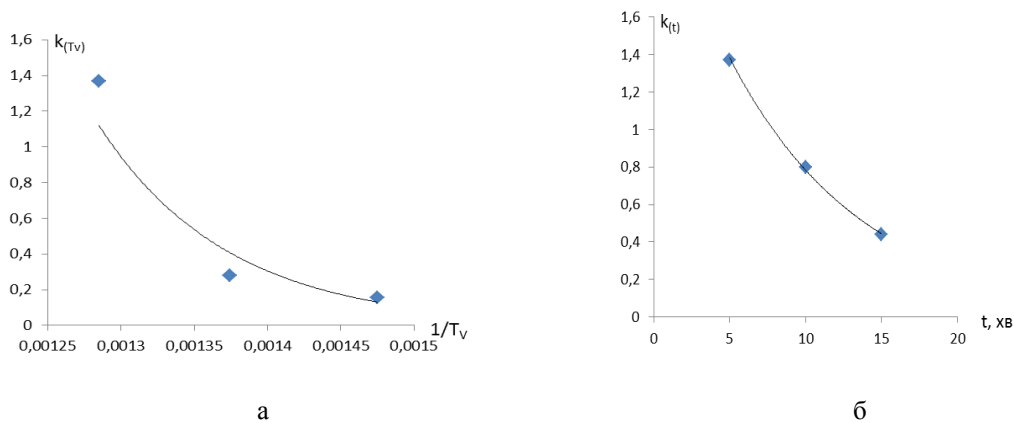


Рис. 4. Зміна кутового коефіцієнта $k_{(T_V)}$ від оберненої температури випарування $1/T_V$ (а) та $k_{(t)}$ від часу осадження (б) конденсатів CdTe на сколах (0001) шлюди-мусковіт: точки – експеримент; лінії – криві апроксимації.

Висновки

1. На основі АСМ-зображень конденсатів CdTe на сколах (0001) слюди-мусковіт встановлені особливості орієнтаційної симетрії наноутворень.
2. Показано, що як підвищення температури випаровування T_V наважки, так і часу осадження t конденсатів симетрія нанокристалітів знижується.
3. Визначено активаційну енергію росту конденсату, характерний час їх формування та шорховатість поверхні наноструктур.

Автори висловлюють вдячність Литвину П.К та Ліщинському І.М за проведення АСМ-досліджень наноструктур та їх інтерпретацію.

Робота виконана у рамках проектів МОН України (№ реєстрації 0107U006768) та ДФФД МОН України (№ реєстрації 0111U005500).

Салій Я.П. – доктор фіз.-мат. наук, доцент.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;

Біліна І.С. – молодший науковий співробітник;

Соколов О.Л. – науковий співробітник;

Потяк В.Ю. – аспірант.

- [1] A.Ja. Shik, L.G. Vakueva, S.F. Musihin, S.A. Rykov. Fizika nizkorazmernih sistem / Pod red. A.Ja. Shika (SPb. Nauka, Moskva, 2001).
- [2] Ju.Z. Bubnov, M.S. Lur'c, F.G. Staros, G.A. Filaretov. Vakuumnoe nanesenie plenok v kvaziamknutom ob#eme (Jenergija, Leningrad, 1975).
- [3] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhirovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Vishha shkola, L'viv, 1988).
- [4] D.M. Freik, I.V. Gorichok, O.L. Sokolov, V.Ju. Potjak. Fizika i himija tverdogo tila 12(1), 89 (2011).
- [5] D.M. Freik, O.L. Sokolov, I.M. Lishhins'kij, V.Ju. Potjak, P.M. Litvin. Fizika i himija tverdogo tila 12(3), 612 (2011).
- [6] O.L. Sokolov, V.Ju. Potjak, I.S. Bilina. Fizika i himija tverdogo tila 13(1), 83 (2012).
- [7] D.M. Freik, O.L. Sokolov, I.M. Lishhins'kij, V.Ju. Potjak, P.M. Litvin. Fizika i himija tverdogo tila 12(3), 612 (2011).
- [8] S.A. Medvedev. Fizika i himija soedinenij AIBVI / S.A. Medvedev (Mir, Moskva, 1970).

Ya.P. Saliy, D.M. Freik, I.S. Bilina, O.L. Sokolov, V.Yu. Potyak

Features Orientational Symmetry Vapor-Phase Condensates CdTe on Chipped Mica-Muscovite

*Physical-Chemical Institute
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Using atomic force microscopy peculiarities of formation of thin-film cadmium telluride nanostructures on substrates of mica-muscovite obtained in quasiclosed volume by "hot wall". Lowering of symmetry nanoformations with increasing temperature evaporation and increase the time of deposition of condensate.

Keywords: cadmium telluride, nanostructure growth processes, vapor phase, hot wall.