

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

---

УДК 561.761.1.539.26:53.086:539.5

**Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Біліна, І.М. Фреїк**

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету  
ім. Василя Стефаника МОН України  
м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, Україна, 76018

## ОРІЄНТАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ У ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТАХ $PbTe-Bi_2Te_3$ НА СЛЮДІ

---

**Ключові слова:** наноструктура, кристалічні форми, парофазні методи, Плюмбум телурид, тверді розчини

*Із використанням атомно-силової мікроскопії, дискретного перетворення Фур'є, нормального розподілу та автокореляційної функції вперше виконано статистично усереднений аналіз процесів орієнтаційного формування нанокристалів у парофазних конденсатах твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$  на свіжих відколах (0001) слюди-мусковіту за різних умов осадження. Визначено співвідношення стрімких і пологих кристалографічних форм нанокристалів кубічної сингонії, орієнтацію та взаємну узгодженість їх.*

### Вступ

Зацікавленість вивченням Плюмбум телуриду  $PbTe$  зумовлено кількома причинами. Він є ефективним термоелектричним матеріалом для середньої області температур (500–850 К), що пояснюється значною величиною відношення його електропровідності до грашової теплопровідності [8, 13, 14]. Окрім того, Плюмбум телурид належить до вузькощілинних напівпровідників із двосторонньою областю гомогенності, тому він є перспективним матеріалом для створення на його основі активних елементів, які функціонують в інфрачервоній ділянці оптичного спектра [1, 7]. Нанотехнології можуть значною мірою розширити сферу практичного застосування  $PbTe$  [2, 3, 9]. Однак попри досягнутий у технології цього матеріалу прогрес та успішне застосування залишається чимало невирішених питань, які стосуються його структурних характеристик [15]. Через високу поверхневу рухливість компонентів і наявність об'ємних дефектів основною проблемою при вирощуванні, обробці та

© Я.П. САЛІЙ, Д.М. ФРЕЙК, І.С. БІЛІНА,  
І.М. ФРЕЙК, 2015

використанні як кристалів, так і наноструктур PbTe є їхня стабільність. Відомо, що при витримці плівок на повітрі через акцепторний вплив кисню на поверхні утворюється шар, збагачений носіями провідності *p*-типу [4]. Тверді розчини на основі PbTe і телуридів елементів V групи Періодичної системи, зокрема Ві, дають змогу отримати стабільний матеріал *n*-типу провідності, потрібний для створення термоелектричних модулів [10–12].

Не менш важливим є вивчення структурних особливостей тонкоплівкових конденсатів твердих розчинів на основі Плюмбум телуриду. Отож метою представленої роботи є дослідження статистичних закономірностей у процесах орієнтаційного структуроутворення нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

### Експериментальна частина

Тонкоплівкові конденсати одержували за допомогою методу відкритого випаровування у вакуумі на підкладки зі свіжих відколів (0001) слюди-мусковіту. Як прекурсор використовували заздалегідь синтезований твердий розчин PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Вміст Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> варіювали в межах 1–5 мол.%. Температура випаровування становила  $T_b = 970$  К, температура підкладок –  $T_n = 470$  К. Товщину плівок регулювали шляхом зміни тривалості осадження в межах  $\tau = 15–75$  с. Нуме-

рацію, склад і характеристики отриманих зразків наведено в табл. 1.

Одержані зразки досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою мікроскопа “Nanoscope 3a Dimension 3000” (“Digital Instruments”, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання здійснено в центральній частині зразків із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-дослідження у програмі Gwyddion визначено усереднені полярні кути  $\rho$  та азимутальні кути  $\phi$  для всіх точок поверхні конденсатів на площі  $1 \times 1$  мкм.

Отримані експериментальні результати проаналізовано за допомогою дискретного перетворення Фур’є  $F(k)$  функції  $f(n)$ :

$$F(k) = \sum f(n) \exp(-in2\pi k/N) \quad (1)$$

та автокореляційної функції  $C(l)$ :

$$C(l) = (\sum f(l+n)f(n)/N)^{1/2} \quad (2)$$

розподілу азимутального кута  $\phi$  нанооб’єктів відповідно [5, 6]. Варто зазначити, що автокореляційну функцію використовують для чіткішого виокремлення характерних особливостей періодичної функції. У нашій роботі автокореляційну функцію застосовано до азимутального кута. Виявлені особливості вказують на

Таблиця 1. Технологічні фактори та структурні параметри парофазних конденсатів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих відколах (0001) слюди-мусковіту. Температура випаровування  $T_b = 970$  К, температура підкладок  $T_n = 470$  К

Номер зразка	Матеріал	Час осадження $\tau$ , с	Товщина плівок $d$ , нм	$h_c$ , нм	$D_c$ , нм	Середня шорсткість $R_c$ , нм
1	PbTe+5%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	1080	28	41	2,05
2	PbTe+5%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	810	15	40	1,73
3	PbTe+5%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	540	6	53	0,44
9	PbTe+3%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	1080	28	50	2,66
10	PbTe+3%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	405	21	49	2,26
11	PbTe+3%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	270	13	34	1,70
12	PbTe+3%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	15	108	9	25	0,84
17	PbTe+1%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	1485	31	49	2,48
18	PbTe+1%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	675	20	39	1,82
19	PbTe+1%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	270	12	32	1,54
20	PbTe+1%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	15	135	7	30	0,92

порядок осей симетрії фігур, перпендикулярних до поверхні плівки.

**Результати дослідження та обговорення їх**

За оптимізованої для досліджуваних структур температури випаровування ( $T_v = 970$  К) та підкладки ( $T_n = 470$  К) на перших етапах осадження відбувається нуклеація (зародження) нової фази у вигляді окремих конусоподібних наноутворень заввишки 10–30 нм і з діаметром основи 25–50 нм (рис. 1а, табл. 1). До певної тривалості осадження процес нуклеації є основним джерелом росту субструктур на поверхні плівки та збільшення їхньої щільності. Далі нуклеація нових островців припиняється, адсорбовані ж на поверхні молекули беруть участь у добудовуванні вже сформованих структур. У режимі коалесценції на пізніх стадіях при  $\tau = 75$  с формування окремих структурних “гігантів” припиняється, деякі наноструктури зливаються, при цьому їхня щільність змен-

шується, а шорсткість поверхні зростає (рис. 1б, 2, табл. 1).

Зауважимо, що при парофазному осажденні можуть реалізуватися механізми зародження за Франком–Ван дер Мерве (утворення суцільного шару конденсату), Странським–Крастановим (формування на початкових етапах осадження так званого змочувального шару з подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій) та Вольмера–Вебера (утворення одразу тривимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату) [2, 9]. У нашому випадку за всіх умов осадження конденсатів PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюду ми спостерігаємо утворення та ріст окремих структур куполоподібної форми (рис. 1), що свідчить про домінування механізму Вольмера–Вебера.

Слід зауважити, що при значному зростанні загальної товщини  $d$  (табл. 1, рис. 3а, крива 1) та швидкості осадження (рис. 3б, крива 1) конденсатів зі збільшенням тривалості осадження  $\tau$  середні розміри нанокристалів – нормальні  $h_c$

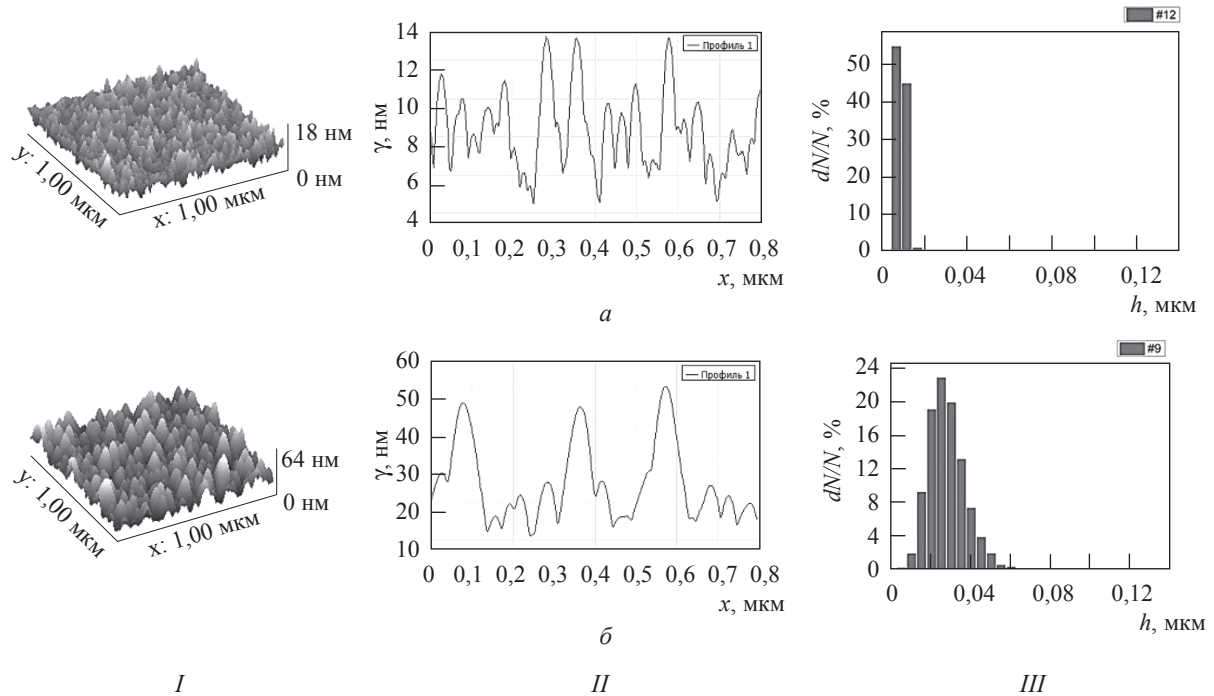


Рис. 1. АСМ-зображення у форматі 3D (I), профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотою (III) парофазних конденсатів PbTe+3мол.%Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при тривалості осадження 15 с для зразка № 12 (а) та 75 с для зразка № 9 (б)

Таблиця 2. Найімовірніші значення полярного кута  $\rho_m$  бімодального розподілу, розпізнані площини  $\{hkl\}$ , коефіцієнти порівняння внеску площин різних форм наноструктур  $K_p$ ,  $K_\phi$  у парофазних конденсатах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих відколах (0001) слюди

Номер зразка	$\rho_{m1}$ , град $\{hkl\}$	$\rho_{m2}$ , град $\{hkl\}$	$K_p$	$K_\phi$
2	16 {122}	26 {123}	1	1
1	13 {223}	34 {110}	4	1
12	8 {223}	16 {122}	3	0,3
11	11 {223}	23 {123}	3	1
10	25 {123}	33 {110}	2	2
9	13 {223}	32 {110}	6	17
20	9 {223}	16 {122}	1	0,5
19	11 {223}	20 {112}	4	3
18	15 {122}	31 {110}	2	1
17	20 {112}	37 {110}	4	5

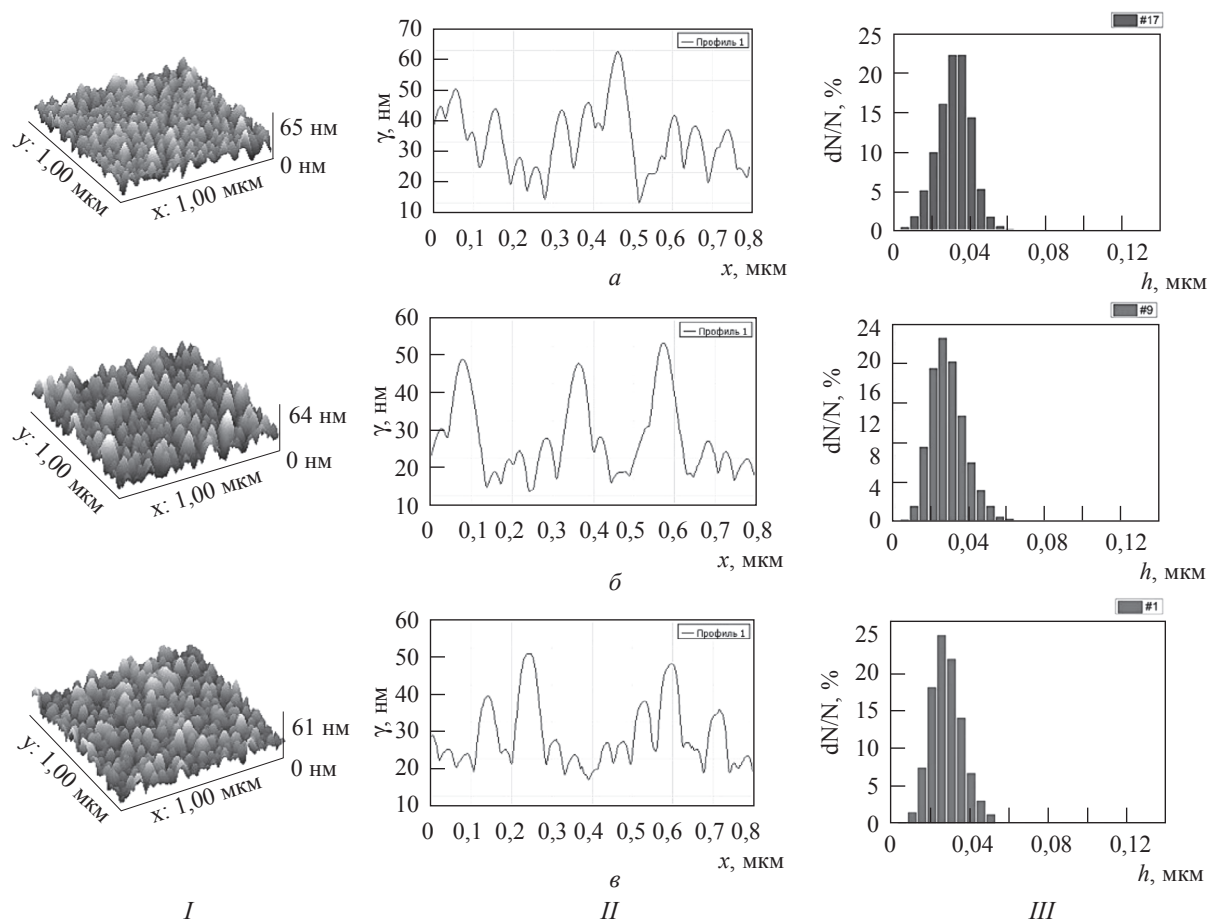


Рис. 2. АСМ-зображення у форматі 3D (I), профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотою (III) парофазних конденсатів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, отриманих при вмісті Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 1 (зразок № 17, а), 3 (зразок № 9, б), 5 мол.% (зразок № 1, в);  $\tau = 75$  с

та латеральні  $D_c$  – мають тенденцію до насичення (рис. 3а, криві 2, 3), а ріст  $h_c/\tau$  та  $D_c/\tau$  уповільнюється (рис. 3б, криві 2, 3).

Кристалграфічні форми та орієнтацію нанокристалів у парофазних конденсатах визначали за їхніми усередненими кутами – азимутальними  $\phi$  та радіальними  $r$  згідно з роботою [5].

Кругові діаграми розподілу азимутального кута  $\phi$  наведено на рис. 4. Аналіз розподілу ази-

мутального кута здійснено за допомогою фур'є-перетворення (1).

Десять перших компонент гармонік розподілу фур'є-перетворення  $F_k$  азимутального кута елементів площин поверхні  $f(n)$  двох зразків зображено на рис. 5. Із порівняння фур'є-компонент установлено, що зі збільшенням тривалості осадження для досліджуваних зразків внесок фігур, симетричних щодо осі 6-го порядку,

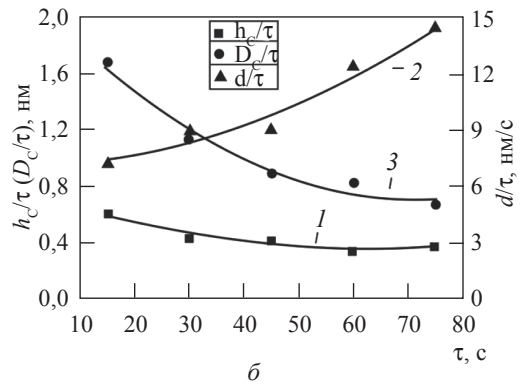
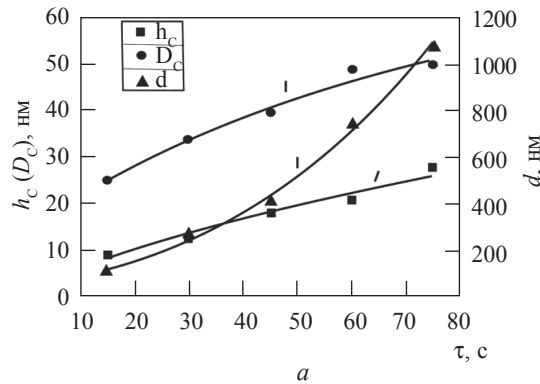


Рис. 3. Криві залежності від тривалості осадження товщини плівок  $d$  (крива 1) і середніх нормальних  $h_c$  (крива 2) та латеральних  $D_c$  (крива 3) розмірів нанокристалів (а); швидкості осадження  $d/\tau$  (крива 1) і росту  $h_c/\tau$  (крива 2),  $D_c/\tau$  (крива 3) нанокристалів парофазних конденсатів РbТе-3мол.%Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> (б)

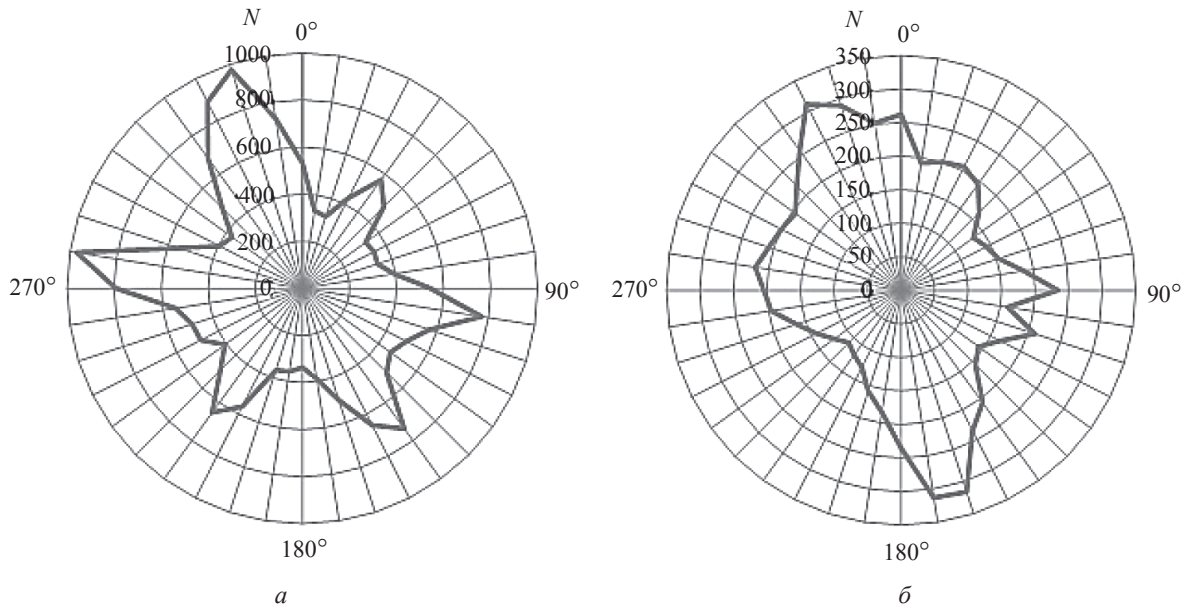


Рис. 4. Кругові діаграми розподілу азимутального кута  $\phi$  за даними таблиць 1, 2 для нанокристалів у парофазних конденсатах РbТе-Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> для зразків № 10 (а) та № 19 (б)

зростає, а фігур, симетричних щодо осі 4-го порядку, – зменшується. Внесок фігур, симетричних щодо осі 3-го порядку, для конденсатів із 5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  з часом зростає, для двох інших – зменшується. Переважання фігур, симетричних щодо осі 6-го порядку, над фігурами, симетричними щодо осі 3-го порядку, описується коефіцієнтом, який дорівнює відношенню амплітуд компонент фур'є-перетворення  $K_\varphi = F_6/F_3$  (табл. 2). Спостерігаємо домінування осі 6-го порядку над віссю 3-го порядку.

Фігури з осьовою симетрією 3-го й 6-го порядків узгоджено, крім двох випадків, коли вони у протифазі (рис. 6). Фігури з осьовою симетрією 4-го порядку завжди узгоджено з фігурами із симетрією 3-го та 6-го порядків.

Для тривалості осадження 75 с зі збільшенням вмісту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  зменшується кількість двійників (дзеркально-симетричних пірамід) із симетрією 6-го порядку. На рис. 7, де наведено автокореляційні функції розподілу азимутального кута відповідно до рівняння (2), спостерігаємо переважання елементарного кута  $120^\circ$  (зразок № 1, табл. 1, 2) і кута  $60^\circ$  (зразок № 17, табл. 1, 2) відповідно.

Криві усередненого розподілу полярного кута  $\rho_m$  нанокристалів наведено на рис. 8. Аналіз експериментального розподілу  $\rho_m$  здійснили за

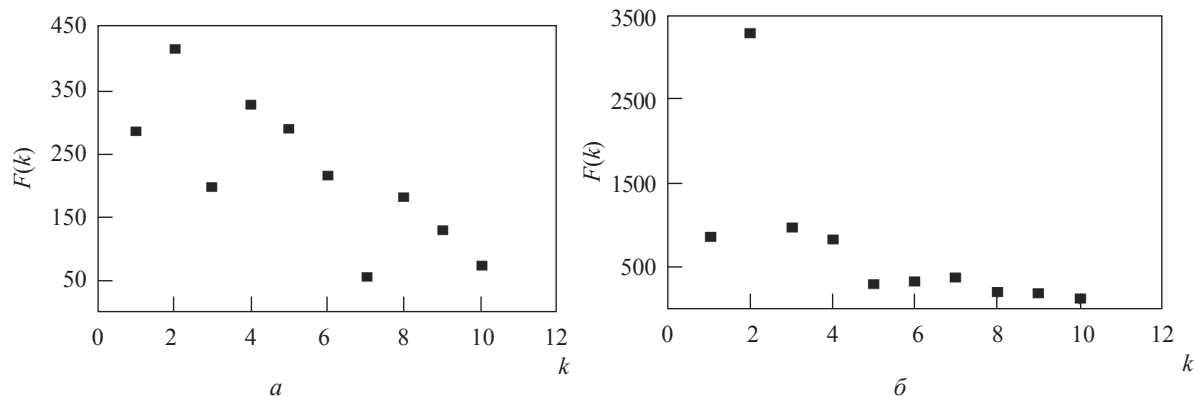


Рис. 5. Компоненти фур'є-перетворення азимутального кута ц елементів площин поверхні нанокристалів у парофазних конденсатах  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  за даними таблиць 1, 2 для зразків № 3 (а) та № 12 (б)

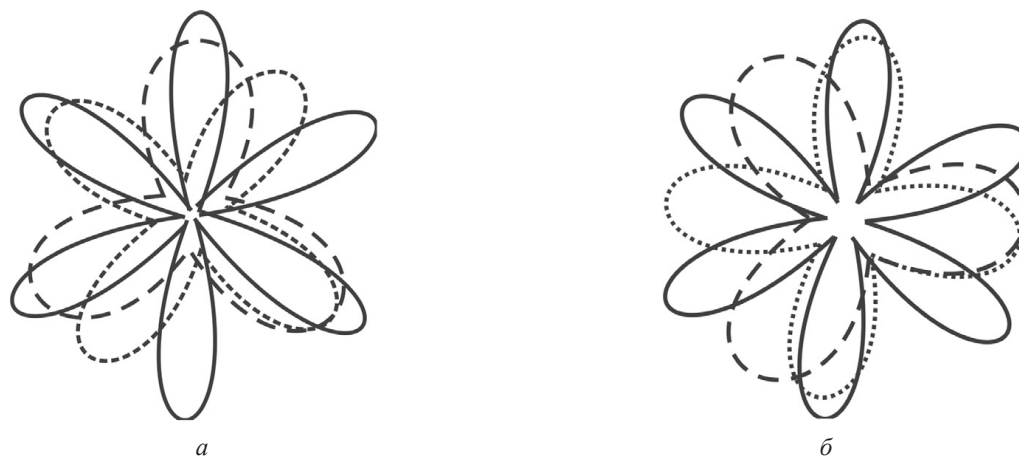


Рис. 6. Кругові діаграми узгоджених і неузгоджених гармонік для нанокристалів у парофазних конденсатах  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  за даними таблиць 1, 2 для зразків № 18 (а) та № 11 (б)

допомогою апроксимації залежності двома нормальними розподілами:

$$f(\rho) = A_1 \exp(-(\rho - \rho_{m1})^2 / \sigma_1^2) / (2\pi\sigma_1^2)^{1/2} + A_2 \exp(-(\rho - \rho_{m2})^2 / \sigma_2^2) / (2\pi\sigma_2^2)^{1/2} \quad (3)$$

Найімовірніші значення полярних кутів  $\rho_{m1}$  та  $\rho_{m2}$  бімодального розподілу подано в табл. 2. Переважання площин стрімких кристалографічних форм над площинами пологих кристалографічних форм нанокристалів описано коефіцієнтом, який визначається відношенням амплітуд нормальних компонент бімодального розподілу  $K_p = A_2/A_1$ . Кристалографічні форми, де висота набагато більша за діаметр і поляр-

ний кут  $\rho$  великий, є стрімкими, а кристалографічні форми з малим полярним кутом  $\rho$  – пологими. Для більшості зразків середньоквадратичне відхилення для складової розподілу, яка відповідає за область менших кутів, становить  $\sigma_1 \approx 6^\circ$ , а для складової розподілу, яка відповідає за область більших кутів,  $\sigma_2 \approx 8^\circ$ . На рис. 8 наведено два можливі варіанти внесків нормальних компонент бімодального розподілу радіального кута – однакових (зразок № 2) та з переважанням однієї з них (зразок № 9).

Для тривалості осадження 75 с (зразки №№ 1, 9, 17, табл. 1) внесок площин  $\{110\}$  виявлених фігур майже в 5 разів переважає внесок пло-

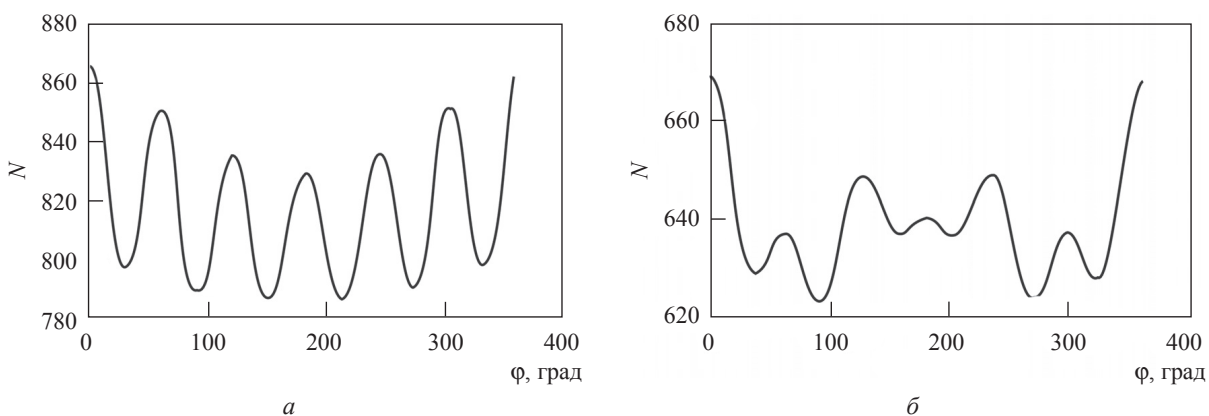


Рис. 7. Характерні автокореляційні функції розподілу азимутального кута  $\phi$  нанокристалів у парофазних конденсатах  $\text{PbTe-Vi}_2\text{Te}_3$  за даними таблиць 1, 2 для зразків № 17 (а) та № 1 (б)

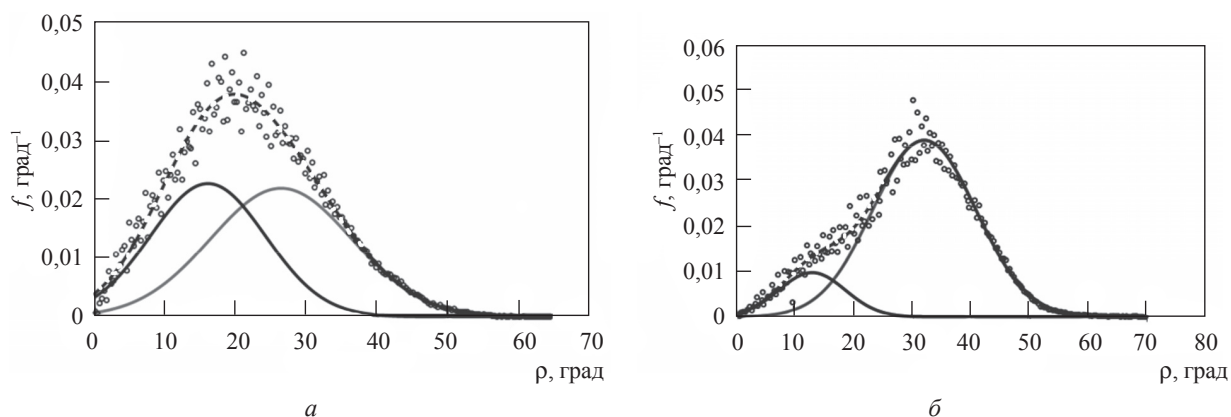


Рис. 8. Криві характерного розподілу радіального кута  $\rho$  (точки), результуюча апроксимація (штриховані лінії) та апроксимація їх сумою двох кривих нормального розподілу (суцільні лінії) для нанокристалів у парофазних конденсатах  $\text{PbTe-Vi}_2\text{Te}_3$  за даними таблиць 1, 2 для зразків № 2 (а) та № 9 (б)

щин {223}, {112}. Для цих зразків  $K_p$  становить 4, 6, 4 відповідно (табл. 2). При тривалості осадження 60 с (зразки №№ 2, 10, 18, табл. 1) внески домінуючих площин ({123}, {110}) та супутніх площин {122}, {123} порівнянні, для них  $K_p$  становить 1, 2, 2 відповідно (табл. 2).

Домінуючі поверхневі форми кубічної сингонії зі збільшенням тривалості осадження змінюються за величиною полярного кута від пологих до стрімких –  $15,79^\circ$  {122},  $19,47^\circ$  {112},  $22,21^\circ$  {123},  $35,26^\circ$  {110}. Одна із супутніх поверхневих форм нанокристалів має символ {223}, не притаманний реальним кристалам кубічної сингонії, та характеризується малим полярним кутом  $\rho = 11,42^\circ$ .

## Висновки

1. Методами атомно-силової мікроскопії та комп'ютерного аналізу досліджено орієнтаційні ефекти й кристалографічні форми нанокристалів у парофазних конденсатах твердих розчинів  $PbTe-Vi_2Te_3$ , вирощених на свіжих відколах (0001) слюди-мусковіту шляхом відкритого випаровування у вакуумі при різній тривалості осадження ( $\tau = 15-75$  с) та оптимальних значеннях температури випаровування  $T_v = 970$  К й температури осадження  $T_n = 470$  К.

2. Підтверджено реалізацію процесів нуклеації, агрегування та коалесценції окремих конусоподібних наноструктур за механізмом Вольмера-Вебера.

3. Уперше на основі аналізу усереднених азимутальних кутів нанокристалів методами дискретного перетворення й використання автокореляційної функції встановлено домінування фігур, симетричних щодо осей 6-го й 3-го порядку, які в більшості випадків узгоджено між собою та завжди узгоджено з фігурами, що мають симетрію 4-го порядку.

4. На основі використання нормального розподілу для усереднених радіальних кутів нанокристалів уперше виявлено переважання площин {110}, {123}, відносний внесок яких залежить від тривалості осадження пари на підкладки (товщини конденсатів).

Роботу виконано згідно з науковими проектами відділу публічної дипломатії НАТО за програмою “Наука заради миру та безпеки” (NUKR, SEPP 984536).

## Подяка

Автори висловлюють вдячність кандидату фізико-математичних наук, завідувачеві лабораторій Фізико-хімічного інституту Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника Я.С. Яворському за допомогу при отриманні конденсатів та кандидату фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ П.М. Литвину – за проведені АСМ-дослідження.

С использованием атомно-силовой микроскопии, дискретного преобразования Фурье, нормального распределения и автокорреляционной функции впервые выполнен статистически усредненный анализ процессов ориентационного формирования нанокристаллов в парофазных конденсатах твердых растворов  $PbTe-Vi_2Te_3$  на свежих сколах (0001) слюды-мусковита при разных условиях осаждения. Определены соотношения отвесных и пологих форм нанокристаллов кубической сингонии, их ориентация и взаимная согласованность.

**Ключевые слова:** наноструктуры, кристаллические формы, парофазные методы, теллурид свинца, твердые растворы

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^4V^6$ . М.: Наука, 1975. 195 с.
2. Андриевский Р.А. // Нанострукт. материаловед. 2006. № 1. С. 41.
3. Белявский В.Н. // СОЖ. Физика. 1998. № 10. С. 92.
4. Кланічка Ю.В., Дзундза Б.С., Межиловська Л.Й., Яворський Я.С. // ФХТТ. 2011. Т. 12, № 2. С. 342.
5. Салій Я.П., Фреїк Д.М., Біліна І.С., Фреїк І.М. // Нанострукт. материаловед. 2013. № 3-4. С. 20.
6. Салій Я.П., Чав'як І.І., Біліна І.С., Фреїк Д.М. // Журнал нано- та електронної фізики. 2014. Т. 6, № 4. С. 04020-1.
7. Сизов Ф.Ф. // Зарубежная электронная техника. 1977. Т. 24. С. 3.
8. Фреїк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Вища школа, 1988. 152 с.
9. Фреїк Д.М. // Прикарпатський вісник НТШ. 2008. Т. 1, № 1. С. 74.



10. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С. та ін. // Термоелектрика. 2013. № 4. С. 52.
11. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С. та ін. // ФХТТ. 2013. Т. 14, № 2. С. 555.
12. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С. та ін. // Журнал нано- та електронної фізики. 2013. Т. 5, № 4. С. 04001-1.
13. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запхляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ: Плаї, 2000. 250 с.
14. Agrawal G.P., Dutta N.K. Semiconductor Lasers. Van Nostrand Reinhold: New York, 1993. 616 p.
15. Zemel J.N. // Luminescence. 1973. V. 7. P. 524.

### ORIENTATION FEATURES OF NANOCRYSTALS IN THE VAPOR-PHASE CONDENSATES PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ON MICA

Ya.P. Saliy, D.M. Freik, I.S. Bylina, I.M. Freik

#### SUMMARY

By methods of atomic-force microscopy and computer simulations we investigated the effects of orientation and crystallographic form of nanocrystals in vapor-phase condensates of solid solutions PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, grown for fresh cleavages (0001) of mica-muscovite by open evaporation in a vacuum at various deposition time ( $\tau = 15\text{--}75$  s) and the optimal temperature evaporation  $T_v = 970$  K and deposition  $T_s = 470$  K.

We researched the obtained samples with atomic force microscope (AFM) "Nanoscope 3a Dimension 3000" ("Digital Instruments", USA) in the periodic contact mode. Measuring was conducted in the central portion of samples using serial silicon probes NSG-11 with a nominal tip radius of up to 10 nm. The research confirmed the implementation of nucleation processes, aggregation and coalescence of individual pyramidal nanostructures by Volmer-Weber mechanism. For the first time based on the analysis of averaged azimuth angles of

nanocrystals by discrete transformation methods and the use of the autocorrelation function we determined the dominance of figures, symmetrical to axes of the 6-th and 3-rd order which in most cases are coordinated between themselves and are always coordinated with the figures that have symmetry of the 4-th order.

On the basis of normal distributions for averaged radial angles of nanocrystals for the first time we defined the correlation of steep and gently sloping crystallographic forms of cubic system nanocrystals, their orientation and mutual consistency. We found out the prevalence of planes {110}, {123}, where their relative contribution depends on the time of deposition of the pair on the substrate (thickness of condensates).

**Key words:** nanostructures, crystalline form, vapor-phase methods, lead telluride, solid solutions