

УДК 561.761.1.539.26:53.086:539.5

Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Биліна, І.М. ФреїкФізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету
ім. Василя Стефаника МОН України
м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, Україна, 76018

ПРОСТІ КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ФОРМИ У ПАРОФАЗНИХ НАНОСТРУКТУРАХ PbTe:Sb НА СИТАЛІ

Ключові слова: наноструктури, кристалічні форми, парофазні методи, Плюмбум телурид

Методами атомно-силової мікроскопії та комп'ютерного моделювання досліджено окремі прості кристалічні форми у парофазних конденсатах PbTe:Sb на підкладках із ситалу. Уперше встановлено, що на поверхні ситалу формуються окремі нанокристали з комбінацій граней {100} та {110} структури NaCl. Визначено кути між нормальми до граней нанокристалів і виявлено наявні комбінації площин. Виявлені особливості кристалічних форм нанокристалів PbTe:Sb зумовлено електрично нейтральним станом кристалографічних площин і природою поверхні підкладок із ситалу.

Вступ

Плюмбум телурид PbTe – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв як оптоелектроніки інфрачервоної області спектра, так і термоелектрики середнього діапазону температур 500–850 K [4, 6]. Легування PbTe гетеровалентними домішками елементів п'ятої групи (Sb, Bi) Періодичної системи зумовлює модифікацію електронної та фононної підсистем кристала [1]. Тонкі плівки й нанорозмірні конденсати значною мірою розширюють межі використання Плюмбум телуриду в нових галузях мікро- та наноелектроніки [5, 8]. Робочі характеристики приладових структур на основі їх визначаються морфологічними особливостями й топологією конденсатів [5, 8, 17]. Окрім того, інтервалу нанотовщин властиві квантово-розмірні ефекти, які зумовлено зміною енергетичної структури конденсатів [12, 13]. Що стосується парофазних структур PbTe, отриманих методами молекулярно-променевої епітаксії [15–17], “гарячої стінки” [3], газодинамічного потоку пари [9] чи відкритого випаровування у вакуумі [2, 7, 10, 11, 14], то основну увагу дослідники звертали на процеси зародження та механізми росту, а також на комплекс електричних властивостей.

У пропонованій роботі представлено аналіз простих кристалічних форм окремих нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe:Sb, осаджених у відкритому вакуумі на підкладках із ситалу.

© Я.П. САЛІЙ, Д.М. ФРЕЙК, І.С. БИЛІНА,
І.М. ФРЕЙК, 2013

Експериментальна частина

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 випарника становила $T_b = 970$ К, а температуру конденсації змінювали в межах $T_n = 420\text{--}520$ К. Товщину конденсату задавали часом осадження пари τ від 15 до 240 с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4. Фазовий склад і тип кристалічної структури одержаного конденсату визначали рентгенографічно на установці ДРОН-3 методом порошків у геометрії Бреґга–Брента-но в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Результати рентгенофазового аналізу обробляли, використовуючи повнопрофільний метод Рітвелда із застосуванням програмного пакета FulProf. Технологічні умови вирощування парофазних структур PbTe:Sb наведено в табл. 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 виконували по центру зразків, використовуючи серійні кремнієві зонди NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). Рельєф квадратного поля конденсату розміром 1 мкм^2 представлено масивом 512^2 точок. За результатами АСМ-досліджень, окрім морфології поверхні конденсату (рис. 1), у програмі Gwyddion визначено шорсткість і розміри нанокристалів (табл. 1, рис. 2). Серед інших характеристик знаходили полярні (ρ) й азимутальні (φ) кути для граней окремих нанокристалів (рис. 3), за якими розраховували кути між нормальними до площин цих граней, а також для всіх точок поверхні (рис. 4 й 5). Окрім того, за

Таблиця 1. Технологічні фактори та параметри осаджених на підкладках із ситалу парофазних конденсатів PbTe:Sb. Температура випаровування $T_b = 970$ К

№ зразка	Температура підкладки, T_n , К	Час осадження τ , с	Середні значення висот h_c , нм	Середні значення латеральних розмірів D_c , нм	Середня шорсткість R_a , нм
8	470	15	10	21	1,77
9	470	30	18	45	1,93
10	470	40	24	49	1,98
11	470	50	27	66	2,64
12	470	60	16	48	1,48
13	470	90	26	69	2,65
14	470	120	29	68	2,81
15	470	150	33	70	2,88
16	470	210	72	78	3,01
17	470	240	61	106	3,13
18	520	15	21	32	1,14
19	420	15	19	41	1,54
20	520	60	26	80	1,16
21	420	60	7	22	0,75
22	520	240	94	183	1,68
23	420	240	178	112	5,72
24	520	120	52	69	2,14
25	420	120	93	74	3,12

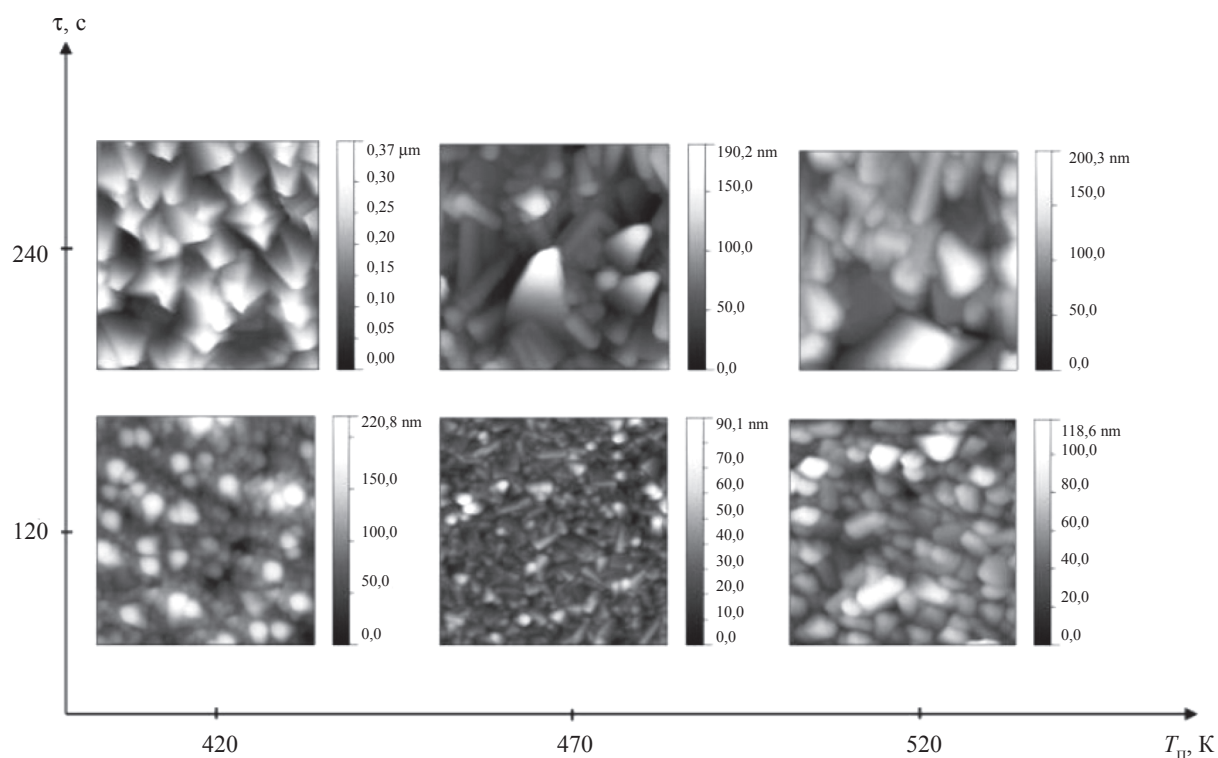


Рис. 1. АСМ-зображення поверхні парофазних наноструктур PbTe:Sb/ситал за різних значень температури T_{II} й часу осадження τ . Температура випаровування $T_B = 970$ К

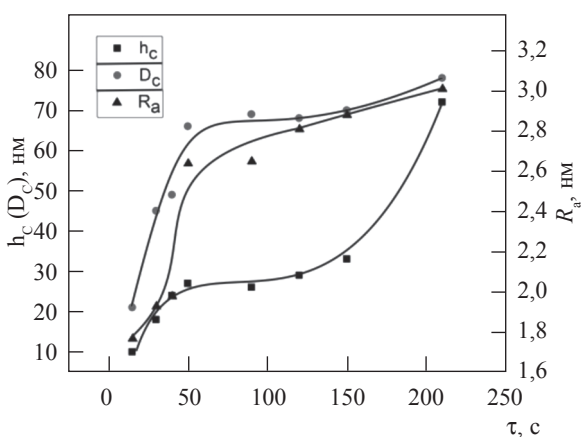


Рис. 2. Криві залежності середніх нормальних h_c , латеральних D_c розмірів і шорсткості R_a від часу осадження для конденсатів PbTe:Sb/ситал. Температура випаровування $T_B = 970$ К, температура підкладки $T_{II} = 470$ К

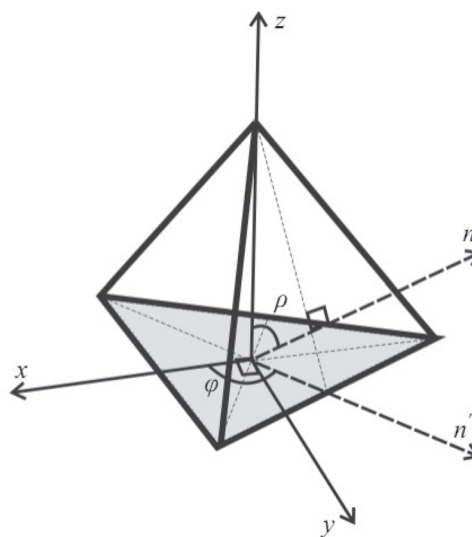


Рис. 3. Полярний (ρ) та азимутальний (ϕ) кути граней піраміди

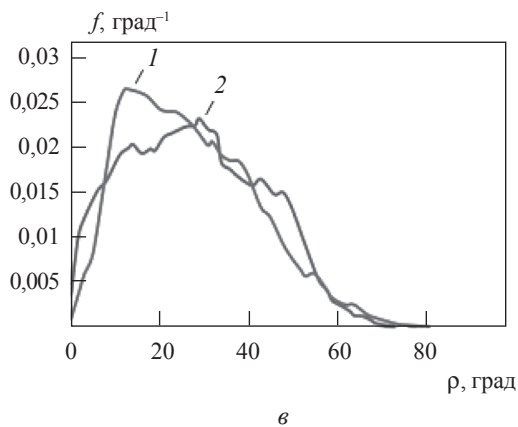
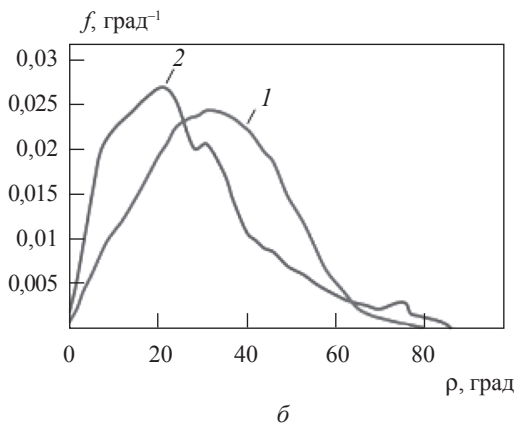
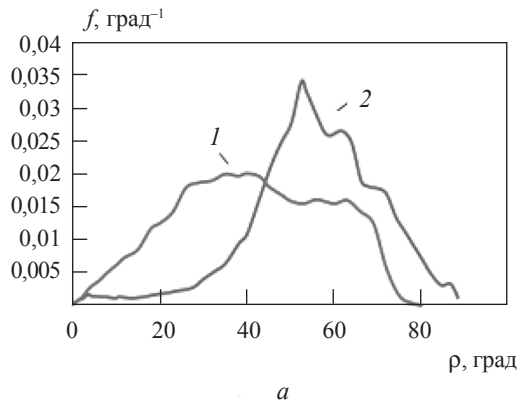


Рис. 4. Розподіл локальних значень полярних кутів ρ поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Sb/ситал за різної температури осадження T_n : 420 К (а), 470 К (б), 520 К (в) для часу осадження τ 120 с (крива 1), 240 с (крива 2). Температура випаровування $T_b = 970$ К

результатами АСМ-зображень окремих нанокристалів (рис. 6 і 7, зображення ліворуч) та розрахунків відповідних кутів методами комп'ютерного моделювання за допомогою оригінальної програми Phoenix, написаної у Visual Basic, уперше реставровано їхні ідеальні відображення (рис. 6 і 7, зображення праворуч).

Результати дослідження та обговорення їх

Зі шкали висот рельєфу поверхні (рис. 1) зрозуміло, що при збільшенні часу осадження τ удвічі за фіксованої температури підкладки максимальна висота нанокристалів збільшується також удвічі. Аналогічний висновок можна зробити й для латеральних розмірів нанооб'єктів. Зокрема при часі осадження до 50 с спостерігаємо постійне зростання середніх значень шорсткості, а також нормальних і латеральних розмірів (табл. 1, рис. 2). При подальшому збільшенні тривалості наплення значення h_c практично не змінюється, а шорсткість R_a та середні латеральні розміри D_c поступово зростають. Підвищення температури підкладки T_n при $\tau = 120$ с призводить спочатку до зменшення розмірів окремих нанокристалів (при переході від 420 К до 470 К), а потім до зростання їх (при переході від 470 К до 520 К) (табл. 1, рис. 1). Триваліше формування конденсатів ($\tau = 240$ с) зумовлює появу окремих великих нанокристалів з аналогічною до попередньої залежністю характерних розмірів від температури підкладки (табл. 1, рис. 1).

На основі даних щодо кривих розподілу полярних кутів ρ поверхонь нанокристалів (рис. 4) складено табл. 2. З аналізу таблиці випливає, що при $T_n = 420$ К зі збільшенням часу осадження τ максимуми розподілу с зміщуються в бік більших кутів, зберігаючи в межах похибки характерне положення, а саме $\rho = 63,5 \pm 0,5^\circ$. Для $T_n = 470$ К максимум розподілу при збільшенні часу осадження, навпаки, зміщується в область менших значень кутів (табл. 2, рис. 4б). Для $T_n = 520$ К кут, який відповідає максимуму розподілу, зміщується в область більших значень при збільшенні тривалості наплення (табл. 2, рис. 4в). Такі зміни зумовлено особливостями

зародження та росту окремих нанокристалів за механізмом Фольмера–Вебера.

Для аналізу азимутального кута φ використано кругові діаграми (рис. 5). Видно, що за температури підкладки $T_n = 420$ К характерним є кут $\varphi = 90^\circ$, а при $T_n = 470$ К й $T_n = 520$ К – кут 120° (рис. 5). Таким чином, у першому разі при $T_n = 420$ К формуються нанокристали з тетрагональною симетрією в перерізі, паралельно-

му до підкладки, а для $T_n = 470$ К й 520 К – із тригональною, що можливо для об’єктів кубічної сингонії. Так, для тетрагональної піраміди з $\rho = 46 \pm 1^\circ$ та $\varphi = 90^\circ$, а тригональної – з $\rho = 34 \pm 1^\circ$ та $\varphi = 120^\circ$ полярними осями є $[001]$ і $[111]$ відповідно. Зазначені кути відповідають граням ромбічного додекаедра $\{110\}$ класу $m\bar{3}m$.

Для детального аналізу простих кристалографічних форм у структурі PbTe:Sb/ситал

Таблиця 2. Значень максимуму розподілу полярних кутів ρ поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Sb/ситал за різної температури T_n та часу τ осадження. Температура випаровування $T_b = 970$ К

Температура підкладки T_n , К	Значення кута ρ	
	Час осадження $\tau = 120$ с	Час осадження $\tau = 240$ с
420	$64 \pm 1^\circ$	$63 \pm 1^\circ$
470	$34 \pm 1^\circ$	$22 \pm 1^\circ$
520	$16 \pm 1^\circ$	$31 \pm 1^\circ$

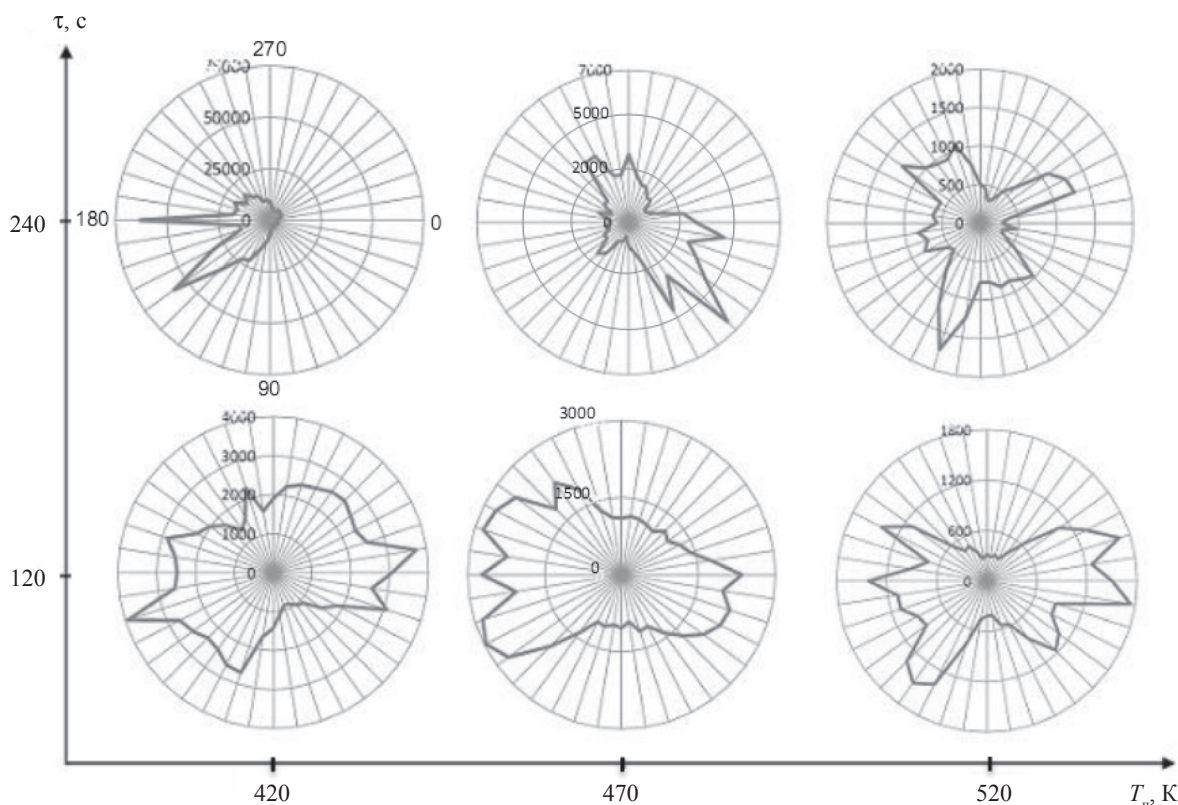
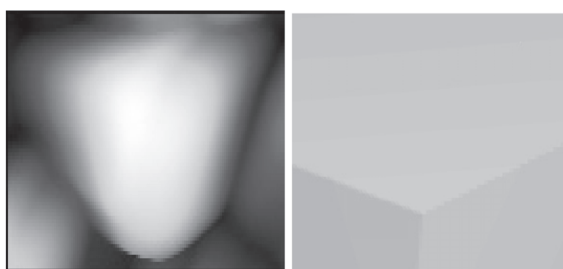
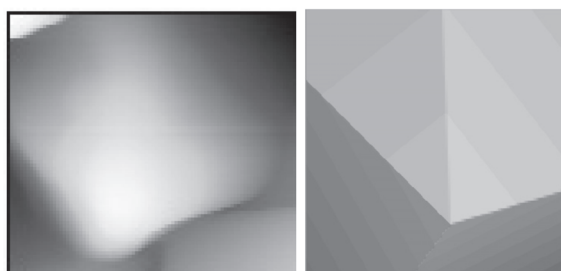


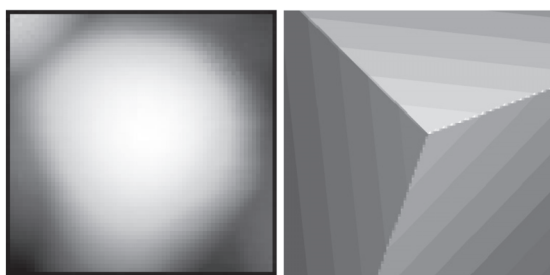
Рис. 5. Кругові діаграми розподілу локальних значень азимутальних кутів φ поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Sb/ситал за різних значень температури T_n й часу осадження τ . Температура випаровування $T_b = 970$ К. Цифри на діаграмі відповідають кількості площин, орієнтованих під заданим кутом φ



a



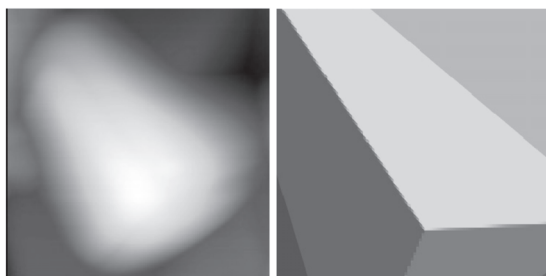
a



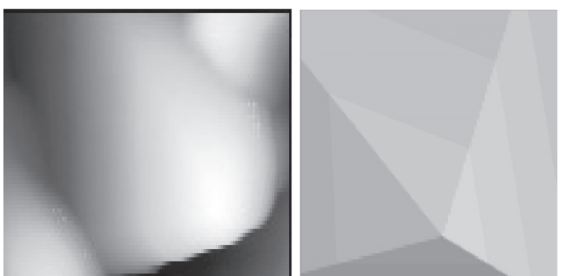
б



б



в



в

Рис. 6. Експериментальні (зображення ліворуч) і реставровані (зображення праворуч) тригранні піраміди структури PbTe:Sb/ситал, які відповідають комбінаціям граней {100} куба (*a*) (зразок № 24, табл. 1) та {110} ромбічного додекаедра (*б, в*) (зразки № 25 і № 22, табл. 1)

Рис. 7. Експериментальні (зображення ліворуч) і реставровані (зображення праворуч) чотиригранні піраміди структури PbTe:Sb/ситал, які відповідають одній комбінації площин простих форм куба {100} (*a*) та ромбічного додекаедра {110} – (010), (100) й (101), (011) – і різняться просторовою орієнтацією (зразок № 23, табл. 1)

вибрано окремі нанокристали, сформовані на пізніх стадіях осадження з чіткою огранкою – № 24 та № 25 при $\tau = 120$ с і № 22 та № 23 при $\tau = 240$ с (табл. 1, рис. 6 і 7). Зокрема піраміду, отриману за умови вирощування зразка № 24 (табл. 1, рис. 6*a*), сформовано трьома гранями (100), (010), (001) системи площин {100} куба,

кути між нормальми до граней цієї тригранної піраміди становлять $81 \pm 8^\circ$, $93 \pm 8^\circ$ і $82 \pm 7^\circ$. Піраміду на поверхні зразка № 25 (табл. 1, рис. 6*б*) сформовано трьома гранями (110), (101), (011) системи площин {110} ромбічного додекаедра, а відповідні кути для цієї тригранної піраміди становлять $89 \pm 15^\circ$, $109 \pm 13^\circ$ і $110 \pm 17^\circ$. Аналогіч-

ну просту форму має тригранна піраміда зразка № 22 – (101), (011), (0 $\bar{1}$ 1) (табл. 1, рис. 6в). Окрім того, в конденсатах PbTe:Sb/ситал (табл. 1, зразок № 23) формуються нанокристали однією комбінацією простих форм куба та ромбічного додекаедра – (0 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 00) і (101), (011) (рис. 7).

Реалізацію визначених простих кристалічних форм у парофазних структурах PbTe:Sb/ситал зумовлено властивостями матеріалу конденсату й підкладки. Так, кристали PbTe належать до речовин із переважним іон-іонним зв'язком зі структурою типу NaCl, а електрично нейтральними шарами з найбільшою ретикулярною густиною є атомні площини систем {100} й {110}. Саме шість площин системи {100} та дванадцять системи {110} за певних умов утворюють нанооб'єкти на поверхні конденсату. Кути між нормаллями до граней цих простих кристалічних форм можуть набувати величин 45°, 60°, 90°, 120° та 135°. Шляхом повного перебору можливих комбінацій трьох площин ми вперше встановили, що зі згаданих двох систем утворюються 15 різних можливих тригранних пірамід, якщо вважати однаковими енантіомерфні піраміди. У нашому випадку реалізуються дві тригранні та п'ять чотиригранних пірамід. Установлено, що розміри багатогранників зі збільшенням часу осадження зростають, а їхня форма змінюється, окремі нанооб'єкти поглинаються іншими. Для малого часу осадження структури мали пологі форми, а для більшого – стрімкіші. Також виявлено, що за умов осадження $\tau = 120$ с та більше (табл. 1, зразки №№ 14–17, №№ 22–25) формуються кристалічні багатогранники з різних комбінацій простих форм із довільною орієнтацією їх у просторі (рис. 6 і 7). Таке розмаїття простих форм можна пояснити станом підкладок із ситалу, які характеризуються тонкозернистою полікристалічною структурою. Ситал ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) містить велику кількість дрібних (<1 мкм) зерен, зв'язаних між собою аморфним міжкристалічним прошарком. У їхній структурі відсутні пори, порожнини та інші об'ємні дефекти. Вони характеризуються високою термостійкістю, що зумовлено температурним коефіцієнтом лінійного розширення порядку $\alpha = (5-10) \cdot 10^{-7}$ 1/К,

а також досить високою теплопровідністю – 2,1–5,5 Вт/(м·К). Зауважмо, що встановлено 12 поліморфних модифікацій кристалічного SiO_2 , з них основні – β -кварц (тригональна сингонія, клас 32), β -кварц (гексагональна сингонія, клас 622), β_2 -тридиніт, β -кристобаліт. Епітаксійні парофазні структури PbTe:Sb на поверхні ситалу наслідують до певної міри орієнтацію граней систем {000} – гексагональної призми, {101} – ромбоєдра, {0001} – моноєдра окремих кристалітів підкладки.

Висновки

1. Методами атомно-силової мікроскопії та комп'ютерного моделювання досліджено кристалографічні характеристики поверхні конденсатів PbTe:Sb, вирощених на ситалі шляхом відкритого випаровування у вакуумі при різному часі осадження ($\tau = 15-240$ с) і різній температурі осадження $T_n = 420-520$ К (температура випаровування $T_v = 970$ К).

2. Для окремих нанокристалів PbTe:Sb/ситал із чіткою огранкою вперше визначено полярні й азимутальні кути кожної грані, на основі яких знайдено кути між нормаллями до граней і зіставлено одержані набори з теоретично можливими.

3. Уперше встановлено, що окремі нанокристали парофазних конденсатів PbTe:Sb/ситал сформовано площинами систем {100} куба й {110} ромбічного додекаедра, які є електрично нейтральними та мають найбільшу ретикулярну густину атомів.

4. Методами комп'ютерного моделювання за допомогою програми Phoenix, написаної у Visual Basic, реставровано виявлені у конденсатах PbTe:Sb/ситал кристалічні форми, які відповідають різним комбінаціям площин структури NaCl.

Методами атомно-силової мікроскопії та комп'ютерного моделювання дослідовані окремі прості кристалічні форми в парофазних конденсатах PbTe:Sb на підложках із ситалла. Вперше встановлено, що на поверхні ситалла формуються окремі нанокристали із комбінацій граней {100} і {110} структури NaCl. Определены углы между нормаллями к граням нанокрис-

таллов и выявлены имеющиеся комбинации плоскостей. Выявленные особенности кристаллических форм нанокристаллов PbTe:Sb обусловлены электрически нейтральным состоянием кристаллографических плоскостей и природой поверхности подложек из ситалла.

Ключевые слова: наноструктуры, кристаллические формы, парофазные методы, теллурид свинца

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A⁴B⁶. М.: Наука, 1975. 195 с.
2. Бачук В.В. // ФХТТ. 2012. Т. 13, № 1. С. 88.
3. Водопьянов В.Н., Бахтинов А.П., Слынько Е.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 16. С. 88.
4. Дмитриев Л.В. // УФН. 2010. Т. 180, № 8. С. 821.
5. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: ЯрГУ, 2011. 232 с.
6. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
7. Салій Я.П., Бачук В.В., Фреїк Д.М. та ін. // ФХТТ. 2012. Т. 13, № 2. С. 379.

8. Фреїк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Фізика и технология полупроводниковых пленок. Львів: Вища школа, 1988. 152 с.
9. Фреїк Д.М., Ліщинський І.М., Литвин П.М., Бачук В.В. // ФХТТ. 2008. Т. 9, № 4. С. 529.
10. Фреїк Д.М., Литвин П.М., Чав'як І.І. та ін. // ФХТТ. 2009. Т. 10, № 4. С. 789.
11. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Ліщинський І.М. та ін. // Журнал нано- та електронної фізики. 2012. Т. 4, № 2. С. 02012-1.
12. Фреїк Д.М., Юрчишин І.К., Галушак М.О. та ін. // Журнал нано- та електронної фізики. 2012. Т. 4, № 2. С. 02019-1.
13. Фреїк Д.М., Юрчишин І.К., Лисюк Ю.В. // ФХТТ. 2011. Т. 12, № 2. С. 350.
14. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Біліна І.С. та ін. // ФХТТ. 2012. Т. 13, № 4. С. 934.
15. Alchalabi K., Zimin D., Kistorz G., Zogg H. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90, N 2. P. 026104.
16. Ferreira S.O., Neves B.R.A., Magalhaes-Paniago R. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 231, N 1–2. P. 121.
17. Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer G. // Science. 1998. V. 282. P. 734.

SIMPLE CRYSTALLOGRAPHIC FORMS IN VAPOR-PHASE NANOSTRUCTURE PbTe:Sb ON GLASS CERAMICS

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

SUMMARY

Lead telluride (PbTe) is an advanced semiconductive material in manufacturing optoelectronics devices related to infrared spectrum area, as well as in termoelectronics of medium frequency temperature 500–850 K. Alloying PbTe with group 5 impurity heterovalent (Sb, Bi) of Periodical Table are cause modification of electronic and phononic crystal system. Vapor-phase nanostructures on glass ceramics lining have been received from vapor-phase procedure due to open evaporation in vacuum environment ahead of obtaining synthesized compound PbTe:Sb that contains 0.25 at% in different time $\tau = 15\text{--}240$ s and temperatures $T_s = 420\text{--}520$ K deposition, according to evaporation temperature $T_v = 970$ K.

With the help of applied Gwyddion Program the AFM investigation are showed that it is possible to define hardness and size of nanocrystals but not only morphology of condensate surface. We defined polar and azimuth angles of either sides of certain PbTe:Sb glass ceramics nanocrystals with clear sides,

that helped to find angles between normals towards sides, and finally compare received data with theoretically possible ones. At hasbun shown that the increase of settling time τ twice applying constant temperature of the substrate, maximum height of nanocrystals would coust the increases twice as well. We defined that certain PbTe:Sb glass ceramics nanocrystals of vapor-phase condensates have been formed by cube system area {100} as well as orthorhombic dodecahedron area {110}, which are electrically neutral and possess the largest reticular atom density.

Having applied computer modeling approaches we have managed to restore in PbTe:Sb glass ceramics condensate the crystal forms that are correspond to different combinations of NaCl area structure.

Key words: nanostructures, crystal forms, vapor-phase methods, lead telluride