

Я.П. Салій, В.В. Бачук, Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський

Моделі топології поверхні і кінетика процесу росту нанокристалічних структур РЬТе на сколах слюди-мусковіт

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

У роботі, на основі моделювання поверхні плівки, проаналізовано результати досліджень атомно - силовою мікроскопією топології поверхні епітаксійних наноструктур плюмбум телуриду, вирощених із парової фази методом гарячої стінки на сколах (0001) слюди - мусковіт марки СТА. Встановлено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних пірамід, визначено енергію активації їх вагнерівського мономолекулярного механізму росту. Встановлено, що епітаксійний ріст поверхневих нанокластерів РЬТе за температур осадження $T_{\text{п}} = (350 - 630) \text{ К}$ здійснюються накладанням тригональних пірамід гранями системи $\{100\}$ основами (111) паралельно до (0001) слюди.

Ключові слова: моделювання, наноструктури, телурид свинцю, кінетика процесу росту.

Стаття поступила до редакції 15.09.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

I. Постановка завдання

Телурид свинцю відносяться до вузькощілиних напівпровідників із двосторонньою областю гомогенності, тому є перспективними матеріалами для створення на його основі активних елементів, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [1,2]. Крім того, велике значення величини відношення електропровідності до ґраткової теплопровідності робить його ефективним термоелектричним матеріалом для середньої області температур [3]. Наноструктури РЬТе у значній мірі можуть розширити області практичного застосування РЬТе [4-6]. Однак, не дивлячись на досягнутий прогрес у технології цього матеріалу і його успішне застосування, залишається чимало відкритих питань, що стосуються його структурних характеристик [7,8]. Через високу рухливість компонентів і дефектів сполуки головною проблемою при вирощуванні, обробці і використанні як кристалів, так і наноструктур РЬТе є їх стабільність.

Крім того, важливим є завдання побудови теоретичного опису ростового процесу, що дозволяв би одержати прості апроксимації для кінетики топологічних характеристик парофазних конденсатів [9].

Виконані в останні роки з використанням скануючої зондової мікроскопії (АСМ, СТМ) дослідження [10-12] зосередженні на початкових стадіях росту вакуумних конденсатів показують, що

в характерному для методу гарячої стінки режимі повної конденсації стадії зародження, незалежного росту і коалесценції острівців суттєво рознесені за часом. При цьому стадія еволюції сформованого дискретного пірамідального рельєфу, властивого плівкам РЬТе, вимагає додаткового вивчення.

Мета роботи - побудова і дослідження моделі гетероепітаксимального росту наноструктур РЬТе, осаджених на поверхню (0001) слюди-мусковіт з парової фази. Особлива увага приділяється знаходженню прозорих виразів для топологічних характеристик їх поверхні, які зручні для порівняння з експериментом і дозволяють проводити аналіз ростової динаміки в конкретних системах.

II. Попередній аналіз наявних даних

АСМ зображення поверхонь парофазних конденсатів РЬТе у методі гарячої стінки різної товщини, вирощених на сколах (0001) слюди - мусковіт марки СТА за температур осадження $T_{\text{п}} = (350 - 630) \text{ К}$ демонструє наявність великої кількості правильних тригональних пірамід різної висоти, що перекриваються (рис. 1). У залежностях від температури ($T_{\text{п}}$) і часу осадження (t) спостерігаються зміни як концентрації пірамід, так їх висот і латеральних розмірів [10]. Товщини плівок становлять до 10 мкм, а перепад висот рельєфу до 1 мкм. Гномостереографічні проекції АСМ зображень поверхонь структур та гістограма полярних кутів граней нанокластерів ($\rho \sim 57^\circ$) вказують на наявність

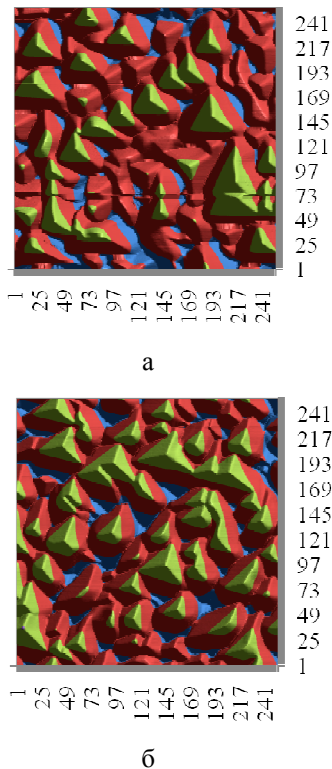


Рис. 1. АСМ зображення нанокристалічних структур на поверхні плівок PbTe різної товщини, вирощених на сколах (0001) слюди – мусковіт: а – зразок № 35 – 36, $T_p = 433\text{ K}$, $t = 5\text{ хв}$; б – зразок № 2 – 3, $T_p = 408\text{ K}$, $t = 10\text{ хв}$ [10].

осі 3 порядку перпендикулярної до поверхні плівки і переважання граней пірамід системи {100} (рис. 2).

III. Вихідна гіпотеза

Часто еволюцію нанокластерів на поверхні плівки аналізують виходячи з розподілу латеральних і нормальних до поверхні розмірів нанооб'єктів [9]. Однак виокремлення кластера в оточенні сусідів з метою вимірювання його розмірів є надзвичайно складним завданням. Видається простішим розглядати еволюцію розподілу висот всієї системи кластерів, заклавшись на форму одного кластера і спосіб їх взаємного розташування.

З метою аналізу впливу топологічних форм наноструктур на розподіли висот вважали, що поверхня утворена тригональними пірамідами з основою (111) і бічними гранями системи {100}, а їх епіцентри рівномірно розташовані на поверхні. Висоти пірамід змінюються теж рівномірно у певному інтервалі від h до $h + dh$.

IV. Планування модельного експерименту. Деталі обчислень

Згідно з методикою АСМ - зображення поверхні

подано двовимірним масивом висот $h(i, j)$ заданого розміру 256×256 точок. Сторона квадрата поверхні сканування становила 2 мкм. Через те, що піраміди поверхні є майже ізометричними, відношення основи піраміди до її висоти складає, зручно представляти

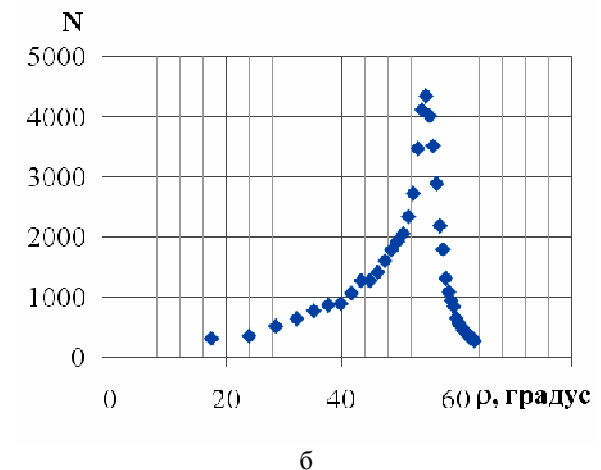
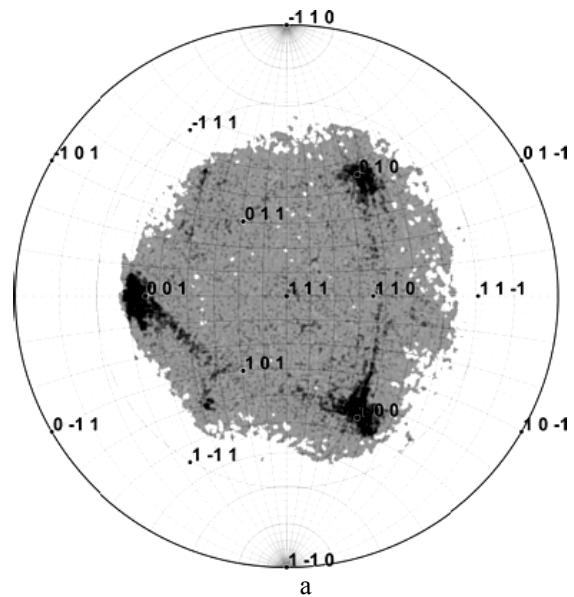


Рис. 2. 2-D гістограма гномостереографічних проєкцій граней нанокристалів PbTe, вирощених на слюді (зразок № 35 – 36) (а) та гістограма полярних кутів граней нанокластерів (зразок № 2 – 3) (б) (рис. 1).

висоти в кроках сканування $2/256$ мкм. Після цього генеруємо певну кількість пірамід, скануємо із заданим кроком утворену ними поверхню. У подальшому представляємо зображення і гістограму висот, крок гістограми відповідає кроку сканування.

V. Проведення модельного експерименту

Результати змодельовані на квадраті 60×30 пірамід із розкидом висот 0 і 50 одиниць представлено на рис. 3. Точки гістограми апроксимовано спланом, що складається з 4 частин.

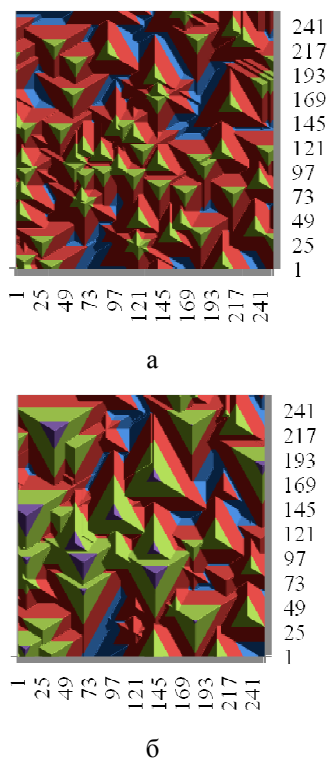


Рис. 3. Модельні зображення: а – $n = 80$ пірамід без розкиду по висоті і б – з рівномірним розкидом $dh = 50$ одиниць.

Слайди подано на рис. 4., з якого видно, що кривизна правої частини гістограми визначається розкидом висот пірамід, кривизна лівої частини і найбільш ймовірна висота поверхні – концентрацією пірамід. При цьому спостерігаємо, збільшення максимальних висот, пов'язаних з зменшенням концентрації нанооб'єктів. За відсутності розкиду найбільша висота у розподілі відповідає висоті пірамід і вона обернено пропорційна квадратному кореню з їх концентрації.

VI. Аналіз і узагальнення одержаних результатів

На рис. 3 подано результати моделювання які візуально узгоджені із результатами АСМ-експерименту (рис. 1). На експериментальних АСМ-зображеннях зустрічається незначна кількість двійників, на модельних зображеннях двійники представлені в однакових кількостях.

На рис. 5 зображено гістограми висот АСМ-профілів поверхні для різних часів (а) і температур (б) осадження.

Зі зміною часу осадження монотонно змінюється концентрація і максимальна висота пірамід, а також найбільш ймовірна висота структур.

Сформулюємо основні фізичні підсумки проведеного теоретичного розгляду процесу росту наноструктур на стадії після нуклеації двовимірних острівців. Ріст наноструктур відбувається в дуже вузькому інтервалі часу, коли поверхнева щільність

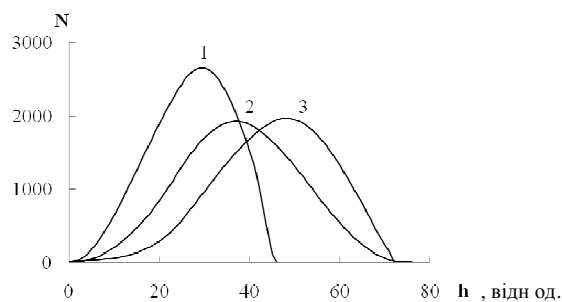


Рис. 4. Розподіли висот рельєфу поверхні наноструктур PbTe. Промодельовані $n = 60$ пірамід без розкиду по висоті (1) і з рівномірним розкидом $dh = 50$ одиниць (2), та $n = 30$ пірамід без розкиду по висоті (3).

острівців досягає свого максимуму, а далі залишається незмінною на стадії їх ізольованого росту острівців і зменшується після початку коалесценції. Щільність острівців збільшується, а їх розмір зменшується при пониженні температури підкладок і збільшенні швидкості осадження.

На стадії ізольованого росту острівців розподіл висот змінює свою форму, переміщуючи найбільш ймовірну висоту в сторону вищих висот, а максимальна висота пірамід залишається незмінною.

Розкид висот пірамід залишається незмінним зі зміною температури і швидкості осадження. У типовому для методу гарячої стінки режимі повної конденсації висота пірамід більшу частину часу росте пропорційно $t^{1/2}$. Злиття пірамід призводить до утворення суцільного шару, при цьому найбільш ймовірна висота поверхні веде себе з часом як експонента. При високотемпературному суто, пошаровому рості, процес заповнення шарів періодично повторюється.

Середня висота конденсату росте лінійно з часом, а максимальна висота пірамід і найбільш ймовірна є періодичною функцією часу. При низькотемпературному полішаровому рості формується пуассонівський рельєф поверхні, для якого дисперсія розподілу рівна середній висоті острівців і обидві величини ростуть пропорційно часу осадження. У проміжному режимі дисперсія розкиду висот поверхні пропорційна часу з накладеними на неї осциляціями.

Отже в роботі викладена геометрична модель формування парофазного конденсату, що дозволяє в аксіоматичному вигляді, описати всі стадії її формування в залежності від умов росту і фізичних параметрів системи.

Показано, що в характерному для методу гарячої стінки режимі повної конденсації стадії зародження, незалежного росту і коалесценції острівців суттєво рознесені за часом, що сильно полегшує завдання теоретичного опису ростового процесу. Одержані постулати щодо розподілу епіцентрів пірамід по поверхні, розкиду їх висот, співвідношення концентрації пірамід і їх розміру в залежності від товщини півки, швидкості її росту і температури осадження можуть бути застосовані для

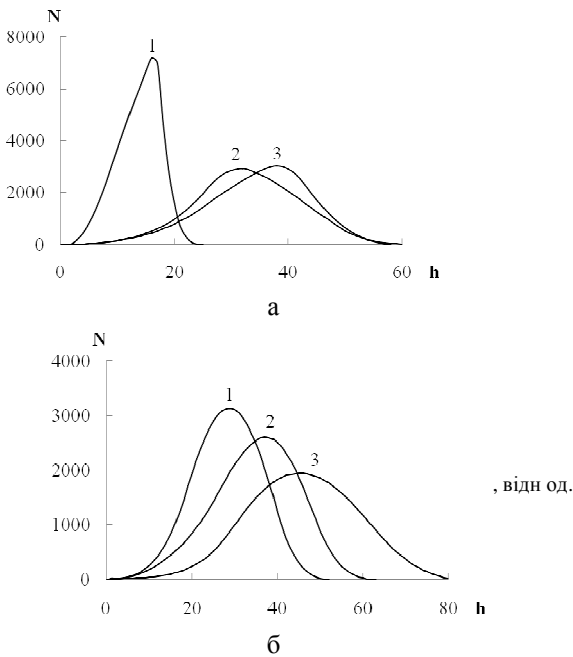


Рис. 5. Розподіли висот рельєфу поверхні наноструктур РЬТе: а – температура осадження $T_{II} \sim 430$ К, $t = 3, 5, 10$ хв криві 1, 2, 3 відповідно; б – час осадження $t = 10$ хв, $T_{II} = 383, 408, 633$ К криві 1, 2, 3 відповідно.

моделювання і оптимізації ростових режимів в конкретних системах.

З гістограм полярних кутів слідує, що площини поверхонь нанокристалів орієнтовані відповідно за схемою $\{100\}$ при зміні часу напilenня від 5 до 10 хв. практично не змінювалася. За час $t = 3$ хв. піраміди ще не сформувалися.

Однак з гістограми висот (рис. 5) видно, що для часу 5 і 10 хв. сформується піраміди максимальною висотою 60 кроків сканування. Для 3 хв. мають лише утворення куполоподібних структур утворення максимальною висотою 25 кроків сканування. Для часу 7 хв. формується кілька окремих пірамід на фоні плато. З цього можна зробити такі два висновки: або з часом осадження концентрація пірамід змінюється періодично, або висота пірамід при температурі $T_{II} \sim 430$ К змінюється з часом не значно.

Апроксимуючи найбільш ймовірні висоти в залежності від часу функцією

$$h = h_0 e^{\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

отримали характерний час $\tau = 10$ хв.

Однак цей характерний час залежить від температури T_{II} так само за експонентою

$$t = t_0 e^{\frac{T^*}{T_{II}}}, \quad (2)$$

де T^* – характерна температура, що визначає процес росту пірамід.

Зі зміною температури осадження T_{II} монотонно змінюється концентрація і максимальна висота пірамід, а також найбільш ймовірна висота поверхні отриманих структур.

Таким чином, у результаті проведеного аналізу процесів росту наноструктур РЬТе виявлено необхідність встановити:

- зв'язок максимальної і найбільш ймовірної висот;
- чому зі зміною часу осадження t змінюється концентрація і висота пірамід;
- чому зі зміною температури T_{II} змінюється концентрація і висота пірамід;
- додаткові вихідні гіпотези на основі одержаних фактів.

Відзначені питання будуть предметом подальших досліджень.

Висновки

1. На основі моделювання поверхні епітаксійних наноструктур телуриду свинцю, вирощених із парової фази методом гарячої стінки на сколах (0001) слюди - мусковіт марки СТА проаналізовано результати досліджень атомно-силовою мікроскопією їх топології.
2. Встановлено, що процес росту поверхневих нанокластерів РЬТе за температур осадження $T_{II} = (350-630)$ К здійснюються накладанням тригональних пірамід з гранями системи $\{100\}$, які орієнтовані площинами (111) паралельно до (0001) слюди.
3. Виявлено особливості кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних пірамід
4. Визначено енергію активації вагнерівського мономолекулярного механізму росту поверхневих кластерів структур, яка складає $E \approx 0,06$ еВ.

Робота виконана у рамках наукових проектів МОН України (реєстраційний номер №0111U001766), ДФФД МОН України (реєстраційні номери №0112U003693; № 0111U005500) та НАН України (реєстраційний номер №0110U006281).

- [1] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova. Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij AIV-BVI (Nauka, Moskva, 1975).
- [2] F.F. Sizov. Zarubezhnaja jellektronnaja tehnika (2), 31 (1977).
- [3] V.M. Shperun, D.M. Freϊk, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv, (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [4] V.N. Beljavskij. Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. Fizika 10, 92 (1998).
- [5] D.M. Freϊk. Prikarpat's'kij visnik NTSh. Chislo 1(1), 74 (2008).

- [6] R.A. Andrievskij. Nanostrukturnoe materialovedenie (1), 41 (2006).
- [7] J.N. Zemel. Luminescence 7, 524 (1973).
- [8] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhilovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Vishha shkola, L'viv, 1988).
- [9] V.G. Dubrovskij, G.Z. Cyrilin. Fizika i tehnika poluprovodnikov 39(11), 1312 (2005).
- [10] D.M. Freik, I.M. Lishhins'kij, P.M. Litvin, V.V. Bachuk, R.I. Nikiruj, M.Ja. Gridzhuk. Fizika i himija tverdogo tila 9(4), 736 (2008).
- [11] T.I. Sheremeta, I.V. Prokopenko, P.M. Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P. Bakhtinov, E.I. Slyn'ko. Functional materials 14(1), (2007).
- [12] D.M. Freik, L.J. Mezhilovs'ka, B.S. Dzundza, G.D. Mateik. Patent Ukraïni №18236 . Sposib otrimannja orientovanih nanokristaliv AIV-BVI na sljudi: S30B25/18; Prikarpats'kij nacional'nij universitet imeni Vasilja Stefanika. № u 2005 12235. Zajava. 19.12.05. Opubl. 15.11.06. Bjul. №11.

Ya.P. Saliy, V.V. Bachuk, D.M. Freik, I.M. Lishynskiy

Models of Surface Topology and Kinetics of the Process of Growth of Nanocrystalline Structures PbTe on Chips of Mica-Muscovite

*Physical-Chemical Institute of Carpathian National University V.Stefanyk,
street. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: fess@pu.if.ua*

The work on the basis of modeling surface of the film analyzed the results of investigations of atomic - force microscopy topology of the surface of epitaxial films of Lead Telluride, grown from the vapor phase by hot wall of chips (0001) mica - muscovite marks STA. The peculiarities of the kinetics of the formation of surface nanocrystalline pyramids. Determined activation energy Wagner unimolecular mechanism of growth of surface clusters. The process of surface growth of nanoclusters RTe by deposition temperature $T_p = (350 - 630) \text{ K}$ are carried out overlapping trigonal pyramids with facets of $\{100\}$.

Keywords: modeling, nanostructure, lead telluride, kinetics of the process of growth.