

Д.М. Фреїк¹, Я.С. Яворський¹, П.М. Литвин², І.С. Біліна¹,
І.М. Ліщинський¹, В.Б. Марусяк¹

Процеси росту парофазних наноструктур РbТе:Ві на ситалі

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника:

¹Фізико-технічний факультет

²Кафедра фізики і хімії твердого тіла;

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, E-mail: plyt@isp.kiev.ua

Наведено результати АСМ-дослідження процесів формування наноструктур на основі легованого вісмутом плюмбум телуриду РbТе:Ві, осаджених із пари у відкритому вакуумі на підкладки із ситалу за різних технологічних факторів: температури випаровування $T_B = (650-750)^\circ\text{C}$; температури підкладок $T_{\text{П}} = (150-250)^\circ\text{C}$; час осадження $\tau = (3-120)$ с. Описано вплив досліджуваних умов отримання та процеси росту структурних наноутворень.

Ключові слова: наноструктури, плюмбум телурид, процеси формування.

Стаття постуила до редакції 05.10.2012, прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Плюмбум телурид - перспективний напівпровідниковий матеріал як для інфрачервоної техніки, так і у термоелектричних пристроях для середньої області температур (200-500) °С [1,2].

Легування РbТе гетеровалентними домішками, до яких відноситься і вісмут, зумовлює модифікацію його електронної і фотонної підсистем. Це пов'язано із амфотерними властивостями Ві, який може займати місця у катіонній підградці, будучи ефективним донором, і підградці халькогену, виступаючи як акцептор [2].

Тонкоплівковий і нанорозмірний конденсат РbТе:Ві відкриває нові можливості його практичного використання, зумовленні особливостями формування окремих наноструктур і проявом квантових осциляційних ефектів у товщинних залежностях термоелектричних параметрів [3,4].

Із вище відзначених міркувань актуальними залишаються питання, пов'язані із дослідженням деталей процесів структуроутворення у парофазних конденсатах РbТе:Ві, що і є метою цієї роботи.

І. Методика експерименту

Тонкі плівки і наноструктури отримували з парової фази випаровуванням у відкритому вакуумі наперед синтезованої сполуки РbТе:Ві із 1 ат.% вісмуту. В якості підкладок використовували пластини ситалу, які піддавалися попередній

хімічній очистці. Температура випарника змінювалася в інтервалі $T_B = (650 - 750)^\circ\text{C}$, підкладок – $T_{\text{П}} = (150 - 250)^\circ\text{C}$, а час осадження складав від 3 с до $\tau = 120$ с відповідно (табл.1). Товщину конденсатів визначали за допомогою інтерферометра МІІІ-4.

Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі Gwyddion визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження на підкладки із ситалу парофазних конденсатів РbTe:Vi у відкритому вакуумі

№	Температура випарника при напilenні, $T_B, ^\circ\text{C}$	Температура підкладки при напilenні, $T_P, ^\circ\text{C}$	Час напilenня τ , с
1	650	200	15
2	650	200	30
3	650	200	120
4	700	150	15
5	700	150	60
6	700	150	120
7	700	175	5
8	700	175	15
9	700	175	60
10	700	200	3
11	700	200	5
12	700	200	7
13	700	200	15
14	700	200	60
15	700	200	120
16	700	225	5
17	700	225	15
18	700	225	60
19	700	250	15
20	700	250	60
21	700	250	120
22	750	200	10
23	750	200	15
24	750	200	30

II. Результати дослідження та їх обговорення

Деякі із результатів АСМ-зображень наноструктур РbTe:Vi наведені у табл. 2 та на рис.1 – рис.4.

Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих нанокристалітів, які у свою чергу є відповідальні за морфологію конденсатів в цілому.

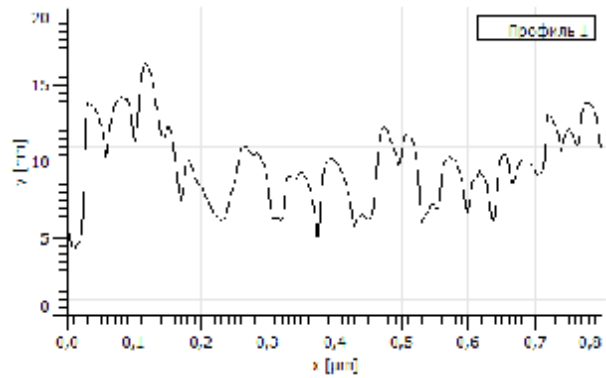
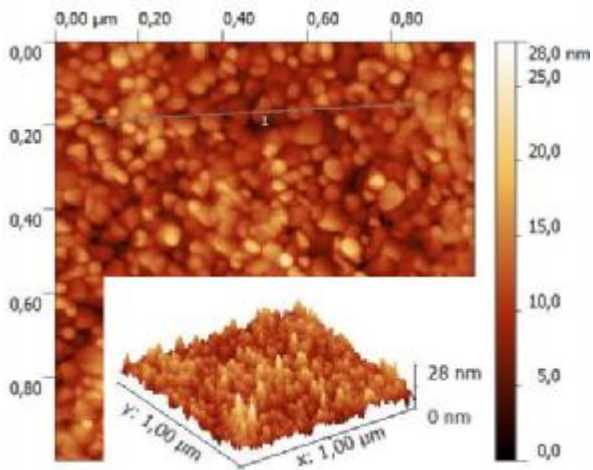
Так, зокрема із підвищенням температури випаровування чітко виявляється тенденція до збільшення розмірів окремих нанокристалітів як у літеральному, так і нормальному до поверхні напрямках (рис.1). При цьому підвищення температури випаровування всього на $100\text{ }^\circ\text{C}$ від $T_B = 650\text{ }^\circ\text{C}$ до $T_B = 750\text{ }^\circ\text{C}$ при сталих $T_P = 200\text{ }^\circ\text{C}$ і $\tau = 15\text{ с}$ зумовлює зростання їх за висотою і латеральними розмірами від $h_c = (8-10)\text{ нм}$ і $D_c = (20-80)\text{ нм}$ до $h_c = 200\text{ нм}$ і $D_c = 150\text{ нм}$ (рис. 1 – а,в) відповідно. Зауважимо те, що при низьких температурах випаровування $T_B = (650-700)\text{ }^\circ\text{C}$ наноструктури визначаються більшою однорідністю (рис.1 – а,б) ніж при високих $T_B = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.2 – в). За цих умов ростуть пірамідальні нанокристаліти значних розмірів, які формуються на окремих ділянках конденсату (рис.1 – в).

Що стосується впливу температури підкладок, то слід відзначити дещо відмінний характер

Таблиця 2

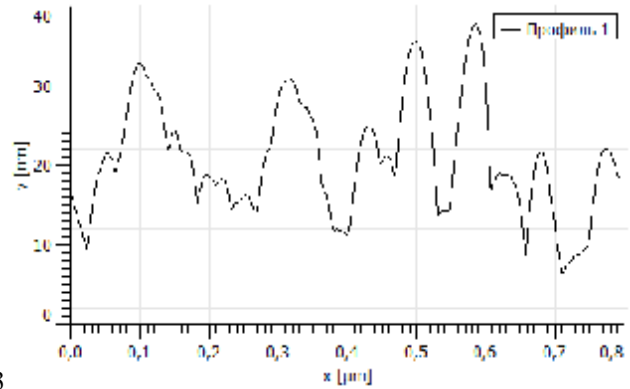
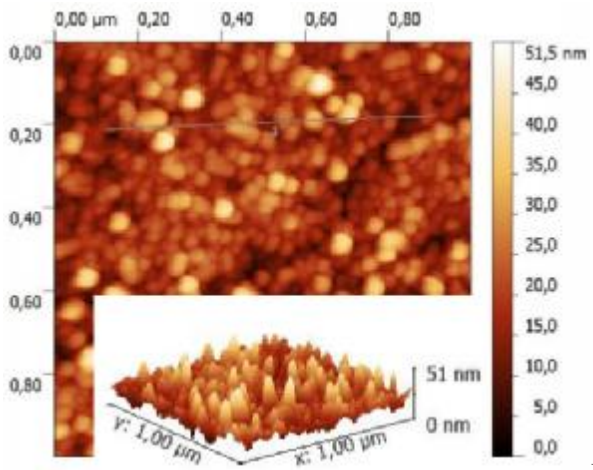
Основні характеристики парофазних конденсатів РbTe:Vi осаджених на підкладках із ситалу

№ з-ка	Середнє значення висоти h_c , нм	Максимальне значення латеральних розмірів D_m , нм	Середнє значення латеральних розмірів D_c , нм	Відношення максимального значення латеральних розмірів до середнього D_m/D_c , нм	Середня шорсткість R_a , нм	Середня кв. шорсткість R_q , нм
1	10	66	37	1,7	1,2	1,6
2	12	66	44	1,5	1,2	1,6
3	51	175	93	1,9	3,1	4,2
4	14	56	37	1,5	1,3	1,7
5	9	85	52	1,6	0,6	0,7
6	103	187	101	1,8	3,8	5,1
7	56	123	74	1,7	3,3	4,3
8	10	60	39	1,5	1,5	1,9
9	28	124	62	2,0	2,1	2,7
10	6	49	29	1,7	0,5	0,6
11	8	52	29	1,8	0,9	1,1
12	10	37	25	1,5	1,4	1,8
13	19	78	44	1,8	1,8	2,4
14	53	133	80	1,6	3,2	4,4
15	77	182	109	1,7	2,6	3,9
16	10	58	35	1,7	0,8	1,0
17	9	85	45	1,9	0,9	1,1
18	15	103	50	2,0	1,6	2,0
19	19	102	55	1,8	1,9	2,5
20	40	222	110	2,0	1,5	1,9
21	57	227	109	2,1	1,1	1,6
22	35	130	70	1,9	2,9	3,7
23	63	161	94	1,7	3,4	4,9
24	134	179	103	1,7	2,9	4,2



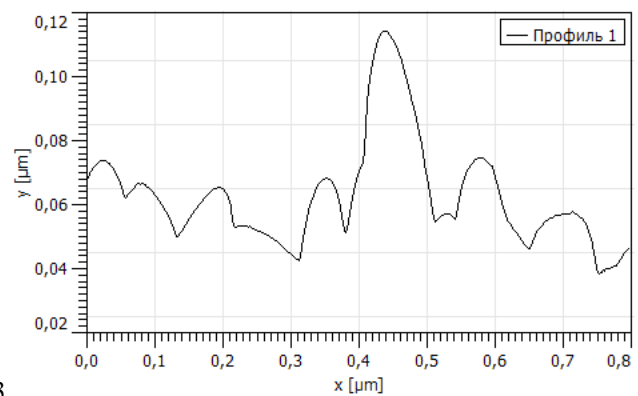
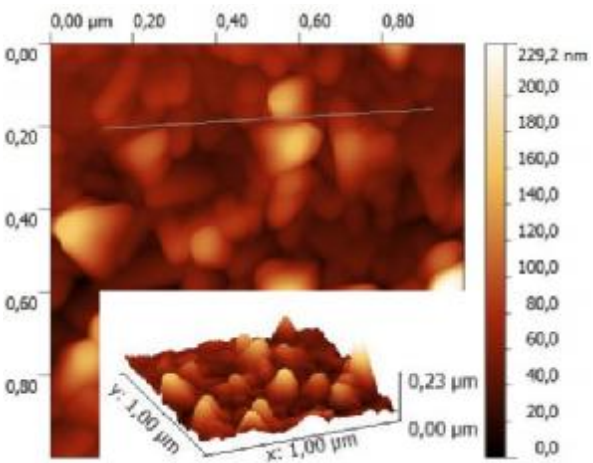
№1

а)



№13

б)



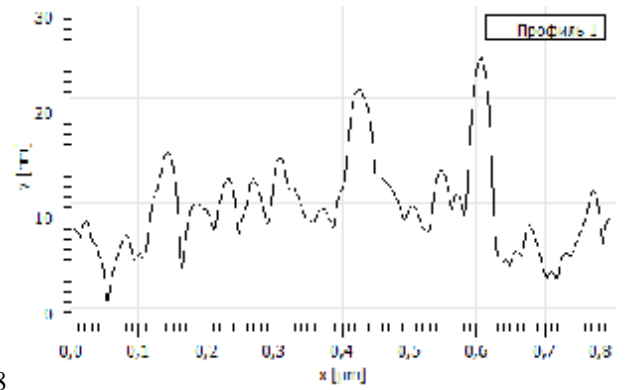
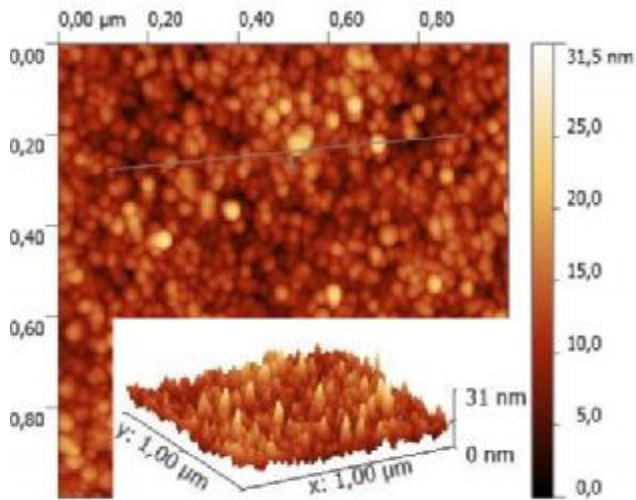
№23

в)

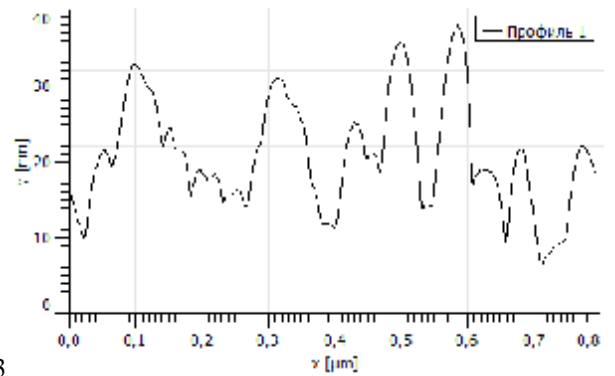
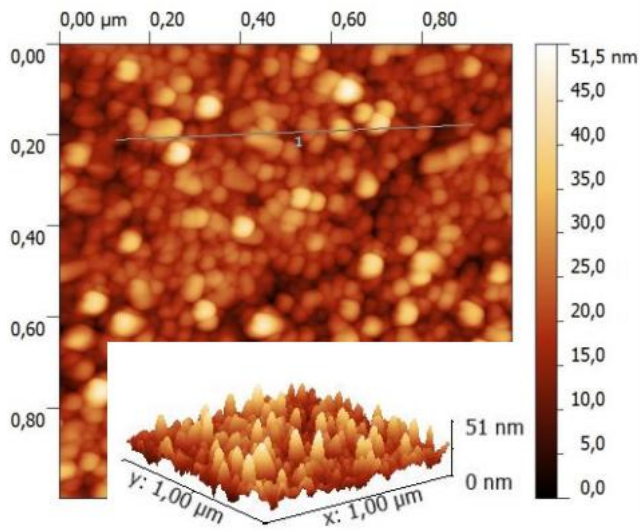
I

II

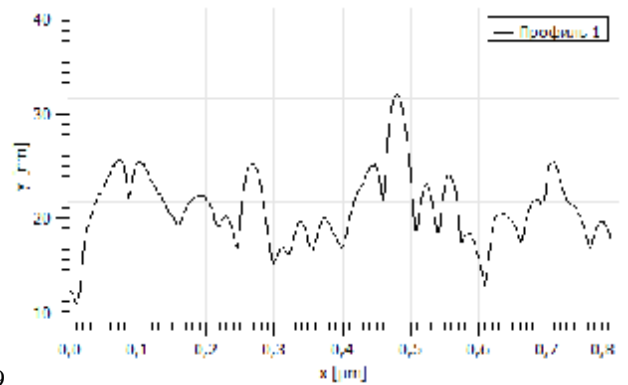
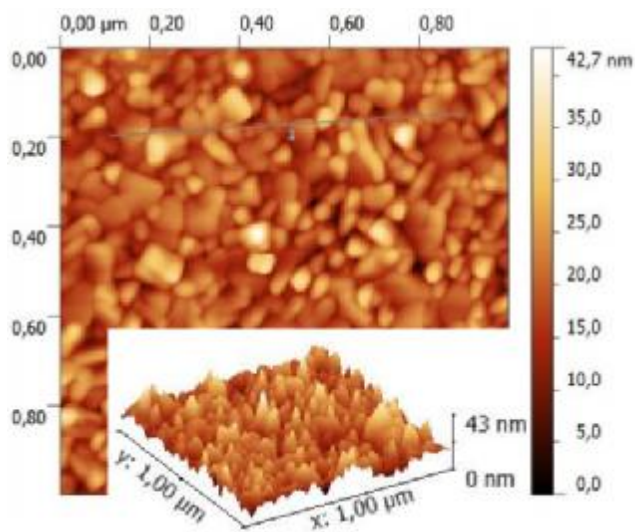
Рис. 1. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) конденсатів РbТе:Ві, отриманих на підкладках із ситалу при температурі випарування T_B , °С: 650(№1)-а, 700(№13)-б, 750(№23)-в; $T_{II} = 200$ °С; $\tau = 15$ с.



№8
а)



№13
б)



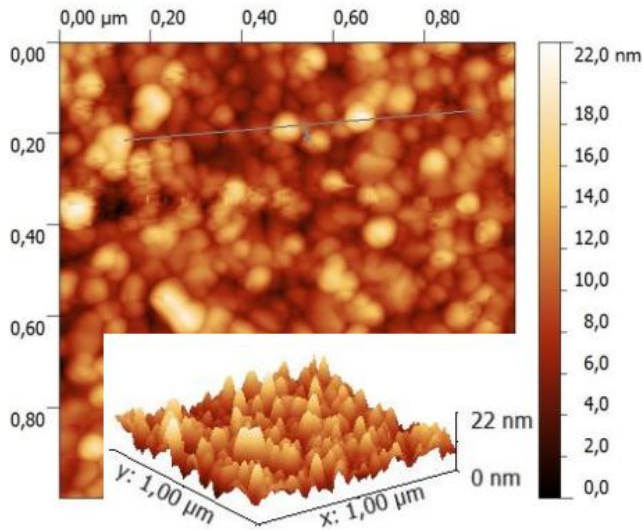
№19
в)

I

II

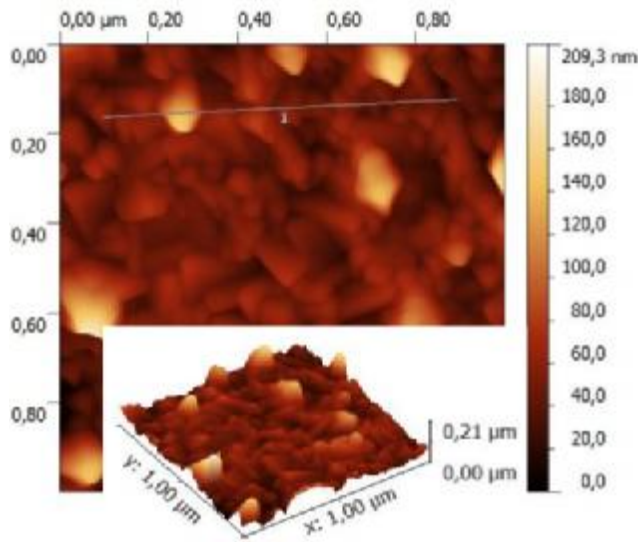
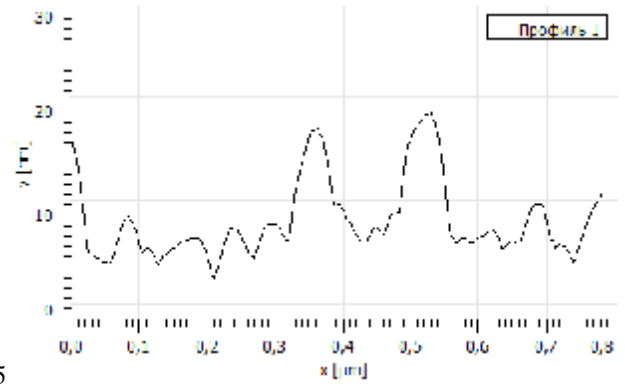
Рис.2. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при температурі осадження T_{II} , °C: 175(№8)-а, 200(№13)-б, 250(№19)-в; $T_B = 700$ °C; $\tau = 15$ с.

Процеси росту парофазних наноструктур RbTe:Bi на ситалі



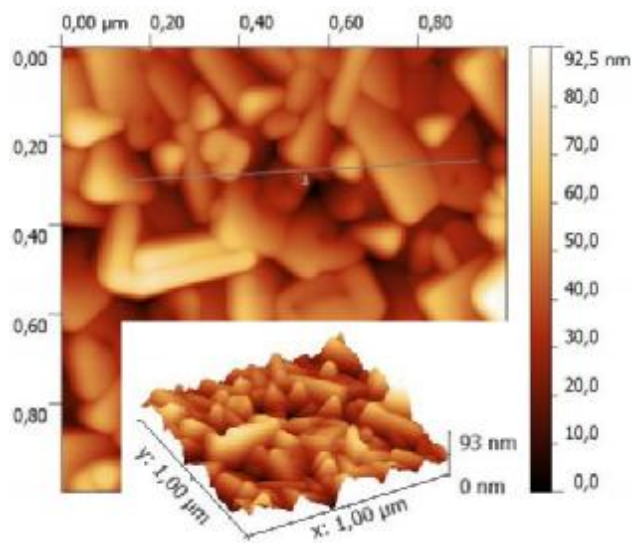
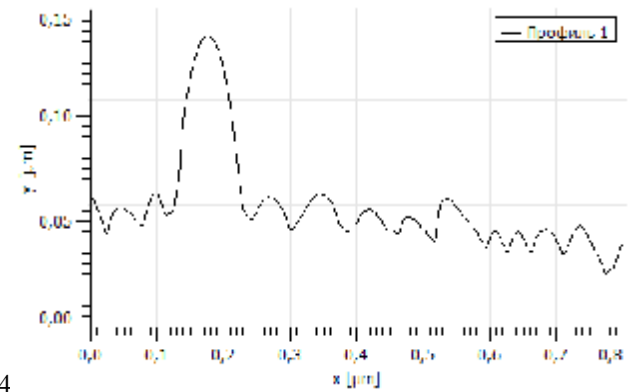
№5

а)



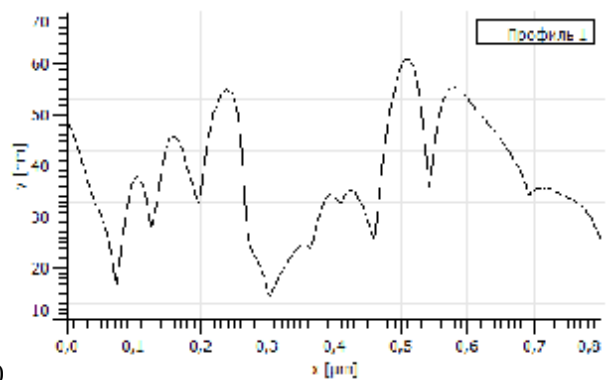
№14

б)



№20

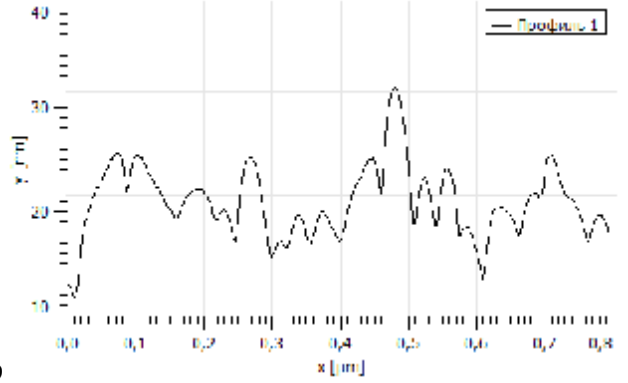
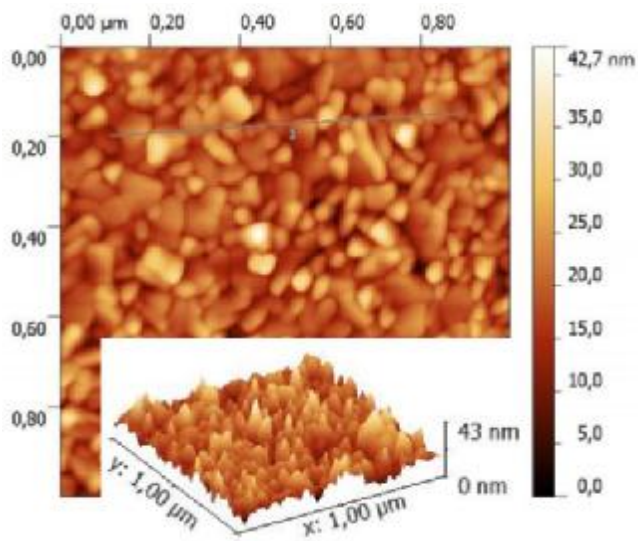
в)



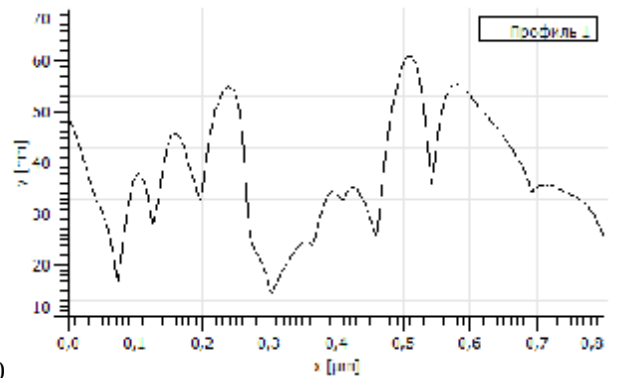
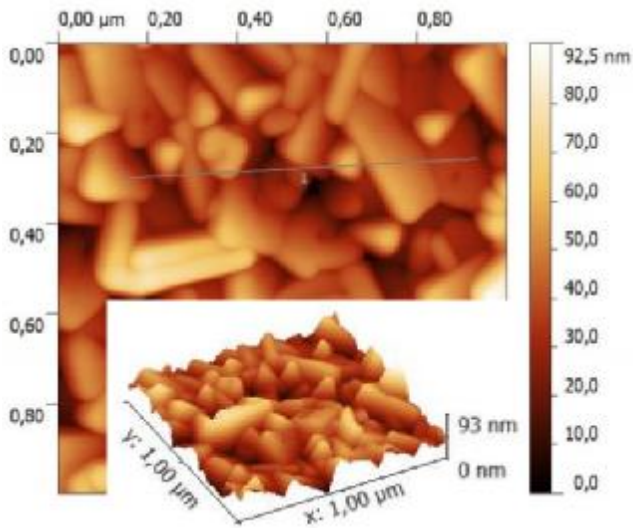
I

II

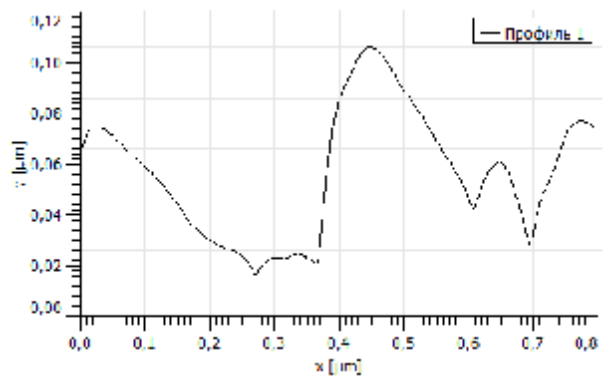
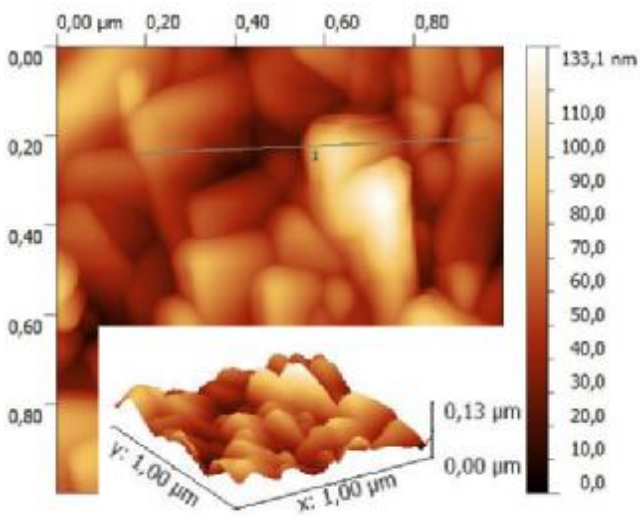
Рис. 3. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) конденсатів RbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при температурі осадження $T_{\text{п}}$, °C: 150(№5)-а, 200(№14)-б, 250(№20)-в; $T_{\text{в}} = 700$ °C; $\tau = 60$ с.



№19
а)



№20
б)



№21
в)

I

II

Рис. 4. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) конденсатів РbТе:Ві, отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження τ , с: 15(№19)-а, 60(№20)-б, 120(№21)-в; $T_B = 700^\circ\text{C}$; $T_{II} = 250^\circ\text{C}$.

топологічних змін у наноструктурах за різних температур випаровування T_B та часів осадження τ (рис.2; рис.3). При цьому мають місце синергетичні зміни у процесах формування наноструктур із підвищенням температури осадження: виявлено поетапний, пошаровий ріст наноутворень. Так, зокрема, при $T_B = 700^\circ\text{C}$ і $\tau = 15$ с можна виділити два температурні інтервали осадження $T_{II} = (150 - 175)^\circ\text{C}$ і $T_{II} = (200 - 250)^\circ\text{C}$ за яких у першому формуються по всій поверхні підкладки однотипні наноструктури (рис.2 – а), потім іде процес зростання окремих пірамідальних утворень (рис.2 – б) і на кінець, утворення структури із рівномірним заповненням поверхні підкладки цими наноутвореннями (рис.2 – в). Цей механізм яскраво виражений при збільшенні часу осадження до $\tau = 60$ с, на пізніх етапах росту (рис.3). При високих $T_{II} = 250^\circ\text{C}$ характерним для нанокристалів є утворення пірамідальних структур, орієнтованих основою паралельно до поверхні і, так званих, «лежачих» утворень циліндричної форми (рис.3 – в).

Тепер відносно впливу часу осадження на процеси структуроутворення в конденсатах PbTe:Bi. За всіх досліджуваних температур випаровування $T_B = (650-750)^\circ\text{C}$ і осадження $T_{II} = (150 - 250)^\circ\text{C}$ спостерігається процес, який включає нуклеацію (зародження) нової фази у вигляді окремих стовпчастих пірамідальних наноутворень незначних розмірів висотою (5-10) нм і діаметром (20-50) нм (рис.4 – а). Із збільшенням часу осадження процес нуклеації є головним джерелом росту ступеня покриття субструктур. У наступному режимі агрегування нуклеація нових острівців припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули беруть участь у рості вже сформованих структур (рис.4 – б). У режимі коалесценції на пізніх стадіях зростання, які реалізуються при значних часах осадження $\tau = 120$ с мають місце злиття окремих наноструктур, що зумовлює зменшення їх щільності і формування окремих структурних «гігантів» і значного збільшення шорсткості поверхні (рис.4 – в).

Зауважимо, що при парофазному осадженні можуть реалізуватися механізми зародження за Франком-ван-дер-Мерве (утворення суцільного шару конденсату), Странскі-Крастанова (передбачає утворення на початкових етапах осадження так званого змочуючого шару із подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій) та Фольмера-Вебера (утворення зразу трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату) [4,5]. У нашому випадку, за всіх умов осадження конденсатів PbTe:Bi на ситалі ми спостерігаємо утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми (рис.1 – рис.4), що вказує на домінування механізму Фольмера-Вебера.

Висновки

1. Представлено результати АСМ-зображень наноструктур PbTe:Bi, осаджених у відкритому вакуумі на ситалові підкладки за різних технологічних умов: температура випаровування T_B , температура підкладки T_{II} , час осадження τ .
2. Показано, що парофазний ріст наноструктур PbTe:Bi/ситал здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера (утворення окремих структур на початкових стадіях зародження).
3. Встановлено, що підвищення температури випаровування в інтервалі $T_B = (650-750)^\circ\text{C}$ при постійних значеннях T_{II} і τ зумовлює зростання за величиною окремих нанокристалів у структурі PbTe:Bi/ситал.
4. Підвищення температури осадження від $T_{II} = 150^\circ\text{C}$ до $T_{II} = 250^\circ\text{C}$ за сталих T_B і τ зумовлює реалізацію синергетичних процесів, пов'язаних із поетапним, пошаровим ростом окремих наноутворень PbTe:Bi на субстратах.
5. Ріст наноструктур PbTe:Bi на ситалі з часом осадження зумовлений стадіями нуклеації, агрегування та коалесценції.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та проектів ДФФД Державного агентства з питань науки інновації та інформації України (Ф54, Ф 53.3).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Яворський Я.С. – аспірант
Литвин П.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Биліна І.С. – аспірант
Ліщинський І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Марусяк В.Б. – студент.

[1] Ju.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. Metody issledovaniya poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe і PbS (Nauka, Moskva, 1968).

[2] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova. Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A4V6 (Nauka, Moskva, 1975).

- [3] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhirovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Vishha shkola, L'viv, 1988).
- [4] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev. Nanostrukturirovanye hal'kogenidy svinca: monografiya (Jarosl. gos. un-t im. P. G. Demidova, Jaroslavl': JarGU, 2011).
- [5] S.V. Volkov, Є.P. Koval'chuk, V.M. Ogenko, O.V. Reshetnjak. Nanohimija, nanosistemi, nanomateriali (Naukova dumka, Kiïv, 2008).

D.M. Freik¹, Ya.S. Yavorskiy¹, P.M. Lytvyn², I.S. Bylina¹,
I.M. Lishchynskiy¹, V.B. Marusyak¹

The Process of Vapor-Phase Growth of Nanostructures PbTe: Bi at Sital

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University:
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, Ukraine, E-mail: plyt@isp.kiev.ua

The results of AFM-studies of processes of formation of nanostructures based on doped bismuth telluride Lead PbTe:Bi, deposited from vapor in the vacuum open to substrates with ceramics for various technological factors: temperature evaporation $T_v = (650-750)^\circ\text{C}$ temperature substrates $T_p = (150-250)^\circ\text{C}$, the deposition $\tau = (3-120)$ p. We describe the impact studied the conditions for the growth processes and structural nanoformations.

Keywords: Nanostructures, Lead Telluride, formation processes.