ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 539-551

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 539-551

УДК 24.621.472.629.78

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк[1], Р.І. Никируй[1], Г.Є. Малашкевич[2]

Особливості формування топології та оптичні властивості наноструктур IV-VI (Огляд)

[1]Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua
[2]Інститут молекулярної і атомної фізики НАНБ, 220072, Мінськ, проспект Незалежності, 70, Білорусь, malash@imaph.bas-net.by

Зроблено огляд робіт, присвячених дослідженню впливу роду підкладок та умов вирощування наноструктур плюмбум халькогенідів PbX (X=Te, Se, S), а також гетероструктур CdTe/PbTe з парової фази на їх топологію та оптичні спектри пропускання, поглинання і відбивання. Встановлено взаємозв'язок між структурними характеристиками конденсатів та їх оптичними властивостями.

Ключові слова: наноструктури, напівпровідники, оптичні спектри, PbTe, PbSe, PbS.

Стаття поступила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Зміст

Вступ
1. **Наноструктури PbTe/(0001) слюда-мусковіт**
2. **Наноструктури PbTe/поліроване скло**
3. **Наноструктури PbTe/діелектричні підкладки SiO_2, GeO_2, HfO_2**
4. **Наноструктури PbTe (PbSe, PbS)/(0001) p-Si**
5. **Гетероструктури CdTe/PbTe/(111) BaF_2**

Висновки
Література

Вступ

Нанотехнології, наноматеріали, наноелектроніка вже декілька останніх десятиліть привертають до себе неабияку увагу як науковців, так і практиків у багатьох напрямках діяльності людини та галузях науки [1-5]. Перспективи надзвичайно масштабні і амбітні. Прогнозується створити "особисті" мікрочіпи на яких можна записати не тільки всі дані про власника (повна ідентифікаційна карта). але і весь його генетичний код; особисті мініатюрні комп'ютери стануть настільки "розумними", що при необхідності (наприклад, при нещасних випадках, зможуть зв'язатися з найближчою лікарнею і провести "консультації" з лікарем; нарешті людство зможе перемогти страшні хвороби – рак, СНІД і т.д. Це поки що перспектива. Думається, що у недалекому майбутньому вона реалізується.

У чому тут річ! Це пов'язано, у першу чергу, із надзвичайними фізичними властивостями нанорозмірних об'єктів (1 нм = 10^{-9} м), які суттєво відрізняються від поведінки макротіл (наприклад масивних кристалів) до яких ми звикли. Так, зокрема, виявилося, що розмірами наноструктур в трьох, двох чи одному напрямку (квантові точки (КТ), квантові дроти (КД), квантові ями (КЯ) відповідно) можна задавати дискретний стан енергетичних рівнів [6]. Тобто штучно створювати необхідні для дослідника характеристики матеріалу мініатюрного об'єму. Зауважимо, що для окремих атомів періодичної таблиці відзначений енергетичний стан однозначно визначений природою і його змінити неможливо.

Серед широкого класу наноструктур – консолідовані матеріли, нанополімери, супромолекулярні структури, і каталізатори, – особливе місце належить нанонапівпровідникам [2-6]. Так, починаючи з 1990-х років інтерес дослідників все більш акцентується на гетероструктурах із квантовими точками (КТ). Ці проблеми стали предметом інтенсивних досліджень після того, як було показана можливість само організованого росту масиву бездефектних включень (кластерів) InAs у матриці GaAs, які виявляють

квантово розмірні ефекти [3]. Такі ж результати знайшли підтвердження і для інших гетеросистем, наприклад $PbSe/Pb_{1-x}E_xE_uTe/BaF_2$ [7-9], отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ). Встановлено такі цікаві ефекти, як поява спонтанного впорядкування у розташуванні квантових точок не тільки у вертикальному напрямі (напрямі росту), але і в площині шару, а також зменшення розкиду розмірів квантових точок [7-9]. Показано, що існують нижній (3 моношари ML) і верхній (5 ML) при яких спостерігається тривимірне впорядкування квантових точок. Такі ж залежності мають місце і при температурі осадження (підкладки) $T_п$ = (633-653) К [7-9]. Відзначені особливості формування самовпорядкованих наноструктур реалізуються за умови їх росту за механізмом Странські-Крастанова. Не менш цікаві результати мають місце при отриманні наноструктур IV-VI іншими паро фазними методами: "гарячої стінки", газодинамічного потоку пари, відкритого випаровування у вакуумі на монокристалічних і навіть аморфних підкладках [10-14]. У цих випадках ріст наноструктур, у залежності від технологічних (метод, рід підкладки, температура осадження, час осадження), відбуваються як за механізмом Фольмера–Вебера (окремі структури), Ван-дер-Мерве (формування плоского шару), Странські-Крастанова (ріст з перехідного шару окремих нанокристалів), так і їх комбінацій [10-14].

Якщо процеси росту наноструктур IV-VI вивчені достатньо широко [2-5, 7-14], то їх електричні і, особливо, оптичні властивості тільки епізодично.

У даній роботі зроблена перша спроба систематизувати результати дослідження як самих авторів [11-17] у рамках виконання спільних українсько-білоруських проектів МОНУ і БАН (державні реєстраційні номера 0107U006769, 0109U004505), так і інших авторів [18-20], присвячених саме оптичним властивостям наноструктур на основі сполук IV-VI.

I. Наноструктури PbTe/(0001) слюда-мусковіт

Нанокристалічні епітаксійні структури PbTe отримували осадженням пари методом "гарячої стінки" на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Технологічні умови і деякі характеристики плівок наведено у таблиці. Зауважимо, що проведено експерименти для різних температур росту конденсату $T_п$ = (353-633) К та його товщин (4,3-8,5) мкм. Температура стінок камери складала T_c = 660 К, а випаровування наважки $T_в$ = 820 К.

Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася на скануючому електронному мікроскопі LEO-1420REM, а також на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10нм (NT-MDT, Росія).

Оптичні властивості плівок PbTe досліджувалися на ІК-Фурье спектрометрі FT-IR NEXUS.

Таблиця

Технологічні умови осадження наноструктур PbTe/(0001) слюда-мусковіт

Номер зразка	Час осадження, хв	$T_п$, °К	Товщина конденсату, мкм	Швидкість росту, мкм/хв
30-31	10	429	8,3	0,83
32-33	7	429	6,5	0,93
35-36	5	433	5,4	1,08
37-38	3	426	4,3	1,43
39-40	10	383	8,3	0,83
41-42	10	353	8,4	0,84
43-44	10	633	8,1	0,81
2-3	10	408	8,5	0,85

Деякі результати дослідження морфології поверхонь наноструктур методом АСМ та її розрахунки представлено на рис. 1. Аналіз цих результатів дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур у залежності від температури росту та їх товщини. Так, зокрема, низькі температури осадження $T_п$=353 К (рис. 1, а) сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту (0,2-1,4) мкм значно переважають розміри у нормальному напрямку – висота нанокристалів ~100 нм (рис. 3,а). Підвищення температури росту до $T_п$=(380-408) К призводить до формування більш однорідних нанокристалів як по формі, так і за лінійними розмірами в азимутальному та нормальному напрямках до поверхні підкладки (рис. 1, б). Хоча лінійні розміри кристалів у площині підкладки (0,1-0,7) мкм для цих умов осадження значно перевищують їх висоту (100-350) нм (рис. 1, б,в). Подальше підвищення температури осадження призводить до формування на нанокристалах нових ступенів росту (рис.1, в).

Зауважимо, що із підвищенням температури росту $T_п$ шорсткість поверхні нанокристалічних структур зростає і складає ~33 нм (353 К), ~49 нм (383 К) і ~86 нм (633 К) відповідно.

Цікавою є залежність топології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок характерним є формування наноструктур із округленими гранями і без чіткої огранки. Із збільшення часу осадження і, відповідно, товщини конденсату до (5,4-6,5) мкм має місце ріст добре сформованих нанокристалів різної висоти (50-400) нм (рис. 1, б, в) з лінійними розмірами в основі до 1 мкм.

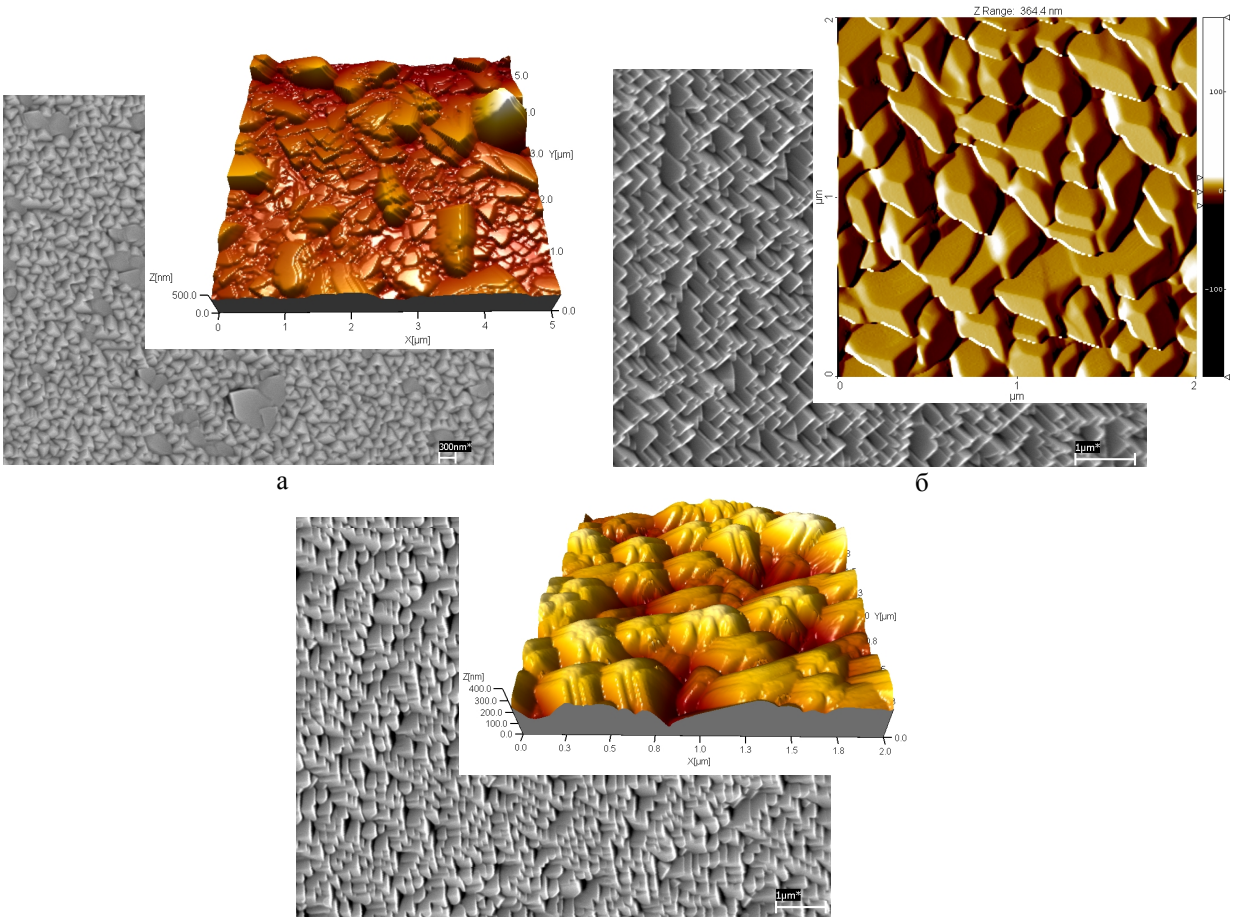


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні і атомно-силові (АСМ) зображення (вставки) поверхні наноструктур PbTe, осаджених на сколи (0001) слюди при температурах $T_п$, К: 353 (а – №41-42); 408 (б – №2-3); 429 (в – №30-31) (таблиця).

На рис. 2 зображені спектри поглинання плівок в області високочастотного краю фундаментального поглинання. Розриви при ν ≈ 3650 см$^{-1}$ на спектральних кривих пов'язані з неможливістю коректного вимірювання оптичної густини із-за інтенсивної смуги поглинання іонів гідроксилу в слюді. Видно (рис. 2), що крутизна смуги оптичного поглинання плівки із сформованими нанокристалітами (рис. 1,в) набагато більша, ніж плівок, для яких частина цих мікрокристалів розташована паралельно поверхні і топологія не є періодичною (рис. 1, а).

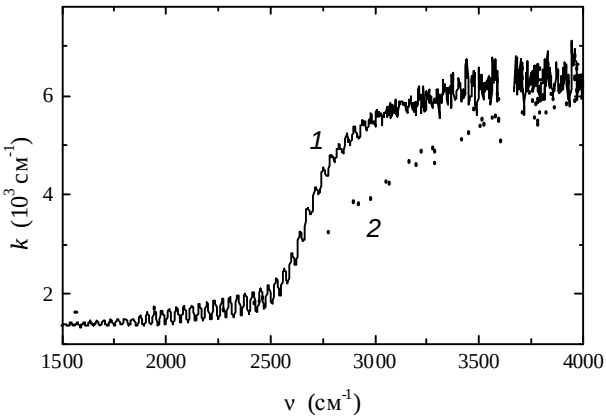


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання наноструктур PbTe на підкладках слюди: 1 – зразки №30-31; 2 – зразки № 41-42 (таблиця).

Значна зміна крутизни високочастотного краю фундаментального поглинання залежно від орієнтації нанокристалів, її зростання (рис. 2 – криві 1), можна пояснити головним чином анізотропією коефіцієнта поглинання останніх. Не виключено, що структура власних дефектів цих мікрокристалів також різна.

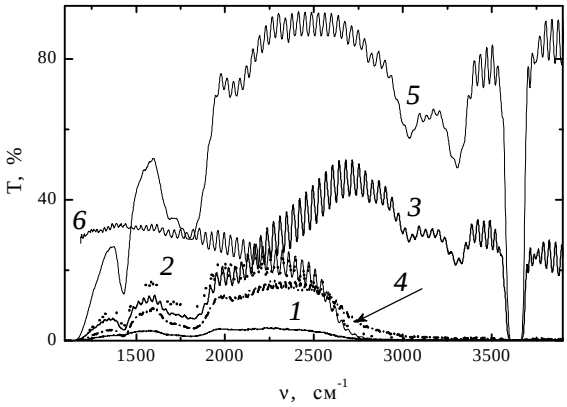


Рис. 3. Спектри оптичного пропускання наноструктур PbTe на підкладках слюди: 1-4 – зразки №2-3, №30-31, №37-38 і №41-42 відповідно (таблиця). 5 – слюдяна підкладка. 6 – спектр зразка №30-31 за вирахуванням спектру підкладки (таблиця).

На рис. 3 зображені спектри оптичного пропускання наноструктур №2-3 (крива 1), №30-31 (крива 2), №37-38 (крива 3) і №41-42 (крива 4) на слюдяній підкладці (таблиця). Тут же приведений спектр пропускання цієї підкладки (крива 5) і фрагмент спектру пропускання зразка №30-31 за вирахуванням однойменного спектру підкладки (крива 6). Видно (рис. 3.), що наноструктури телуриду свинцю товщиною (8,3–8,5) мкм характеризуються вікном прозорості при $\nu \leq 2750$ см$^{-1}$, а максимум їх пропускання лежить при $\nu \approx 1500$ см$^{-1}$. Причому, у міру погіршення якості упаковки нанокристалітів крутизна кривої пропускання з високочастотної сторони спектру помітно ослабляється, знижується і інтегральне пропускання . Для плівки з товщиною 4,3 мкм високочастотна межа пропускання значно зсувається на бік великих ν (рис. 3 – крива 3).

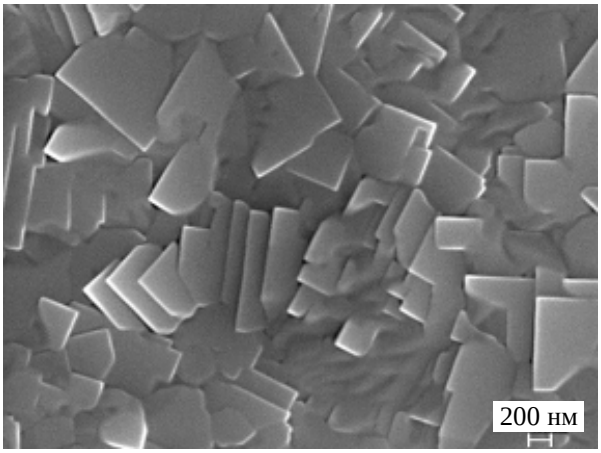
Одержані результати допомагають більш цілеспрямовано підходити до вирощування наноструктур із заданою топологією і необхідними оптичними властивостями, а також корисні для вибору активаторів із смугою люмінесценції в області прозорості.

II. Наноструктури PbTe/поліроване скло

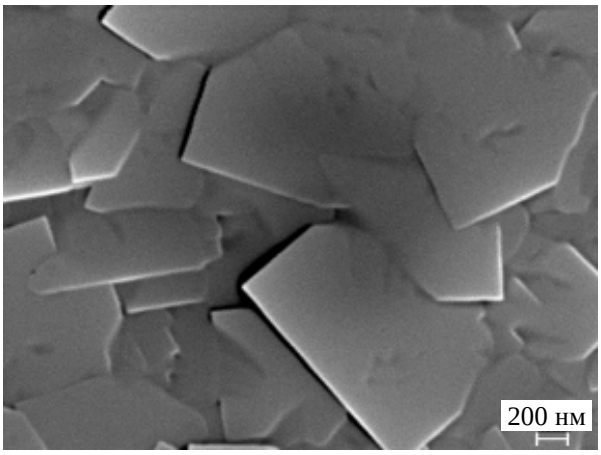
Як випливає з аналізу мікрофотографій експериментальних зразків (рис. 4), плівки телуриду свинцю, отримані методом “гарячої стінки” на полірованому склі є щільноупакованими шарами тонких (< 100 нм) пластинок, що орієнтовані переважно гранями (100) паралельно до поверхні підкладок. У міру зростання температури осадження $T_п$ = (373-498) К поперечні розміри збільшуються з (0,1-1,5) мкм до (5-10) мкм, а краї обплавляються. При цьому контури нанокристалів втрачають відносно правильну прямокутну форму (рис. 4, в). При теоретичному моделюванні найадекватніше такі структури можуть бути апроксимовані дисками для випадку якщо висота і діаметр пластинок близькі за величиною, може також розглядатися їх апроксимація частинками сферичної форми.

Крім того, як видно із збільшеного фрагмента мікрофотографії (рис. 4, в), пластинки субмікронних і мікронних розмірів мають додаткові неоднорідності нанометрових розмірів, положення яких на поверхні є позиційно розупорядкованими. Таким чином, при моделюванні оптичних властивостей таких плівок потрібно враховувати наявність двох характерних масштабів неоднорідностей.

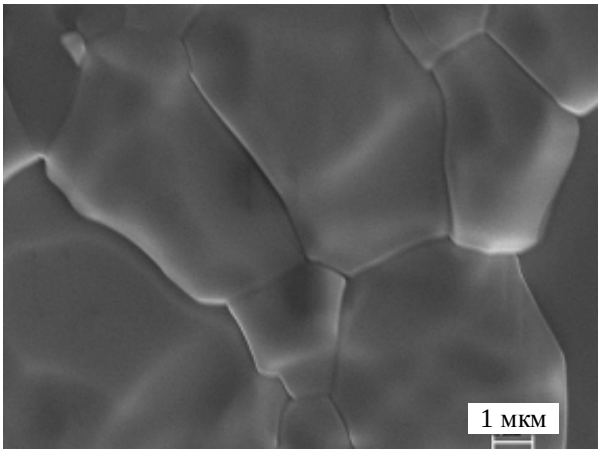
Зважаючи на наявну щільну упаковку наночастинок телуриду свинцю на скляних підкладках двох масштабів (рис. 1) при моделюванні оптичних властивостей плівок необхідно враховувати



а



б



в

Рис. 4. Топологія нанокристалічних структур PbTe, осаджених із парової фази на склі при температурі $T_п$, К: 373 К (а), 408 К (б), 498 К (в).

когерентні ефекти колективної природи. З цією метою запропоновано використовувати розроблене білоруською стороною інтерференційне наближення для двомасштабних планарних структур. У рамках цієї моделі крупні мікропластинки моделюються дисками (рис. 5, а), яким приписується ефективний комплексний показник заломлення, що розраховується з урахуванням концентрації первинних наночасток телуриду свинцю в цій структурі. Потім, з використанням формалізму об'ємного інтегрування, розраховуються параметри

послаблення, поглинання, розсіяння і амплітудні функції розсіяння таких модельних дисків. Для врахування корельованості розташування красталів-дисків на підкладці використовується радіальна функція розподілу, розрахована в наближенні твердих окремих частинок (рис. 5, б).

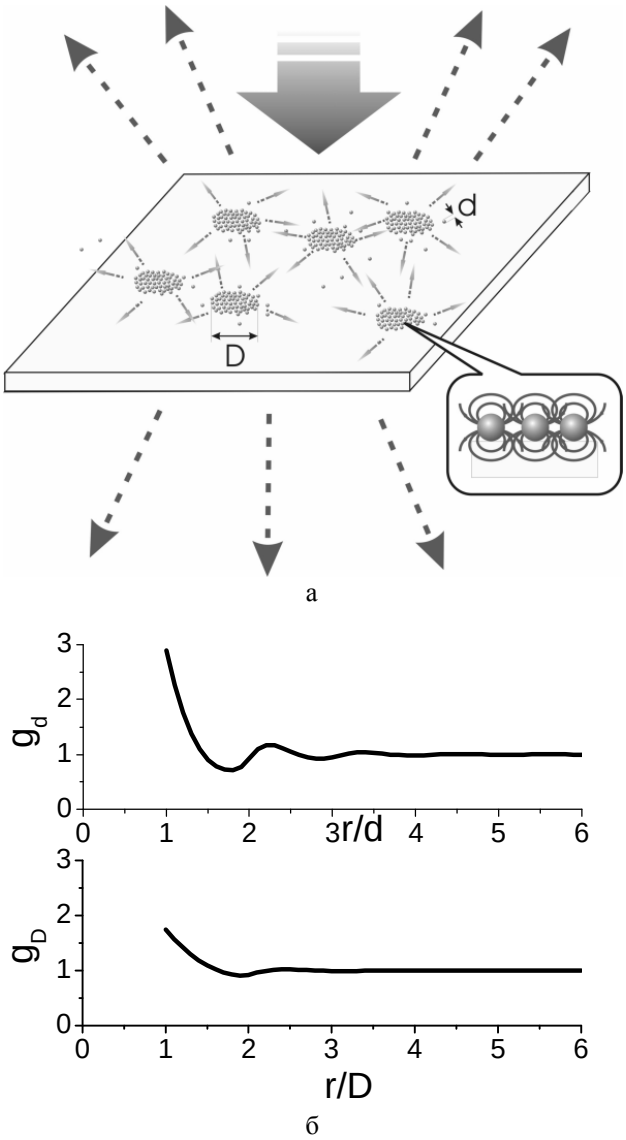


Рис. 5. Схематичне зображення двомасштабної дисперсної структури (а) і радіальних функцій розподілу (б) неоднорідностей для двох масштабів відповідно.

Основними параметрами двомасштабної дисперсної структури, що визначають вигляд радіальної функції розподілу, є діаметр окремої наночастки (d); діаметр агрегату (D); поверхнева концентрація наночасток в агрегаті і поверхнева концентрація агрегатів.

Розроблений метод тестований на прикладі моношарів наночасток PbTe. З використанням цього методу досліджувався вплив основних структурних параметрів наногранульованої плівки телуриду свинцю на спектральну залежність пропускання і форму індикатриси розсіяння (рис. 6 – рис. 9).

Як видно з рис. 6, телурид свинцю характеризується у видимій області спектру значною дисперсією показника заломлення (n) і істотним збільшенням коефіцієнта поглинання (к) в довгохвильовому діапазоні. Проте розрахунки дисперсних шарів PbTe, що складаються із сфер різного діаметру *d*, показують зменшення нормованої оптичної густини цих шарів при збільшенні довжини хвилі падаючого світла (рис. 7). Цей ефект пов'язаний із збільшенням внеску розсіяння, яке зростає внаслідок збільшення показника заломлення частинок і дифракційного параметра $\rho=\pi d/\lambda$. Виявлена спектральна залежність пропускання плівок телуриду свинцю свідчить про можливість їх використовування для фільтрування випромінювання короткохвильового діапазону видимої області спектра.

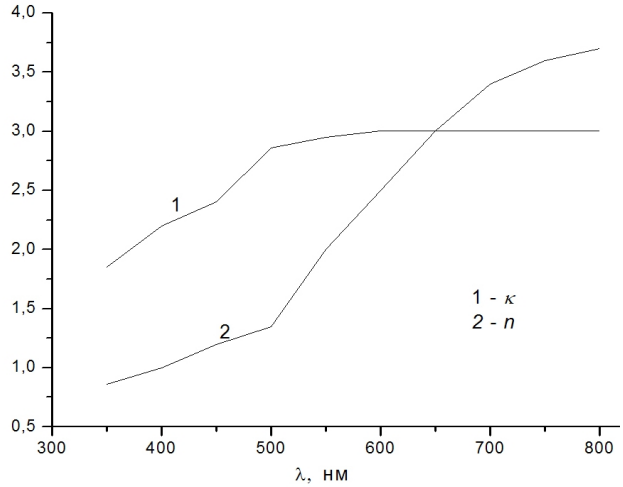


Рис. 6. Спектральні залежності показника заломлення (n) і коефіцієнта поглинання (к) плівок телуриду свинцю.

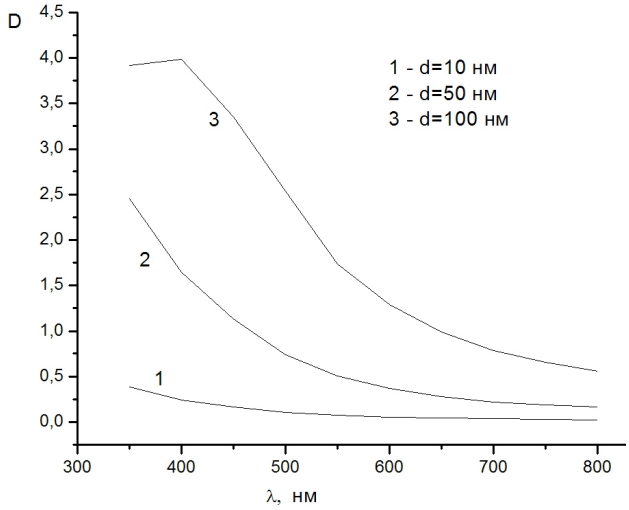


Рис. 7. Спектральна залежність нормованої оптичної густини дисперсних шарів PbTe, що складаються з сфер різного діаметру *d*.

На рис. 8 для наночасток телуриду свинцю різних розмірів приведені результати розрахунку параметра виживання, який визначається як відношення чинника ефективності поглинання до чинника ефективності послаблення частинки. Як видно з

рис. 8, у всій дослідженій спектральній області значення параметра виживання зростає при зменшенні розмірів частинок. Так, практично все послаблення для частинок з діаметром d=10 нм визначається поглинанням, тоді як для частинок з діаметром d=100 нм у короткохвильовій області поглинанням і розсіюванням, які порівнянні по величині. Разом з тим, цікаво порівняти не тільки абсолютні значення, але і спектральну поведінку параметра виживання для частинок різних розмірів. Так, для крупніших частинок (d = 50 нм і d = 100 нм) параметр виживання монотонно зростає із збільшенням довжини хвилі, повторюючи спектральну залежність коефіцієнта послаблення телуриду свинцю (порівняй з даними рис. 6). В той же час для малих частинок (d=10 нм) спостерігається немонотонна спектральна залежність параметра виживання, що пов'язане з конкуренцією двох чинників – зростанням коефіцієнта поглинання і зменшенням параметра дифракції при переході з короткохвильової в довгохвильову область спектру (рис. 8).

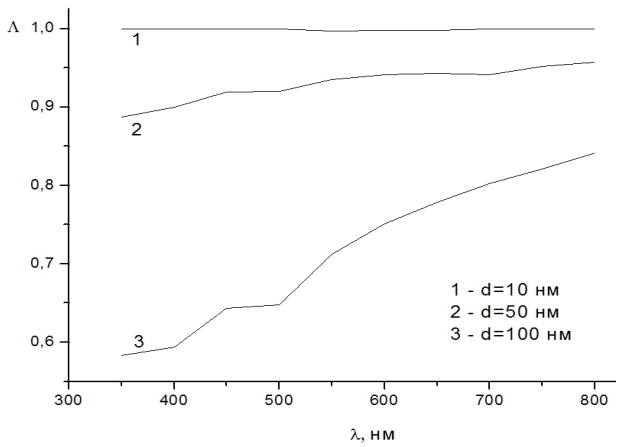


Рис. 8. Спектральна залежність параметра виживання для наносфер телуриду свинцю різного розміру.

Як показали проведені дослідження, спектри пропускання гранульованих плівок і кутового розподілу інтенсивності розсіяного ними випромінювання сильно залежать від густини упаковки частинок. Результати розрахунку кутової залежності приведені на рис. 9. Показано, що для випадку, коли розміри первинних наночасток малі (складають десятки нанометрів) при малій поверхневій концентрації наноструктур кутова залежність інтенсивності випромінювання, розсіяного двомасштабною гранульованою плівкою, близька до релеєвської залежності. Із збільшенням розмірів первинних наночасток спостерігається лише загальне збільшення інтенсивності розсіяного випромінювання, без зміни характеру кутового розподілу (рис. 9). У разі значних поверхневих концентрацій кристалів-дисків із збільшенням їх розмірів релеєвська залежність кутового розподілу порушується. Виявляються додаткові кутові резонанси, що виникають за рахунок інтерференції хвиль, розсіяних високовпорядкованим ансамблем окремих субмікронних частинок.

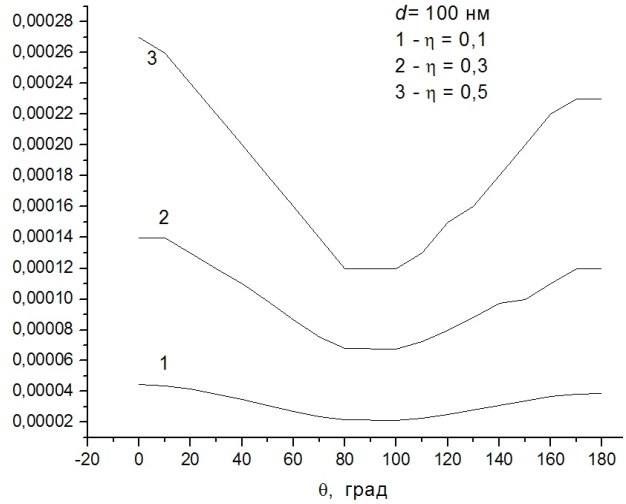


Рис. 9. Вплив концентрації нанокристалів на кутову залежність випромінювання, розсіяного дисперсним шаром наносфер PbTe.

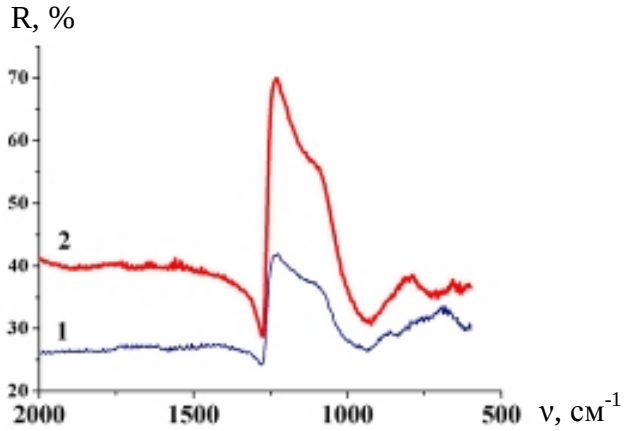


Рис. 10. Спектри оптичного відбивання наноструктур PbTe, осаджених на скляних підкладках при $T_п$, К: 1 – 498; 2 – 413. Товщина плівок d, мкм: 1 – 10; 2 – 0,3.

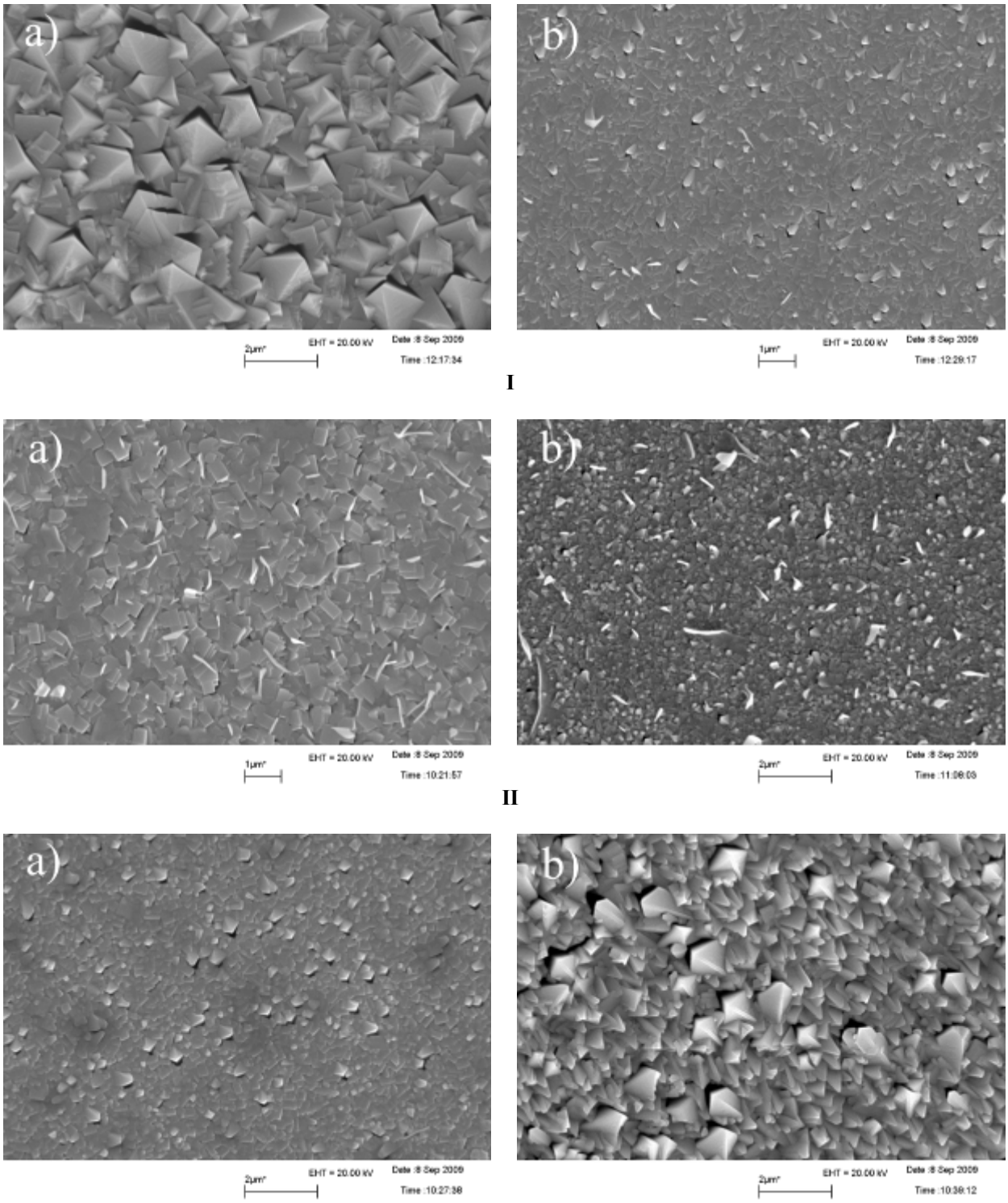


Рис. 11. Електронно-мікроскопічні зображення топології поверхні наноструктур PbTe на діелектричних підкладках: I – SiO_2, II – GeO_2 і III – HfO_2 при температурах $T_п$, К: а – 473, б – 423, час осадження τ = 90 хв.

Спектри оптичного відбивання PbTe характеризуються характерною смугою в області (1250 – 1000) $см^{-1}$, інтенсивність якої різко зростає при зменшенні температури осадження і товщини конденсату (рис. 10).

III. Наноструктури PbTe/діелектричні підкладки SiO_2, GeO_2, HfO_2

Для отримання наноструктур PbTe у відкритому вакуумі використано монокристали кремнія гель-плівки SiO_2, GeO_2 і HfO_2 на пластинках із кварцового скла, відпалених при 1073 К на протязі 30 хв. За

температури випаровування наважки $T_в$ = 1023 К і температури підкладок $T_п$ = 423 К і 473 К.

Встановлено, що надмолекулярна структура плівок PbTe для всіх видів підкладок є різною (рис. 11). Очевидно, що ця відмінність пов'язана не тільки із структурним станом підкладок, але суттєву роль відіграє їх теплопровідність, яка зростає у ряді $SiO_2 \rightarrow GeO_2 \rightarrow HfO_2$. Останнє обумовлює різний характер формування нанокристалів та їх топологію при зміні температури осадження $T_п$. Так, зокрема, якщо на пластинках кварцу, покритих плівками гелю SiO_2 при $T_п$ = 473 К наноструктури PbTe являють собою переважно чотиригранні піраміди (рис. 11 – I, а), то при $T_п$ = 423 К їх розмір зменшується і поверхня плівок покрита мікронними прямокутними пластинами із нерегулярними пірамідальними включеннями (рис. 11 – I, б).

На кварцевих пластинах із гель-плівками GeO_2 при $T_п$ = 473 К, подібно до полірованого скла (рис. 4), структури PbTe представляють собою порівняно регулярні пластини прямокутної форми розмірами до (600-700) мкм (рис. 11 – II, а). Незначне пониження температури осадження до $T_п$ = 423 К приводить до катастрофічного зменшення розмірів цих утворень і росту пірамідальних частинок (рис. 11 – II, б).

У випадку кварцу, покритому HfO_2 конденсат PbTe при $T_п$ = 473 К характеризується більш гладкою поверхнею з меншими розмірами наночастинок (рис. 11 – III, а). При нищих температурах $T_п$ = 423 К структури PbTe представлені чітко вираженими чотиригранними пірамідами (рис. 11 – III, б).

Інфрачервоні спектри відбивання структур PbTe на діелектричних гель-плівках мають подібний вигляд (рис. 12). Деякі відмінності у спектрах пов'язані із поглинанням оксидами підкладок. Спостережувані піки при 1250 $см^{-1}$ пов'язані із коливаннями Si-O-Si кварцових підкладок (рис. 12 – крива 1).

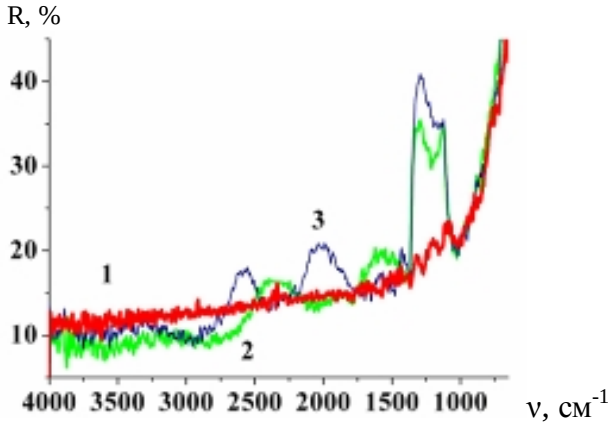


Рис. 12. Спектри оптичного відбивання наноструктур PbTe на діелектричних гель-плівках: 1 – SiO_2; 2 – GeO_2; 3 – HfO_2. Температура осадження $T_п$ = 423 К, час осадження τ = 90 хв.

IV. Наноструктури PbTe (PbSe, PbS)/p-Si (001)

Плівки халькогенідів свинцю PbX (X= S, Se, Te) були отримані з парової фази методом термічного напилення на підкладках з монокристалічного кремнію p-Si(001) із питомим опором 2 Ом·см. Температура випарника і підкладки складали $T_в$ = 1070 К і $T_п$ = 553 К відповідно.

Морфологічні дослідження показали (рис. 13), що поверхня плівок PbS, PbSe, PbTe та твердих розчинів на їх основі на p-Si(001) складається із частинок з чіткою кристалічною огранкою, в основному кубічної симетрії. Відрізняються вони ступенем розвиненості поверхні (аналіз шорсткості) та розмірами блоків (рис. 13).

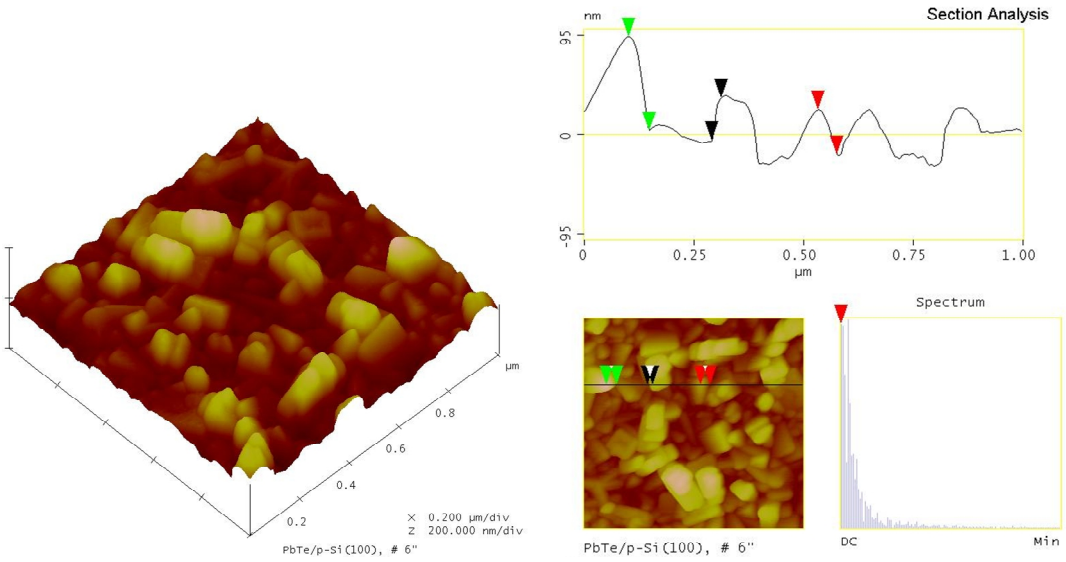
Із кількісного аналізу спектрів пропускання систем PbS/p-Si(001) (рис. 14, а, крива 3), PbSe/p-Si(001) (рис. 14, б, крива 3), PbTe/p-Si(001) (рис. 14, в, крива 4) і підкладки p-Si(001) (рис. 14, криві 4) відповідно оцінено пропускання і відбивання плівок на довжинах хвиль 3 мкм для PbS, 4,6 мкм для PbSe та 4 мкм для PbTe (E_g = 0,41 еВ для PbS, E_g = 0,27 еВ для PbSe і E_g = 0,31 еВ для PbTe при T = 300 К). Значення показника заломлення n для даних плівок на вищевказаних довжинах хвиль дорівнює 4,15, 4,77 і 5,42 відповідно.

З наведених графічних залежностей (рис. 14) видно, що за допомогою легування можна змінювати пропускання плівок халькогенідів свинцю в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль.

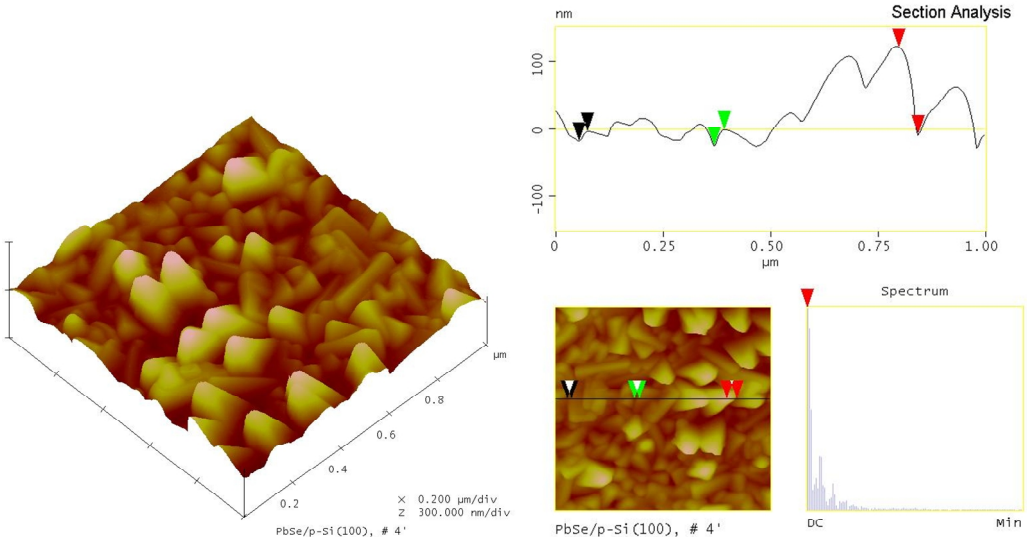
V. Гетероструктури CdTe/PbTe/(111) BaF_2

Тонкі плівки PbTe і CdTe та гетероструктур CdTe/PbTe, вирощувалися методом „гарячої стінки" на діелектричних підкладках (111) BaF_2. Такі дослідження є актуальними у зв'язку з тим, що халькогеніди свинцю є базовими матеріалами електронної техніки, зокрема термоелектричних перетворювачів, які функціонують в інтервалі температур 300-950 К, а також з можливістю використання гетероструктур CdTe/PbTe як фотоприймальних та випромінювальних структур для ІЧ діапазону оптичного спектру. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання (10^3-10^4 $см^{-1}$) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати тонкі плівки халькогенідів свинцю для створення багатоелементних матриць. В свою чергу тонкі шари CdTe застосовують як пасивуючі покриття для багатоелементних ІЧ-фотоприймачів.

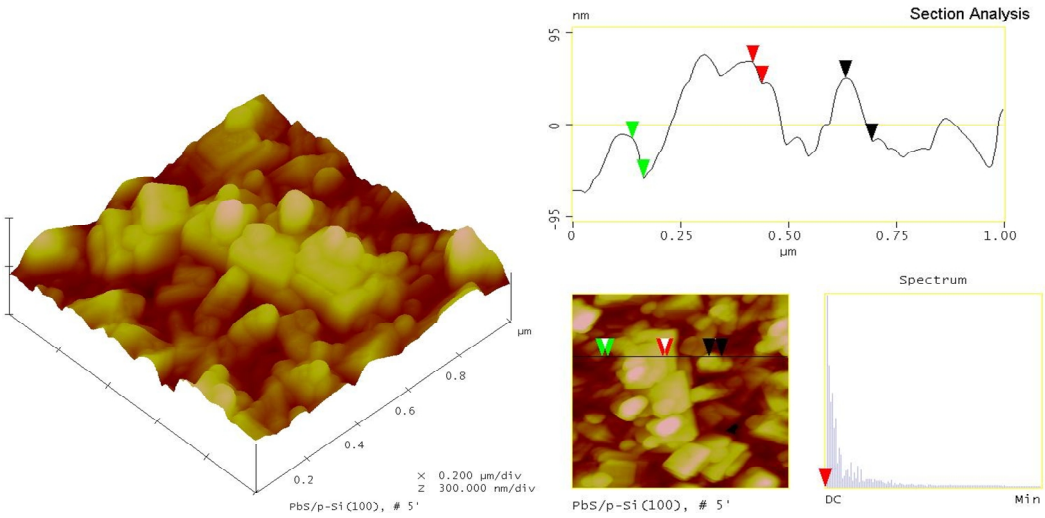
З метою вивчення міжінтерфейсної взаємодії тонких плівок CdTe та PbTe в області гетеропереходу і впливу цієї взаємодії на оптичні характеристики гетеросистеми, дослідження проводили методами атомно-силової мікроскопії та фур'є-спектроскопії в інфрачервоному діапазоні спектру.



а

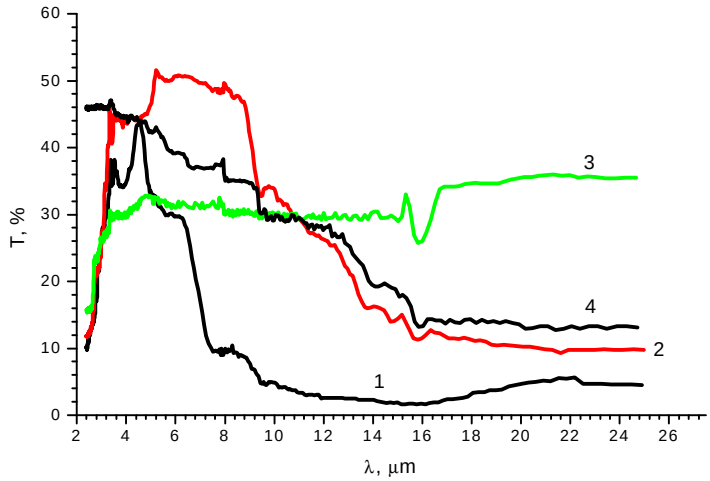


б

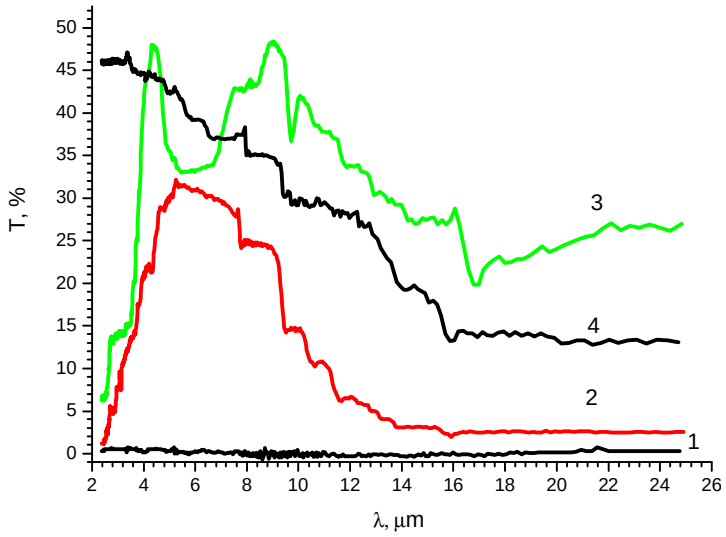


в

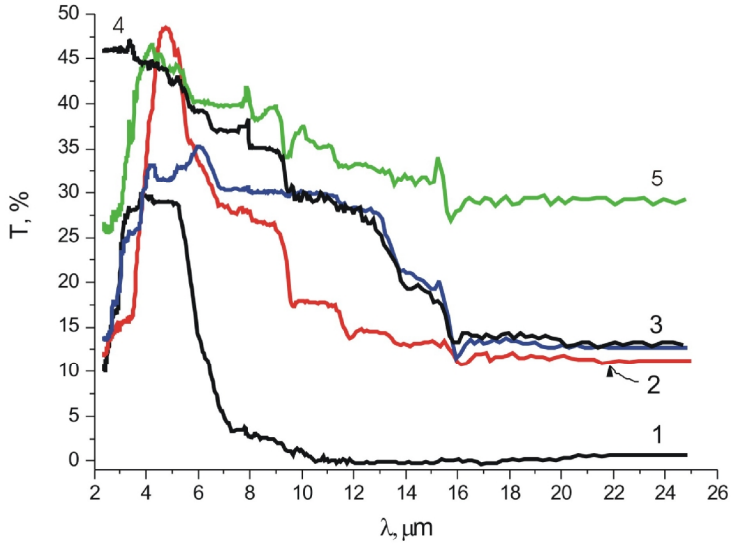
Рис. 13. Атомно-силове зображення топології поверхні наноструктур PbTe (а), PbSe (б), PbS (в) на підкладках p-Si (001).



а



б



в

Рис. 14. Спектри пропускання підкладки p-Si(001) (криві 4) і плівок: PbS:Pb, PbS:Se, PbS (криві 1-3 відповідно); PbSe:Pb, PbSe:Se і PbSe (криві 1-3 відповідно); PbTe:CgJ_2, PbTe:Se, PbTe:In, PbTe (криві 1-4 і 5 відповідно) в інфрачервоній області спектру.

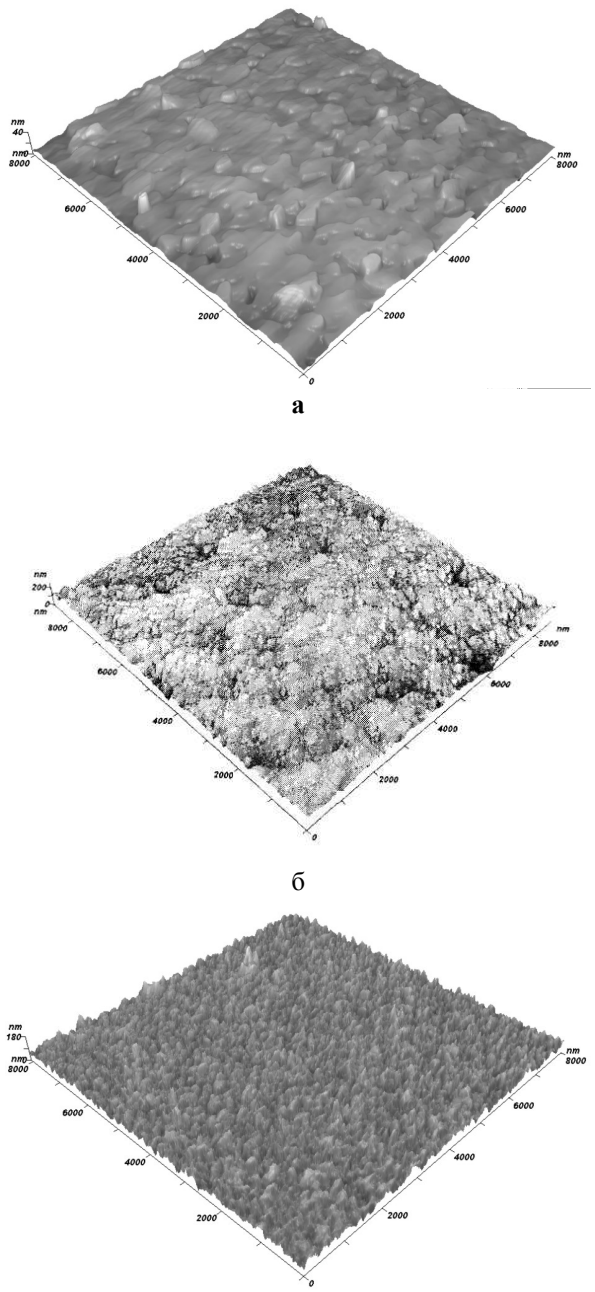


Рис. 15. Топологія наноструктури $PbTe/BaF_2$ (а), гетероструктури $CdTe/PbTe/BaF_2$ (б) та багатошарової гетероструктури $CdTe/PbTe/BaF_2$ (в).

Встановлено, що на першому етапі при нанесенні тонкої плівки PbTe спостерігаються елементи структури з латеральними розмірами (300-700) нм при їх висоті до 40 нм (рис. 15, а). Причому середня шорсткість поверхні ~ 3 нм, що збігається з шорсткістю підкладки. Під мікрорельєфом плівки PbTe спостерігаються сходинки відколу підкладок BaF_2. Це вказує на те, що плівка PbTe повторює топологію поверхні підкладки.

Нанесення плівок CdTe на $PbTe/BaF_2$ кардинально змінює морфологію поверхні створюваних структур (рис. 15, б). Топологія поверхні таких плівок характеризується однорідною зернистою структурою з розмірами зерен до 200 нм при їх висоті до 80 нм.

При багатошаровому нанесенні таких плівок спостерігається збільшення значення середньої шорсткості поверхні та збільшення значення максимального перепаду висот (рис. 15, в). На поверхні спостерігається мікрорельєф, обумовлений багатошаровістю структури і нанорельєф, характерний попереднім плівкам CdTe.

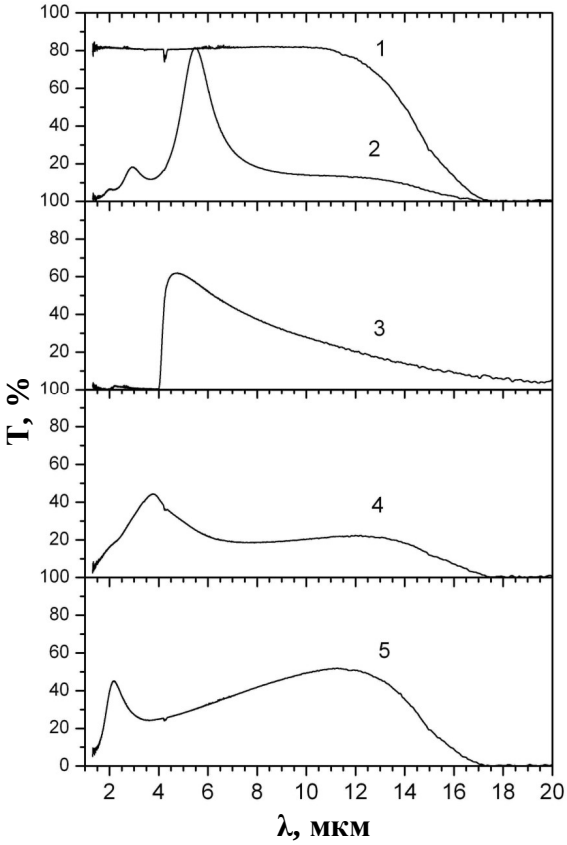


Рис. 16. Спектри пропускання підкладки BaF_2 (крива 1), тонкої плівки (буферний шар) $PbTe/BaF_2$ (крива 2), об'ємного монокристала PbTe (інтенсивність збільшено в 10 разів) (крива 3), гетероструктури $CdTe/PbTe/BaF_2$ (крива 4) та багатошарової гетероструктури $CdTe/PbTe/BaF_2$ (крива 5).

Як видно з рис. 16, в області пропускання тонкої плівки PbTe можна бачити максимуми на 1,97 мкм, 2,92 мкм, 5,47 мкм та смуга з максимумом на 11-13 мкм. Однак останній обумовлений краєм пропускання підкладки BaF_2. Цікавим для прикладних задач, а саме оптоелектроніки, є максимум пропускання цієї плівки на ~ 5,47 мкм. Як видно з рис. 16, гетероструктура $PbTe/BaF_2$ «прозора» у невеликому спектральному діапазоні.

Зовсім інший характер має спектр пропускання гетероструктури CdTe/PbTe, де товщина PbTe була такою ж, як і в попередньому випадку (рис. 16 – крива 4). Нанесення плівки CdTe приводить до зменшення прозорості структури і до зсуву максимуму в короткохвильову область. В цьому випадку спостерігається широка смуга

пропускання з максимумом на 3,75 мкм та смуга з максимумом на (11-13) мкм, в області якого пропускання зростає. У спектрі пропускання багатошарової гетероструктури CdTe/PbTe/BaF_2 (рис. 16, крива 5), в якій замість шару CdTe нанесено почергово декілька тонких (10-20) нм шарів CdTe та PbTe, максимум пропускання (що спостерігався в гетероструктурі CdTe/PbTe на 3,75 мкм) зсувається в короткохвильовий бік до 2,18 мкм і ще більше зростає коефіцієнт пропускання в області 12 мкм.

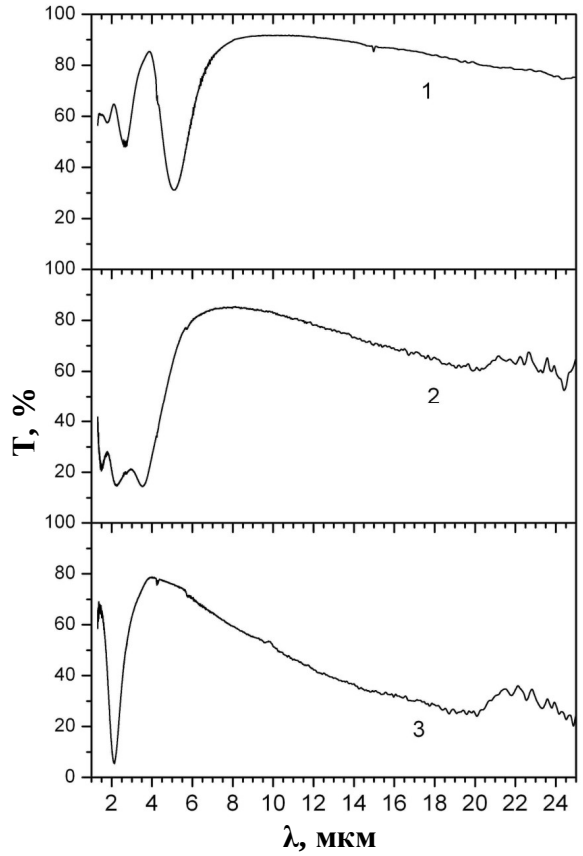


Рис. 17. Спектри відбивання тонкої плівки PbTe/BaF_2 (крива 1), гетероструктури CdTe/PbTe/BaF_2 (крива 2) та багатошарової гетероструктури CdTe/PbTe/BaF_2 (крива 3)

На рис. 17 показано спектри відбивання тих же структур в ІЧ діапазоні спектру. В цій області спостерігається аномальна дисперсія коефіцієнта відбивання, тобто дисперсія в області смуг поглинання світла плівкою. Із рис. 17 видно, що в спектрах R(λ) досліджуваних зразків спостерігаються мінімуми відбивання, які зміщуються в короткохвильову область для гетероструктур CdTe/PbTe в порівнянні з структурами PbTe/BaF_2.

Зсув смуг, як в спектрах пропускання так і в спектрах відбивання, може бути обумовлений утворенням твердого розчину за участю CdTe та PbTe, можливого в обмеженій області твердих розчинів на основі плюмбум телуридів і збільшення ширини забороненої зони з ростом вмісту CdTe . Саме такий ефект і спостерігається у спектрі пропускання багатошарової структури CdTe/PbTe/BaF_2. Максимум пропускання зміщується у короткохвильову область і припадає на 2,2 мкм. В дослідженнях морфології поверхні цей факт знаходить відголос в тому, що в гетероструктурі CdTe/PbTe, на відміну від епітаксійної плівки PbTe, спостерігається однорідна зерниста структура, а при багатошаровому нанесенні плівок ще більше зростає значення середньої шорсткості поверхні та значення максимального перепаду висот (рис. 15).

Іншою причиною зсуву максимуму пропускання в структурах CdTe/PbTe/BaF_2 можна також запропонувати вплив інжекції носіїв заряду із станів на межі розділу між CdTe та PbTe.

Висновки

1. Показано, що оптичні характеристики (спектри пропускання, поглинання і відбивання) наноструктур IV-VI визначаються як природою конденсату, так і його топологічними особливостями.

2. Крутизна високочастотного краю поглинання і величина смуги пропускання більші для впорядкованих структур PbTe на (0001) слюді-мусковіт.

3. Для наноструктур PbTe на полірованому склі виявлено спектрально-селективний характер послаблення випромінювання видимого діапазону та різне відбивання для області (1250-1000) $см^{-1}$.

4. Топологія наноструктур PbTe на оксидних гель-плівках SiO_2, GeO_2 та HfO_2 визначається як температурою осадження, так і величиною теплопровідності підкладок, а спектри відбивання характеризуються значним збільшенням для обернених довжин хвиль менших за 1000 $см^{-1}$.

5. Наноструктури PbTe, PbSe, PbS, а також збагачені халькогеном, свинцем та леговані індієм на p-Si (001) характеризуються широкою смугою пропускання, починаючи від 4 мкм, а довгохвильовий її край сягає до 18 мкм і визначається складом конденсату.

6. Встановлено, що причинами зсуву максимуму пропускання та мінімумів відбивання у наностуктурах CdTe/PbTe/BaF_2 є утворення твердих розчинів та емісія під дією випромінювання фотозбуджених носіїв через межу гетеропереходів.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Никируй Р.І. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.
Малашкевич Г.Е. – доктор фізико-математичних наук, професор;

[1] Р.А. Андриевский. Наноматериалы: концентрация и современные проблемы // *Рос. хим. ж.*, **56**(5), сс. 50-56 (2002).
[2] Д.М. Фреїк, В.М. Чабанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 405-417 (2006).
[3] Д.М. Фреїк. Напівпровідникові наноматеріали, нанотехнології та наноелектроніка // *Прикарпатський вісник НТШ.* **1**(1), сс. 74-111 (2008).
[4] Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза, Г.Я. Горгула // *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т. ІІ. Тонкі плівки* $A^{IV}B^{VI}$. Івано-Франківськ. Плай. 296 с. (2009).
[5] А.П. Шпак, Д.М. Фреїк, Ю.А. Куницький, І.І. Чав'як. Парофазні методи отримання наноструктур // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, **7**(4), сс. 1089-1111 (2009).
[6] В.Н. Белявський. Физические основы полупроводников нанотехнологии // *Соровский образовательный журнал.* 10, сс. 92-98 (1998).
[7] M. Pinczolits, G. Springholz, and G. Bauer. Evolution of hexagonal lateral ordering in strain-symmetrized PbSe/Pb1–xEuxTe quantum-dot superlattices. *// Physical Review **B.*** **60** pp. 11524-11529 (1999).
[8] M. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H.H. Kang, L. Salamanca Riba. Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/Pbl-xEuxTe quantum dot superlattices // *Phys. Rev. Lett,* **84** (20), pp. 4669 (2000).
[9] A. Raab, R. T. Lechner, and G. Springholz. Growth temperature and coverage dependence of vertical and lateral ordering in self-assembled PbSe quantum-dot superlattices // *Phys. Review B.* **67**, pp. 165321 (2003).
[10] T.I. Sheremeta. I.V. Prokopenko, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P. Bakhtinov, E.I. Slyn'ko. Peculiarities of the PbTe nanoislet formation on BaF_2 substrate at "hot wall" epitaxy method investigated by atomic force microscopy // *Functional materials,* **14** (1), (2007).
[11] Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк. Патент України №18236. *Спосіб отримання орієнтованих нанокристалів* $A^{IV}B^{VI}$ *на слюді*: С3СВ25/18; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. № u 2005 12235. Заява. 19.12.05. Опубл. 15.11.06. Бюл. №11.
[12] Д.М.Фреїк, М.А. Лоп'янко, А.К. Школьний, Р.І. Никируй. Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари // Фізика і хімія твердого тіла, **8**(3), сс. 451-456 (2007).
[13] Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський, П.М. Литвин, В.В, Бачук, Р.І. Никируй, М.Я. Гриджук. Топологія поверхні і процеси росту нанокристалічних структур PbTe на сколах слюди-мусковіт // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 9, №4, сс. 739-743. (2008).
[14] D.M. Freik, P.M. Lytvin, I.I. Chaviak, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, O.S. Krynytskyy. The Processes of Growts of Nanoscale Structures PbTe and Ostwald Maturation // *Physics and Chemistry of Solid State*. **10**(4), pp. 789-799 (2009).
[15] Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, Р.І. Никируй, А.М. Горбачева, В.В. Бачук. Структура і оптичні властивості наноструктурованого плюмбум телуриду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(2), сс. 299-302 (2009).
[16] Д.М. Фреїк, Г.Е. Малашкевич, Б.С. Дзундза, І.М. Ліщинський, Р.І. Никируй. Топологія поверхні і оптичні властивості наногранульованих плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**(3), сс. 529-533. (2008).
[17] A.N. Harbachova, G.E. Malashkcvich, D.M. Freik, R.I. Nykyruy, G.P. Shevchenko Surface microstrlcture and optical properties ok pbte films on semiconductor and dielectric substrates // XI international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. Lviv, Ukraine, May 30-June 2, 2010.
[18] О.І. Власенко, С.М. Левицький, П.О. Генцарь, М.С. Заяць, Ц.А. Криськов. Оптичні властивості сполук сульфіду та селеніду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(1), сс. 59-61 (2009).
[19] С.М. Левицький, О.І. Власенко, П.О. Генцарь, О.С. Литвин, В.П. Папуша, Ц.А. Криськов. Морфологія поверхні та спектри пропускання плівок халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(2), сс. 311-314 (2009).
[20] М.В. Вуйчик, З.Ф. Цибрій, К.В. Свеженцова, Є.О. Білевич, Ф.Ф. Сизов. Атомно-силова мікроскопія та інфрачервона спектроскопія гетеросистем CdTe-PbTe вирощених методом «гарячої стінки» // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(4), сс. 784-788 (2009).

D.M. Freik, R.I. Nykyruy, G.E. Malashkevich

Peculiarities of Formation of the Topology and Optical Properties of Nanostructures IV-VI (Review)

An overview of the works with influence of substrate type and growing conditions plyumbum chalcogenides nanostructures PbX (X = Te, Se, S), as well heterostructures CdTe / PbTe from the vapor phase on their topology and optical transmission spectra, absorption and reflection is done. Established the interrelation between the structural characteristics of the condensates and their optical properties.