

Фізика напівпровідників

УДК 021.315.592

І.С. Біліна

ТОПОЛОГІЯ ТА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ СПОЛУК PbTe:Sb(Bi) НА СЛЮДЯНИХ ТА СИТАЛОВИХ ПІДКЛАДКАХ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Представлено результати АСМ-дослідження процесів структуроутворення у конденсатах PbTe:Sb(Bi) на підкладках із слюди та ситалу, отриманих відкритим випаровуванням у вакуумі при температурах осадження $T_{\text{П}}=(470-520)$ К, температурі випаровування $T_{\text{В}}=970$ К. Час осадження змінювався в межах $\tau=(15-1200)$ с. Проаналізовано залежність основних топологічних характеристик від тривалості осадження. Показано, що домінуючим є механізм зародження Фольмера-Вебера.

Ключові слова: парофазні конденсати, плюмбум телурид, процеси росту.

I.S. Bylina

TOPOLOGY AND STRUCTURE FORMATION OF THIN FILM COMPOUNDS PROCESSES PbTe:Sb(Bi) ON MICA AND GLASS CERAMICS SUBSTRATES

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Presented by results of AFM-studies of processes of structure formation in condensates PbTe:Sb(Bi) on substrates of mica and glass ceramics, obtained by open evaporation under vacuum at deposition temperature $T_{\text{S}}=(470-520)$ K, evaporation temperature $T_{\text{E}}=970$ K. Time of deposition varied within the limits $\tau=(15-1200)$ s. Analyzed dependence of the main topological characteristics of the duration of deposition. It is shown that the dominant mechanism nucleation is Folmer-Weber.

Keywords: vapor-phase condensates, lead telluride, the processes of growth.

Вступ

Плюмбум халькогеніди і, зокрема PbTe, є перспективним напівпровідниковим матеріалом для створення активних елементів електроніки: детектори і джерела випромінювання в інфрачервоній області оптичного спектру, термоелектричні перетворювачі енергії для температур (500-850) К [1,2]. Тонкоплівкові парофазні конденсати плюмбум телуриду завдяки їх технологічності отримання, у значній мірі розширюють можливості їхнього використання у мікроелектроніці [1,3]. Робочі характеристики таких приладових структур визначаються структурним станом, морфологічними особливостями та топологією поверхонь цих конденсатів [4-7]. Легування PbTe гетеровалентними домішками, до яких відносяться сурма і вісмут, зумовлює модифікацію його електронної і фононної підсистем. Це пов'язано із амфотерними властивостями домішок Sb, Bi, які можуть займати місця як у катіонній підґратці, будучи ефективними донорами, так і підґратці халькогену, виступаючи акцепторами [8].

Метою роботи є вивчення процесів структуроутворення у парофазних конденсатах плюмбум телуриду, легуваного сурмою та вісмутом PbTe:Sb(Bi) на підкладках із ситалу та свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки і наноструктури отримували з парової фази випаровуванням у відкритому вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту та PbTe:Sb із 0.25 ат.% сурми. В якості підкладок використовували пластини ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці та свіжі

сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Температура випарника для всіх досліджуваних в даній роботі зразків становила $T_B = 970$ К, підкладок – $T_P = (470 - 520)$ К (табл. 1). Час осадження складав: для PbTe:Sb/ситал – (15-240) с; PbTe:Bi/ситал – (15-120) с; PbTe:Sb/слюда – (15-300) с; PbTe:Bi/слюда – 240-1200) с відповідно. Товщину конденсатів визначали за допомогою інтерферометра МІІ-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 визначено шорсткість та розміри нанокристалів у латеральному і нормальному напрямках.

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження на підкладки із слюди та ситалу парофазних конденсатів PbTe:Sb(Bi) у відкритому вакуумі

№ зразка	T_B , К	T_P , К	τ , с	№ зразка	T_B , К	T_P , К	τ , с
PbTe:Sb/ситал				PbTe:Sb/слюда			
8	970	470	15	26	970	470	15
9			30	27			30
10			40	28			40
11			50	29			50
12			60	30			60
13			90	31			90
14			120	33			180
15			150	34			240
16			210	35			300
17			240	PbTe:Bi/слюда			
PbTe:Bi/ситал				1			240
19	970	520	15	2	970	470	300
20			60	3			420
21			120	4			900
				5			1200

II. Результати дослідження та їх обговорення

Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих нанокристалів, які у свою чергу є відповідальні за морфологію конденсатів в цілому. Зокрема, при різному часі осадження (різна товщина конденсату) спостерігаються найбільш суттєві зміни в топологічних характеристиках отриманих плівок. На рисунках 1-4 представлено АСМ-зображення (а), профілографи (б) та гістограми розподілу нанокристалів за висотою (в) у конденсатах PbTe:Sb(Bi) на підкладках із слюди та ситалу.

Видно, що для конденсатів PbTe:Bi/слюда одержані структури сформовані з нанорозмірних кристалів пірамідальної форми. Середні розміри кристалів при аналізі усіх зразків у нормальному до поверхні напрямку складають $h_c = (12-60)$ нм, а у латеральному $D_c = (28-68)$ нм. Зауважимо, що при парофазному рості, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться. При цьому фронт росту залишається плоским лише до досягнення деякої критичної товщини шару (приблизно в декілька моношарів (ML)). Після чого наступають умови, за яких відбувається поява хвилястого фронту а згодом з'являються навіть деякі виступи (у вигляді пірамід, що мають нанорозміри (рис.1 – а)). Вони забезпечують зменшення пружної енергії системи «конденсат-підкладка» і появляється можливість процесів самоорганізації. Зауважимо, що при парофазному осадженні можуть реалізуватися механізми зародження за Франком-ван-дер-Мерве (утворення суцільного шару конденсату), Странські-Крастанова (передбачає утворення на початкових етапах осадження так званого змочуючого

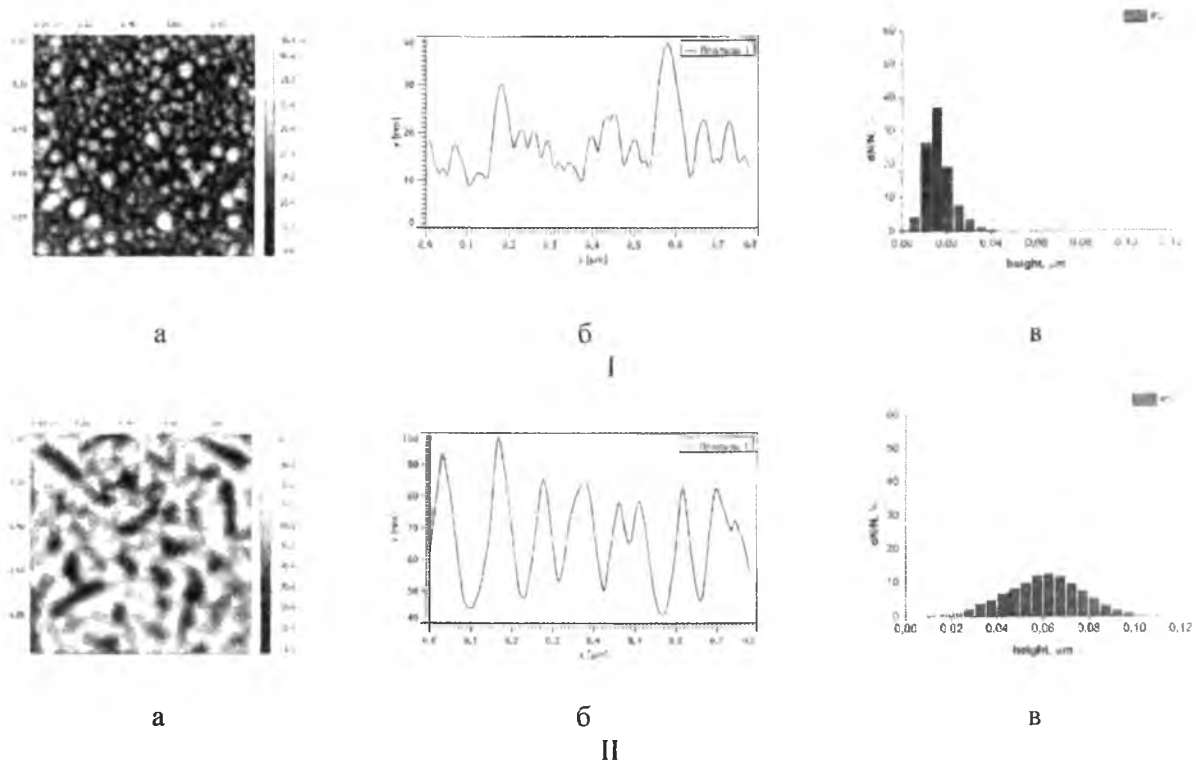


Рис. 1. 2D АСМ-зображення (а) і профілограми (б) поверхні та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах РbТе:Ві/(0001) шлюда, одержаних при часі осадження τ , с: 300 – I (зразок № 2), 1200 – II (зразок №5); Температура випарування $T_B = 970$ К, температура підкладки $T_{II} = 470$ К (табл. 1)

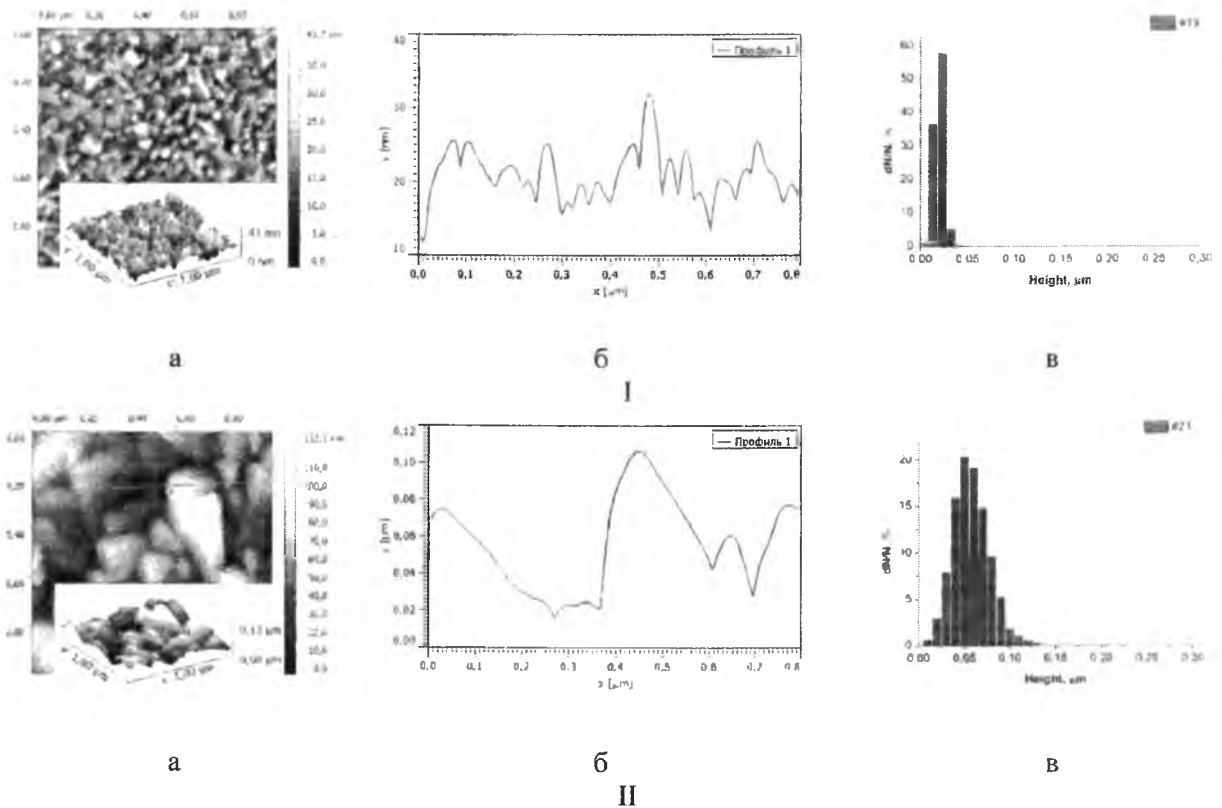


Рис. 2. 2D і 3D АСМ-зображення (а), профілограми поверхні (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах РbТе:Ві, отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження τ , с: 15(№19)-I, 120(№21)-II; $T_B = 970$ К, $T_{II} = 520$ К

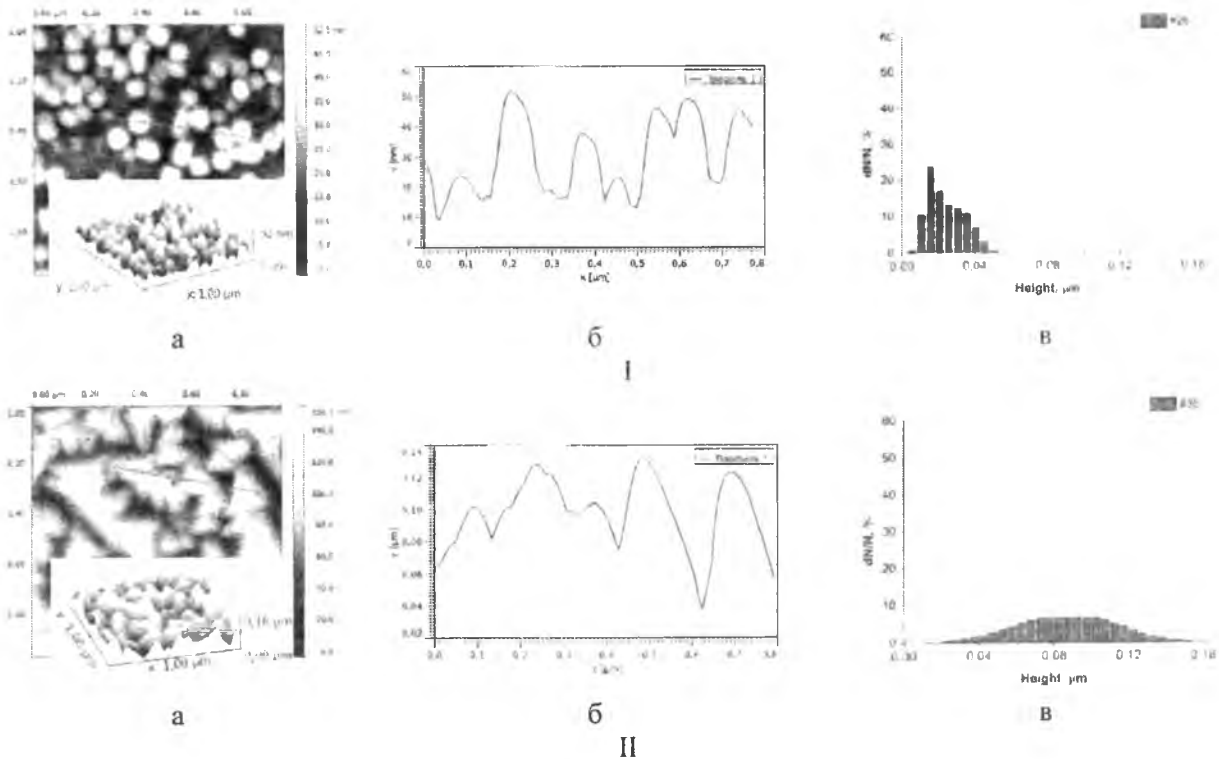


Рис. 3. 2D і 3D АСМ-зображення (а), профілограми поверхні (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах структур PbTe:Sb, отриманих на підкладках із сколів (0001) слюди при різному часі осадження т,с: 15 (№26)-I, 300 (№35)-II; $T_B = 970 \text{ K}$, $T_{II} = 470 \text{ K}$

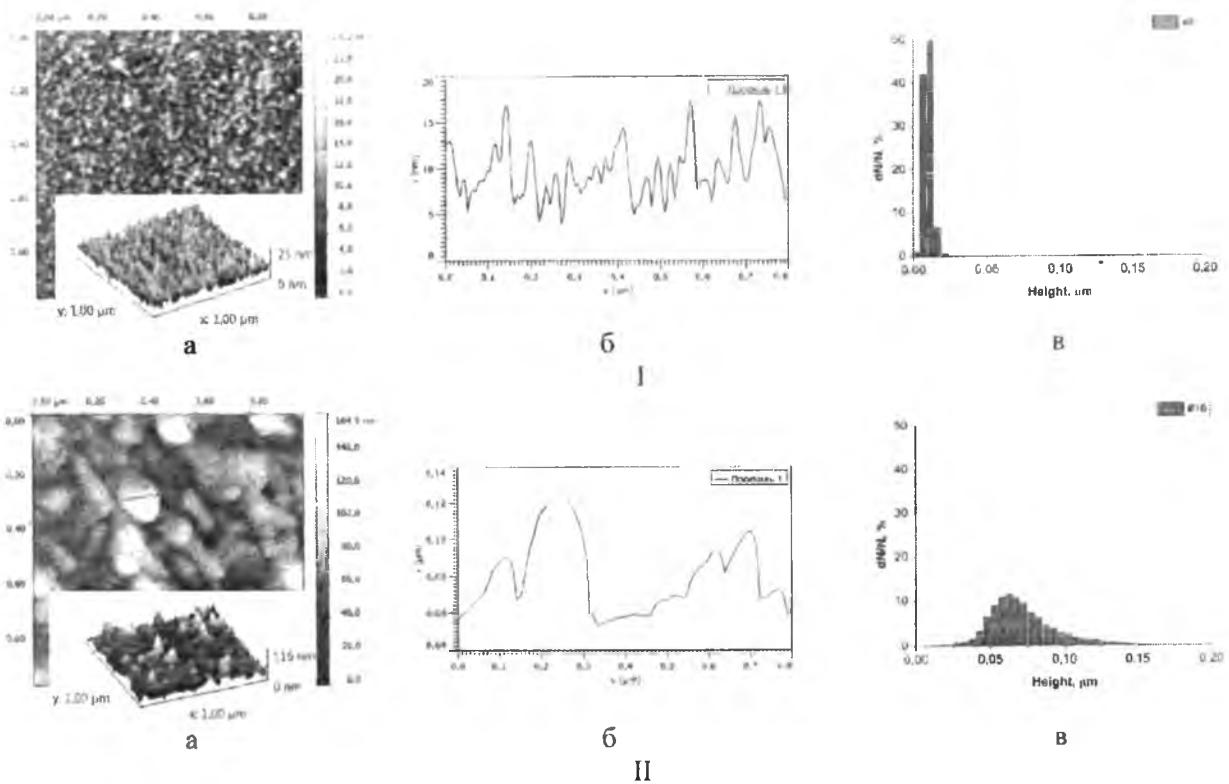


Рис. 4. 2D і 3D АСМ-зображення (а), профілограми поверхні (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із ситалу при різному часі осадження т,с: 15 (№8)-I, 210 (№16)-II; $T_B = 970 \text{ K}$, $T_{II} = 470 \text{ K}$

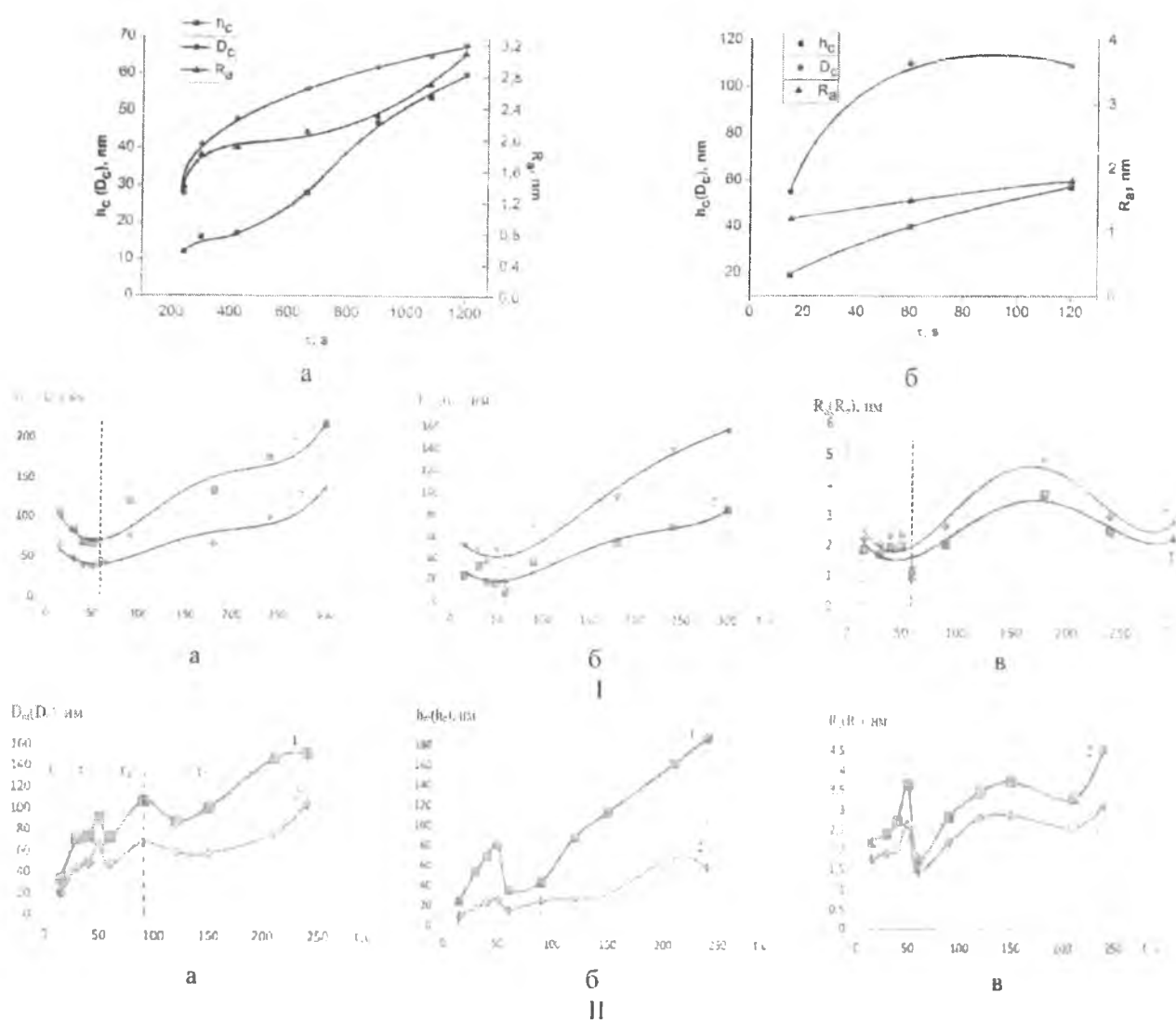


Рис.5. Залежності середніх висот (h_c), латеральних розмірів (D_c) та шорсткості (R_a) парофазних конденсатів PbTe:Vi/слюда (а), PbTe:Vi/ситал (б), PbTe:Sb/слюда (I), PbTe:Sb/ситал (II) від часу осадження τ , за температури випаровування $T_B = 970$ К, температури осадження $T_{II} = (470-520)$ К

шару із подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій) та Фольмера-Вебера (утворення зразу трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату) [9]. Аналізуючи АСМ-зображення (рис. 1) можна прийти до висновку, що переважаючим є механізм росту Фольмера-Вебера. Загальною характерною рисою формування наноструктур із збільшенням часу осадження τ (рис. 1) є зростання як нормальних до поверхні, так і латеральних розмірів окремих нанокристалітів (рис. 1). Середня шорсткість R_a поверхонь конденсату адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться у межах $R_a = (1,2-3,2)$ нм (рис. 5, а).

На рис. 2 представлено деякі АСМ-зображення наноструктур PbTe:Vi/ситал. При аналізі всіх зразків, за досліджуваної температури випаровування $T_B = 970$ К і осадження $T_{II} = 520$ К, спостерігається процес, який включає нуклеацію (зародження) нової фази у вигляді окремих стовпчастих пірамідальних наноутворень незначних розмірів висотою (10-40) нм і діаметром (20-50) нм (рис. 2 – I). 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. 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.2). Стосовно механізму росту, то у нашому випадку, за всіх умов осадження конденсатів PbTe:Vi на ситалі ми

спостерігаємо утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми, що вказує на домінування механізму Фольмера-Вебера.

Тепер розглянемо залежність структурних характеристик від часу осадження τ для парофазних конденсатів PbTe:Sb/слюда. Знову ж таки спостерігаємо, що час осадження динамічно впливає на характер формування як топології окремих наноутворень, так і самого рельєфу поверхні (рис. 3). У досліджуваному часовому проміжку чітко проявляється три інтервали, що відповідають часу до 15 с (τ_1); $\tau_2 = (15-60)$ с і $\tau_3 = (60-300)$ с. Якщо на початкових етапах осадження (τ_1) формуються окремі наноутворення стовпчастої форми висотою від ~ 24 нм до ~ 53 нм і латеральними розмірами (65-106) нм (рис. 3 - I), то при подальшому осадженні пари (τ_2) густина наночасток зростає, а їх розміри збільшуються. У третьому часовому інтервалі осадження (τ_3) має місце формування окремих огранених пірамідальних структур значних розмірів: висота до ~ 159 нм; латеральні розміри до ~ 220 нм (рис. 3 - II). Що стосується інших характеристик отриманих наноструктур, то середня шорсткість поверхні конденсату адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться в межах (1,0-3,70) нм із тенденцією її збільшення при зростанні величини наноструктур (рис. 5, I)

Що стосується структур PbTe:Sb/ситал (рис.4), то у досліджуваному часовому проміжку чітко проявляється чотири інтервали, що відповідають часу до 15 с (τ_1); $\tau_2 = (15-60)$ с, $\tau_3 = (60-90)$ с і $\tau_4 = (90-240)$ с (рис. 5, II). Якщо на початкових етапах осадження (τ_1) формуються однорідні наноутворення стовпчастої форми висотою (5-20) нм і латеральними розмірами (20-30) нм (рис. 5, II), то при подальшому осадженні пари (τ_2), поверхнева густина наночасток зменшується, а їх розміри зростають. У третьому часовому інтервалі осадження (τ_3) має місце формування однорідних окремих огранених тригональних структур значних розмірів: висота до ~ 45 нм; латеральні розміри до ~ 108 нм. Четвертий часовий інтервал τ_4 осадження пари є відповідальним за зростання знову окремих нанокристалітів до значних як латеральних розмірів ~ 140 нм, так і висот ~ 180 нм.

Таке поетапне часове формування наноструктур пов'язане із пошаровим їх ростом, яке супроводжується процесами нуклеації, агрегування та подальшому росту нанокристалітів. Середня шорсткість поверхні конденсату, адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться в межах (1,4-2,9) нм із тенденцією її збільшення при зростанні величини наноструктур (рис. 5,II).

Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур PbTe:Sb(Bi), отриманих на підкладках із слюди та ситалу за допомогою методу відкритого випарування у вакуумі за різних технологічних факторів.
2. Показано, що кінетика утворення самоорганізованих парофазних структур – складний процес, який включає стадії нуклеації, агрегування та коалесценцію наноструктур.
3. Встановлено, що парофазний ріст конденсатів PbTe:Sb(Bi) здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера з утворенням окремих наноструктур на початкових стадіях зародження).

Автор висловлює щирю вдячність проф. Фреїку Д.М за постановку задачі дослідження та обговорення результатів дослідження.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536) та НАН України (Державний реєстраційний номер 0116U006281).

1. Фреик Д.М. Физика и технология полупроводниковых пленок/ Д.М.Фреик, М.А.Галушак, Л.И.Межиловская – Львів: Вища школа, 1988. – 152 с.
2. Зимин. С. П. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография / С. П. Зимин, Е.С. Горлачев. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. – 232 с.
3. Бубнов Ю.З. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'е, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. – Л.: Энергия, 1975. – 161 с.
4. Springholz G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant / G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolis, G. Bauer.// Science. – 1998. – Vol. 282. – P. 734-737.
5. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer-Weber mode / S. Ferreira, B. Neves, a.o. // *J. Cryst. Growth*. – 2001. – Vol. 231, № 1–2. – P. 121–128.
6. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes / K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz, H. Zogg. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90, № 2. –P. 026104.

7. Водопьянов В. Н. Самоорганизация трехмерных нанобразований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию / В. Н. Водопьянов, А. П. Бахтинов, Е. И. Слынько, та ін. // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31, вып. 16. – С. 88-94.
8. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова – М.: Наука, 1975. – 195 с.
9. Волков С.В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали./ С.В. Волков, Є.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. – К.: «Наукова думка», 2008. – 672 с.

Биліна Іван Сергійович – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Рецензент

Рувінський М.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».