

І.С. Биліна

## Особливості процесів формування і росту у плівках на основі PbTe на слюді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [vanjabylina@gmail.com](mailto:vanjabylina@gmail.com)

Наведено результати комплексного дослідження парофазних конденсатів на основі PbTe, осаджених на підкладках із слюди методом відкритого випаровування у вакуумі. В результаті обробки та аналізу АСМ-зображень побудовано гістограми розподілу наноструктур на поверхні плівки за нормальними ( $h$ ) та латеральними ( $D$ ) розмірами. Визначено залежності середніх розмірів нанокристалів у нормальному ( $h_m$ ) та латеральному ( $D_m$ ) напрямках до поверхні підкладки від часу осадження  $t$ . Підтверджено кореневу залежність середніх розмірів від тривалості осадження. Проаналізовано характер зміни фактора форми об'єктів на поверхні від технологічних параметрів.

**Ключові слова:** плюмбум телурид, наноструктури, кінетика росту, парофазний конденсат, фактор форми.

*Стаття постуила до редакції xx.xx.2015 ; прийнята до друку xx.xx.2015.*

### Вступ

На даний момент зусилля багатьох науковців спрямовані на розробку нових матеріалів та пристроїв із застосуванням нанотехнологій [1, 2]. Останнє пред'являє вимоги до розвитку та вдосконалення методів дослідження наноструктур і наноб'єктів, які повинні дозволити отримувати достовірні кількісні їх характеристики. Атомно-силова мікроскопія (АСМ), електронна мікроскопія високої роздільної здатності відкривають нові можливості спостереження та аналізу стадій росту наноб'єктів різного рівня.

Тонкі плівки і низькорозмірні конденсати плюмбум халькогенідів – перспективні напівпровідникові структури для створення на їх основі активних елементів мікро- і наноелектроніки [3]. Плюмбум телурид і сполуки на його основі, зарекомендували себе ефективними промисловими матеріалами для застосування в термоелектриці [4, 5]. Зокрема PbTe – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К, що пояснюється значною величиною відношення його електропровідності до граткової теплопровідності [6, 7].

Робочі характеристики цих приладових структур визначаються морфологічними особливостями та топологією конденсатів [2, 8]. Легування PbTe гетеровалентними домішками п'ятої групи (Sb, Bi) зумовлює модифікацію електронної і фононної

підсистем кристала, що веде до покращення термоелектричних властивостей [9]. Те саме стосується і твердих розчинів на основі PbTe і телуридів елементів V групи Періодичної системи.

Важливим етапом у розвитку технології отримання наноструктур із заданими властивостями є вивчення особливостей механізмів зародкоутворення та кінетики росту. Даній тематиці присвячена досить велика кількість робіт, от деякі з них (10-15). Незважаючи на значний прогрес у технології отримання цих матеріалів та їх успішне застосування залишається чимало невирішених питань, які стосуються їх структурних характеристик. Ці проблеми зумовлені складністю процесів випаровування і перенесення речовини у паровій фазі, конденсації пари на підкладку тощо. Тому важливим є вивчення особливостей формування зокрема і у тонких плівках на основі PbTe. То ж в роботі представляються результати дослідження процесу формування наноструктур на поверхні парофазних конденсатів на основі PbTe, що є продовженням попередніх досліджень [16, 17].

### I. Методика експерименту

Плівки та наноструктури на основі PbTe отримували за допомогою методу відкритого випаровування у вакуумі на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди- мусковіту. Зокрема отримували

Таблиця

Технологічні фактори отримання та структурні характеристики тонкоплівкових конденсатів на основі PbTe, осаджених на підкладки із (0001) слюди-мусковіту.

Технологічні параметри				Структурні характеристики		
Матеріал	Сталі параметри	Значення змінного параметра $\tau$ , с	№ зразків	$h_m$ , нм	$D_m$ , нм	k
PbTe:Bi	$T_V=970$ К, $T_S=470$ К	240	1	7	31	$0,23\pm 0,002$
		300	2	12	37	$0,32\pm 0,003$
		480	3	10	43	$0,24\pm 0,003$
		900	4	24	51	$0,47\pm 0,005$
		1200	5	40	63	$0,61\pm 0,010$
PbTe:Sb	$T_V=970$ К, $T_S=470$ К	15	26	8	27	$0,27\pm 0,007$
		30	27	12	38	$0,32\pm 0,003$
		40	28	10	34	$0,29\pm 0,002$
		50	29	7	31	$0,23\pm 0,002$
		60	30	4	24	$0,20\pm 0,001$
		90	31	21	54	$0,31\pm 0,006$
		120	32	23	47	$0,49\pm 0,006$
		180	33	36	64	$0,56\pm 0,008$
		240	34	50	83	$0,59\pm 0,013$
PbTe– Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$T_V=970$ К, $T_S=470$ К	15	12	4	20	$0,18\pm 0,001$
		30	11	8	32	$0,26\pm 0,002$
		60	10	15	43	$0,35\pm 0,004$
		75	9	18	46	$0,40\pm 0,004$

наступні матеріали: PbTe:Bi (1 ат.% Bi), PbTe:Sb (0,25 ат.% Bi), PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (3 мол.% Bi). Температура випаровування наважки в процесі осадження становила  $T_V = 970$  К, а температура підкладки  $T_S = 470$  К. Тривалість осадження змінювали в межах  $\tau = (240-1200)$  с для PbTe:Bi,  $\tau = (15-300)$  с для PbTe:Sb та  $\tau = (15-75)$  с для PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> відповідно.

Морфологічні особливості поверхні зразків досліджували за допомогою методу атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 у режимі періодичного контакту. Квадратне поле зображення поверхні конденсату розміром 1 мкм<sup>2</sup> представлено масивом 512<sup>2</sup> точок. Отримані АСМ-зображення проаналізовано у середовищі програми Gwyddion, де за допомогою методу водорозділу визначено розміри окремих об'єктів у нормальному  $h$  та латеральному  $D$  відносно поверхні підкладки напрямках. Використовуючи програму OriginPro 8.5.1, побудовано залежності середніх значень  $h_m$  і  $D_m$  та фактора форми  $k = h/D$  від технологічних факторів.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

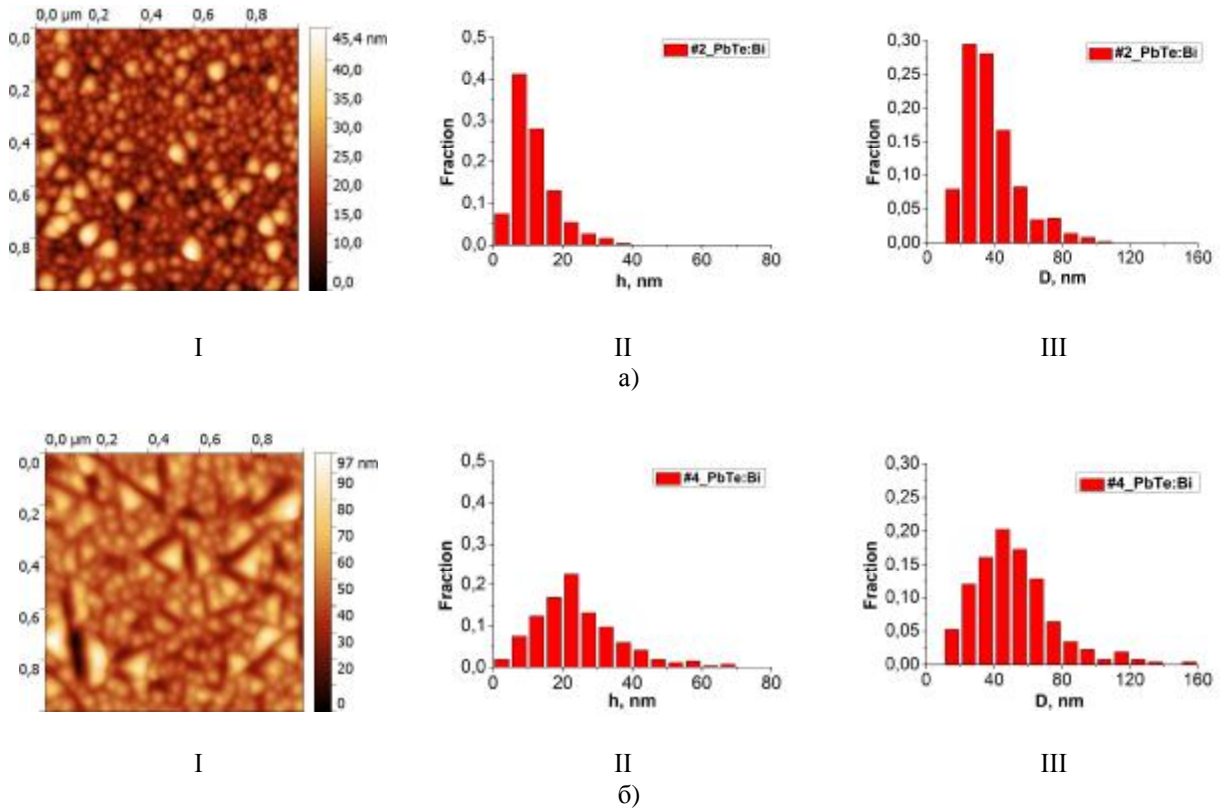
**Топологія поверхні конденсатів.** Процес формування тонкої плівки має досить складний характер при якому мають місце наступні етапи структуроутворення: адсорбція, десорбція, виникнення критичних зародків, ріст і коалесценція двовимірних острівців [18]. Розрізняють три механізми зародження тонких плівок. Перший,

зародковий механізм росту Волмера-Вебера, реалізується на атомно-гладких щільно упакованих гранях ідеального кристала. Такими гранями являються грані із малими індексами Міллера. Ріст плівок в цьому випадку відбувається через початкове формування двовимірних чи тривимірних зародків, які в подальшому розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки. Другий, пошаровий механізм зародження (механізм Франка-ван-дер-Мерве), реалізується при наявності на поверхні підкладки нерівностей, джерелом яких є природна шорсткість граней з великими індексами Міллера. При даному механізмі відсутня необхідність в утворенні зародків. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочувального шару з подальшим ростом тривимірних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [2].

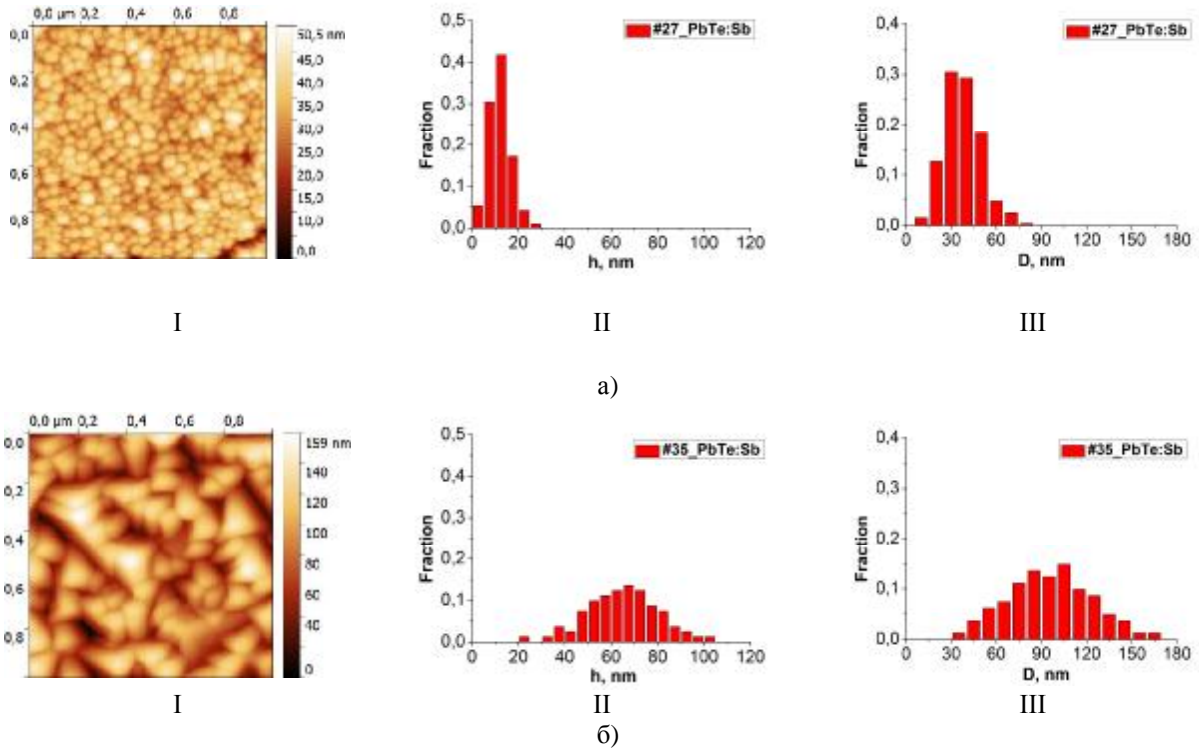
Для випадку росту тривимірних наноструктур, важливим є їх розподіл за розмірами як у латеральному, так і у нормальному напрямках по відношенню до поверхні підкладки, на якій осаджується конденсат, а також їх поверхнева щільність та однорідність. Згадані параметри утворень можна задавати родом підкладки, кількістю осадженого на поверхню матеріалу та швидкістю його осадження. У зв'язку із цим визначення механізмів зародження і росту наноструктур, а також залежності розподілу їх за розмірами від умов осадження є важливою задачею як теорії, так і практики.

Так у таблиці наведено технологічні параметри отримання тонких плівок, а також структурні характеристики поверхневих об'єктів після обробки

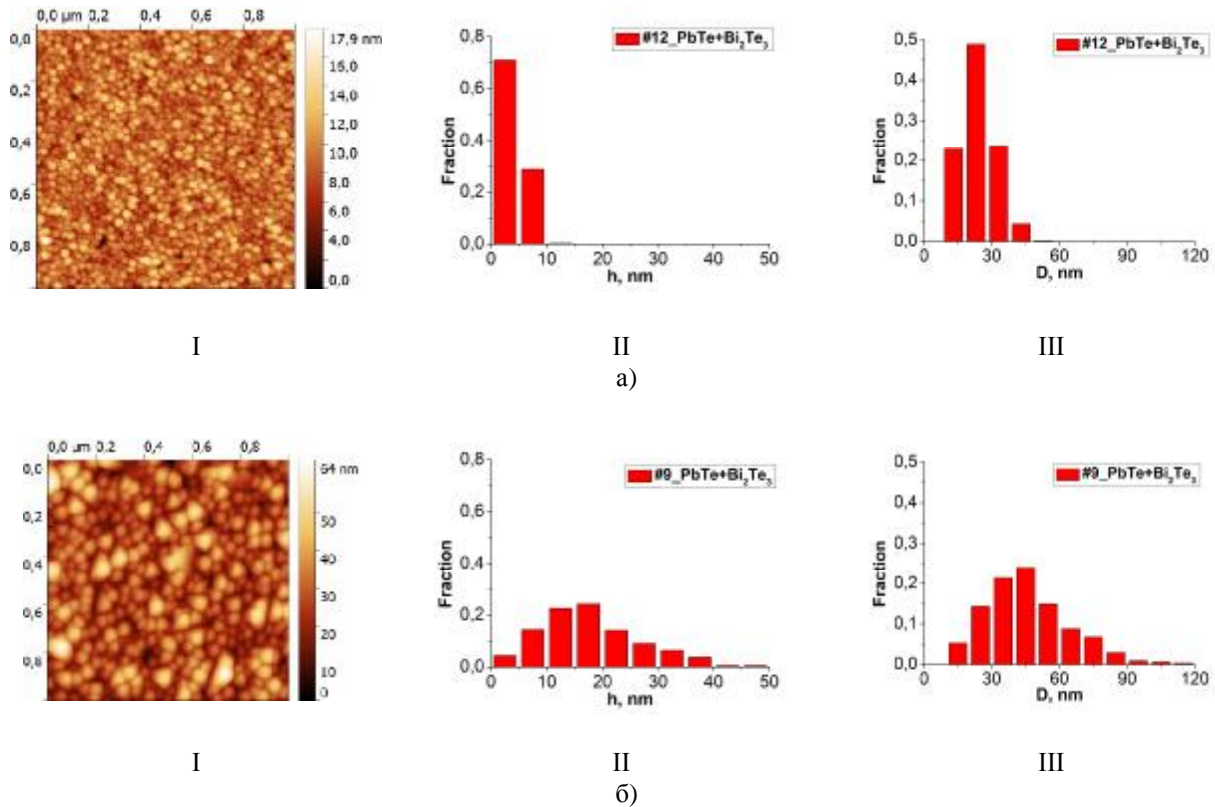
Особливості процесів формування і росту у плівках на основі РbTe на слюді



**Рис. 1.** 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів РbTe:Ві, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження  $\tau$ , с: 300 (№2)-а, 900 (№4)-б (таблиця).



**Рис. 2.** 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів РbTe:Сb, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження  $\tau$ , с: 30 (№27)-а, 300 (№35)-б (таблиця).



**Рис. 3.** 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалів парофазних конденсатів PbTe–3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження  $\tau$ , с: 15 (№12)-а, 75 (№9)-б (таблиця).

АСМ-зображення. На рис.1 представлено 2D АСМ-зображення (I) і гістограми розподілу нормальних (II) та латеральних (III) розмірів поверхневих об'єктів конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із слюди при різному часі осадження. Гістограми розподілу висот побудовано із кроком 5 нм, а діаметрів – 10 нм. Як бачимо при  $\tau = 300$  с максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 5-10 нм (рис.1, II-а)), а латеральних розмірів – 20-40 нм (рис.1, III-а)). При збільшенні тривалості осадження максимумами розподілу наноструктур за розмірами на поверхні конденсату зміщуються в область більших значень (рис.1, II - б), III - б)).

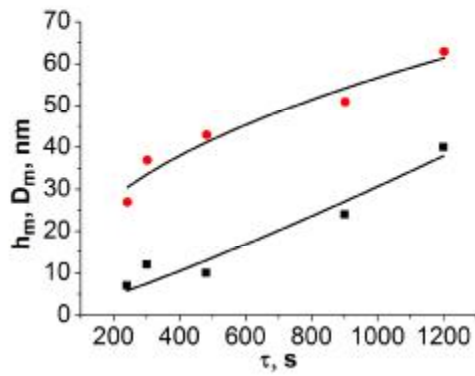
Аналогічні тенденції зміни розмірів наноструктур на поверхні плівок від тривалості осадження мають також конденсати PbTe:Sb (рис.2) та PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис.3), які також отримані на підкладках із слюди. Так, при тривалості осадження  $\tau = 30$  с для матеріалу PbTe:Sb, максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 10-15 нм (рис.2, II-а)), а латеральних розмірів – 20-30 нм (рис.2, III-а)). Збільшення часу осадження до  $\tau = 300$  с призводить до того, що розподіли за висотами і діаметрами робляться більш широкими, а максимум припадає на значення  $h=60-75$  нм (рис.2, II-б)) і  $D = 80-110$  нм (рис.2, III-б)) відповідно.

Оскільки дані розподіли за розмірами не є симетричними, то середні значення розмірів об'єктів на поверхні будуть відрізнятися від їхнього найбільш ймовірного значення (максимум розподілу). Тому цілком доцільно розглянути також середні розміри

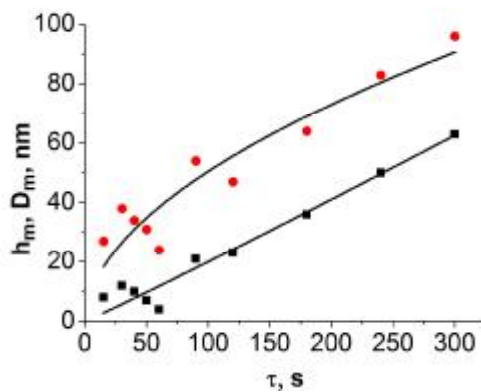
наноструктур на поверхні плівок (таблиця), а точніше залежність цих середніх розмірів від тривалості осадження для вищезгаданих матеріалів.

**Кінетика росту нанокристалів.** Отримання тонкопліткових структур з потрібними властивостями можна реалізувати за допомогою їх контрольованого вирощування, керуючи процесами росту. Опис реальної кінетики формування зародків нової фази і подальше заповнення ними осаджуваної поверхні – одна із основних задач теорії поверхневих фазових переходів першого роду [13]. Важливим моментом будь-якої теорії є нелінійний зворотній зв'язок між перенасиченням і функцією розподілу острівців нової фази за розмірами, адже кластери, що ростуть, поглинають інші адатоми, тим самим зменшуючи перенасичення, від якого залежить швидкість їх формування і росту [19]. В роботі [11] досліджується кінетична модель росту тонкої плівки на твердій підкладці за умови двовимірного утворення зародків. В умовах великих перенасичень газоподібної фази отримані розв'язки для функції розподілу острівців за розмірами на початковому етапі росту, ступеня заповнення підкладки на етапі коалесценції, швидкості вертикального росту плівки та шорсткості її поверхні. Дані розв'язки виражають структурні характеристики плівки через фізичні константи системи та параметри росту, зокрема, температуру випарування і підкладки, а також тривалості осадження. В роботі [11] отримано результат, згідно якого має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно  $(\tau-\tau^*)^{1/2}$ , де  $\tau^*$  – час затримки нуклеації острівців.

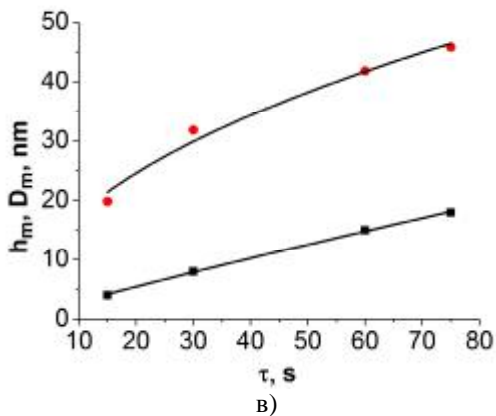




а)



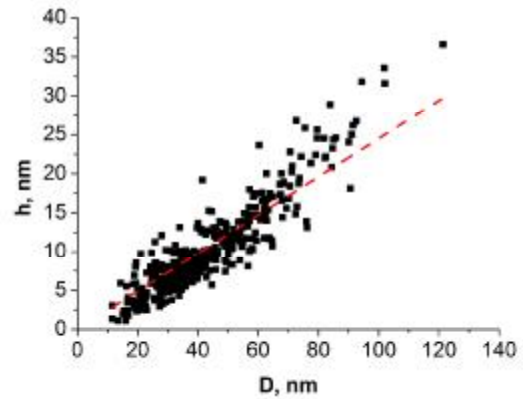
б)



в)

**Рис.4.** Залежності середніх нормальних (квадрати) та латеральних (круги) розмірів нанокристалітів у парофазних конденсатах PbTe:Bi (а), PbTe:Sb (б) та PbTe–3%B<sub>i2</sub>Te<sub>3</sub> (в), отриманих на підкладках зі слюди від часу осадження  $\tau$  (таблиця).

У результаті апроксимації залежності середніх латеральних розмірів від часу осадження степеневую функцією  $D_m = a(\tau - \tau^*)^b$ , із врахуванням  $\tau^*=0$  для зразків PbTe:Bi отримали значення  $b = 0,43 \pm 0,06$  (рис.4 – а, круги). Здійснюючи апроксимацію залежності середніх латеральних розмірів від часу осадження для парофазних конденсатів PbTe:Sb отримано значення  $b = 0,53 \pm 0,07$  (рис.4 – б, круги). І для матеріалу PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> отримано величину  $b = 0,48 \pm 0,05$  (рис.4 – в, круги). Як бачимо, для всіх трьох видів матеріалу апроксимація залежності



**Рис. 5.** Розкид нормального і латерального розмірів кристалітів у парофазному конденсаті PbTe:Bi\_слюда (зразок №3, табл.), отриманого на підкладці із слюди.

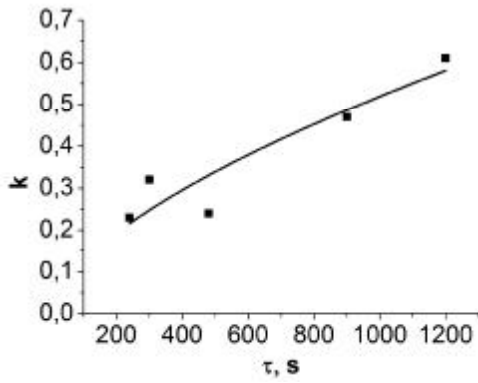
латеральних розмірів  $D_m$  від часу осадження при заданих інших технологічних параметрах (таблиця) дає результат  $b \approx 1/2$ . Отже, ріст середніх діаметрів  $D_m$  наноструктур на слюді для PbTe:Bi, PbTe:Sb та PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> пропорційний  $(\tau - \tau^*)^{1/2}$ , що узгоджується з теоретичною залежністю [11].

Проводячи апроксимацію залежності середніх нормальних  $h_m$  розмірів від тривалості осадження для парофазних конденсатів PbTe:Bi отримано значення  $b = 1,17 \pm 0,22$  (рис.4 – а, квадрати). Для матеріалу PbTe:Sb отримано значення  $b = 1,04 \pm 0,10$  (рис.4 – б, квадрати), а для висот об'єктів на поверхні плівок PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> отримано величину  $b = 0,91 \pm 0,03$  (рис.4 – в, квадрати). Отже для даних матеріалів залежність середніх нормальних розмірів  $h_m$  поверхневих об'єктів від тривалості осадження не має кореневого характеру, а є практично лінійною.

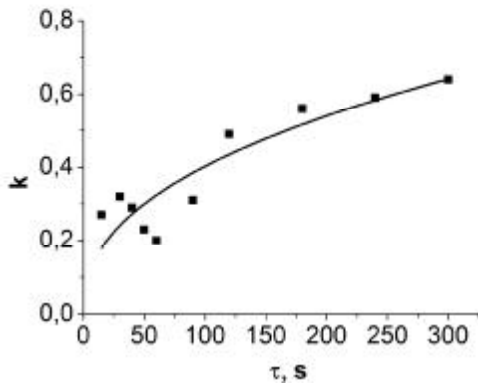
При цьому слід відмітити, що для матеріалу PbTe:Sb було отримано більше експериментальних точок, і аналізуючи їх залежність від тривалості осадження, можна припустити, що в нашому випадку плівка росте згідно механізму Вольмера-Вебера. Такі висновки слідують із того, що до тривалості осадження 60 с (рис.4 – б), залежність середніх розмірів об'єктів на поверхні плівки має спадний характер. Це пов'язано із тим, що спочатку на підкладці утворилися тривимірні зародки (острівці), які в подальшому почали розростатися, і в певний момент відбувся процес поступового злиття. Свіжі адатоми, які осідали на підкладку, почали активніше заповнювати порожнини між острівцями, тим самим збільшуючи товщину плівки, але зменшуючи середні розміри структур на поверхні. В момент часу  $\tau = 60$  с практично завершилося формування суцільного шару плівки, і після цього при подальшому збільшенні тривалості осадження ми знову спостерігаємо поступове збільшення середніх розмірів поверхневих об'єктів (рис.4. – б).

При великих часах осадження (рис.1-3, б, Г) маємо можливість спостерігати на поверхні плівки утворення структур пірамідальної форми із чітко виокремленими гранями.

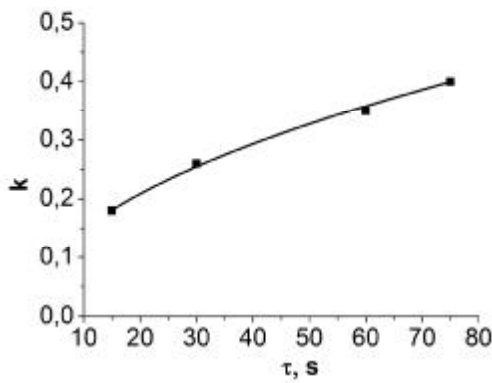
**Фактор форми.** Для детальнішого аналізу зміни форми наноструктур на поверхні конденсатів в



а)



б)



в)

**Рис. 6.** Залежність фактора форми нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe:Bi (а), PbTe:Sb (б) та PbTe-3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (в), отриманих на підкладках зі слюди від часу осадження – залежності від часу осадження скористаємося фактором форми. Побудовано точки на площині у координатах латеральний, нормальний розмір кристаліта. Так, на рис. 5 наведено (характерний для всіх зразків) двовимірний розкид нормальних і латеральних розмірів кристалітів парофазного конденсату PbTe:Bi (зразок №3, таблиця). Спостерігаємо кореляцію нормального і латерального розмірів. Отримані точки апроксимовані прямою, кутовий коефіцієнт k якої визначає середню величину фактора форми і становить  $k=0,24\pm 0,003$ , тобто в середньому

відношення нормального до латерального розміру об'єктів на поверхні  $h/D$  складає 0,24. Аналогічні розподіли побудовано і для всіх інших зразків, на основі чого представлено залежності фактора форми від тривалості осадження для матеріалу PbTe:Bi (рис.6 – а), PbTe:Sb (рис.6 – б) та PbTe-3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис.6 – в).

Аналізуючи рис.6 бачимо, що при збільшенні тривалості осадження має місце збільшення фактора форми для поверхневих об'єктів на поверхні всіх трьох видів матеріалу. Такі зміни фактора форми означають, що на початкових етапах осадження перевагу має латеральний ріст об'єктів, а при подальшій конденсації перевага переходить до нормального росту. Таку тенденцію можна пояснити наступним чином.

Так, згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [20], Ліфшица і Сльозова [21], Вагнера (ЛСВ) [22], Венгреневича [15] стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний процес росту наноструктур і процес, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні (вагнерівський). Обидва процеси можуть реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного – порівняні між собою.

Тож бачимо, що на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, і острівці інтенсивніше розростаються в латеральному напрямку, зливаючись при цьому один з одним, тим самим ще більше збільшуючи середні латеральні значення. У подальшому, коли в латеральному напрямку плівка розвинулася вже достатньо, відбувається перехід до інтенсивнішого нормального росту, і в даному випадку вже має перевагу вагнерівський процес росту.

## Висновки

1. Наведено дослідження особливостей структуроутворення у парофазних конденсатах на основі PbTe, вирощених на підкладках із слюди.
2. Виявлено, що гістограми розподілу за розмірами мають асиметричну форму а збільшення тривалості осадження веде до зміщення максимуму розподілу в сторону більших значень.
3. Встановлено що найбільш-ймовірним механізмом росту є механізм росту Вольмера-Вебера.
4. Підтверджено, що значення середніх латеральних розмірів  $D_m$  наноструктур в типовому для молекулярно-променевої епітаксії режимі повної конденсації, переважну частину часу ростуть пропорційно  $(\tau - \tau^*)^{1/2}$ .
5. Встановлено, що при збільшенні тривалості осадження має місце збільшення фактора

форми наноструктур для всіх зразків на основі PbTe.

6. Показано, що на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, а при більшій тривалості осадження відбувається перехід до вагнерівського процесу росту.

*Дане дослідження частково фінансується Відділом Громадської Дипломатії НАТО у рамках програми "Наука заради миру" (NATO.NUKR.SFPP984536)*

- [1] N. Kobayasi. Vvedenie v nanotekhnologiyu. (Per. s yaponosk.- 2-e izd.-M.:BINOM. Laboratoriya znaniy, 2008).
- [2] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, Nanostrukturirovaniye halkogenidy svintsya (YarGU, Yaroslavl, 2011).
- [3] D.M. Freik, M.A. Galuschak, L.I. Mezhilovskaya, Fizika i tekhnologiya poluprovodnikovyyih plenok (Vischa shkola, Lviv, 1988).
- [4] L.P. Bulat, E.K. Iordanishvili, A.A. Pustovalov, M.I. Fedorov. Termoelektrichestvo. №4, 7 (2009).
- [5] Z.M. Dashevskiy. Termoelektrichestvo v halkogenidah svintsya. Pod red. D.Hohlva (Gordon & Brich, 2002).
- [6] V.M. Shperun, D.M. Freyik, R.I. Zapukhlyak, Termoelektryka telurydu svyntsyu ta yoho analogiv (Play, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [7] G.P. Agrawal, N.K. Dutta. Semiconductor Lasers. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1993).
- [8] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer, Science, 282, 734 (1998).
- [9] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova. Poluprovodnikovyye materialy na osnove soedineniy  $A^4B^6$  (Nauka, Moskva, 1975).
- [10] M. Folmer. Kinetika obrazovaniya novoy fazi (Per. s nem./ Pod red. Gorbunovoy K.M. i Chernova A.A., Moskva, Nauka, 1986).
- [11] V.G. Dubrovskiy, G.E. Tsyirlin, FTP 39(11), 1312 (2005).
- [12] M.A. Kazanskiy, M.V. Nazarenko, V.G. Dubrovskiy, Pisma v ZhTF, 37(6), 78 (2011).
- [13] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, UFN. 168(10), 1083 (1998).
- [14] O.V. Koropov, Zh. nano-ta elektron. Fiz., 4(3), 03013-1 (2012).
- [15] R.D. Venhorenovych, B.V. Ivans'kyy, A.V. Moskalyuk. FKhTT. 10(1), 19 (2009).
- [16] D.M. Freyik, I.S. Bylina, L.Y. Mezhylovs'ka, R.V. Umantsiv, V.V. Mykhaylyuk, FIP, 12(4), 522 (2014).
- [17] Ya.P. Saliy, D.M. Freyik, I.S. Bylina, M.O. Halushchak, Zh. nano-ta elektron. Fiz., 7(2), 02020-1 (2015).
- [18] S.V. Volkov, Ye.P. Koval'chuk, V.M. Ohenko, O.V. Reshetnyak. Nanokhimiya, nanosystemy, nanomaterialy. (Kyiv: Naukova dumka, 2008).
- [19] A. V. Osipov, Thin Solid Films, 227(2), 111 (1993).
- [20] W. Ostwald, Js. Physics Chemistry 34, 495 (1900).
- [21] I.M. Lifshits, V.V. Slyozov, ZhETF 35(2), 479 (1958).
- [22] C. Wagner. Zs.Electrochem. B.65, M.7/8, 581 (1961).

I.S. Bylina

## Features of the Formation and Growth Films Based of PbTe on Mica

*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
e-mail: [vanyabylina@gmail.com](mailto:vanyabylina@gmail.com)*

The results of comprehensive research vapor-phase condensate on based of PbTe, deposited on mica substrates method of the open evaporation in a vacuum. The analysis of AFM-images constructed histogram distribution of nanostructures on the surface of the film at normal (h) and lateral (D) size. The dependence of the average sizes of nanocrystals in normal ( $h_m$ ) and lateral ( $D_m$ ) to the substrate surface direction of deposition time  $\tau$ . Confirmed root dependence medium size of the duration deposition. The analysed feature changes of the form factor of objects on the surface from technological parameters.

**Keywords:** Lead telluride, nanostructures, growth kinetics, vapor-phase condensation, form factor.