

В.В. Бачук

Процеси оствальдівського дозрівання і гаусіани у розподілі висот наноструктур PbTe/(0001) слюда

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

На основі АСМ-досліджень наноструктур PbTe, осаджених парофазними методами за різних технологічних факторів на сколи (0001) слюди-мусковіт отримано гістограми їх розподілу за висотою, які апроксимовано функціями Гаусса. У рамках моделі оствальдівського дозрівання визначено механізми їх росту. Показано, що для досліджуваних технологічних факторів домінує електронний механізм, пов'язаний із утворенням хімічних зв'язків.

Ключові слова: наноструктури, телурид свинцю, оствальдівське дозрівання, розподіл Гаусса.

Стаття поступила до редакції 01.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Спонтанне формування пірамідальних острівців, яке не потребує додаткової обробки поверхні, в даний час є основним технологічним методом отримання напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками [1]. Для формування когерентних тривимірних наноутворень необхідно, щоб параметр розузгодження ґраток ϵ_0 у системі «конденсат-підкладка» був значним. Так, зокрема, для реалізації механізму Странські-Крастанова достатньо виконання умови $\epsilon_0 > 2\%$. Типовими представниками таких систем є InAs/GaAs ($\epsilon_0 = 7\%$) і Ge/Si ($\epsilon_0 = 4\%$). При цьому пружно-напружений змочуючий шар, який формується на початкових етапах осадження, відіграє роль метастабільної фази, а утворені острівці є зародками нової фази. У кінетичній теорії цей процес відносять до фазового переходу першого роду. При достатньо великому значенні параметра розузгодження, наприклад для системи InAs/Si ($\epsilon_0 = 10,6\%$), може відбуватися зростання за механізмом Фолмера-Вебера при якому тривимірні наноструктури утворюються безпосередньо на поверхні підкладки [2,3]. У слабо розузгоджених системах, наприклад AlGaAs/GaAs ($\epsilon_0 < 2\%$), утворення когерентних наноутворень не спостерігається, а має місце формування двовимірного конденсату за механізмом Франка-ван дер Мерве, який за певних умов може переходити до механізму Фолмера-Вебера.

Для випадку росту тривимірних наноструктур, важливим є їх розподіл за розмірами як у латеральному, так і у нормальному напрямках по відношенню до підкладки на якій осаджується

конденсат, а також поверхнева їх щільність та однорідність. Відзначені параметри наноутворень задаються родом підкладки, кількістю осадженого на поверхню матеріалу, швидкістю його осадження. У зв'язку із цим визначення механізмів зародження і росту наноструктур, а також функції їх розподілу за розмірами від умов осадження є важливою задачею як теорії, так і практики.

Метою роботи є подальший аналіз процесів формування наноструктур телуриду свинцю, отриманих парофазними методами на підкладці (0001) слюда-мусковіт марки СТА, які частково вже були представлені раніше [4,5].

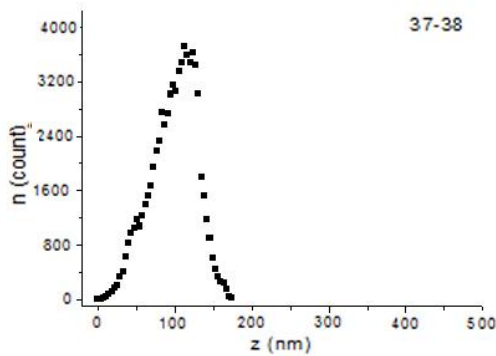
I. Методика експерименту

Наноструктури PbTe отримували осадженням газодинамічного потоку пари на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Технологічні умови і деякі характеристики плівок наведено у таблиці 1. Зауважимо, що проведено експерименти для різних температур росту конденсату $T_{\text{п}} = (353-633)$ К та його товщин $(0,1-10)$ мкм. Температура стінок камери складала

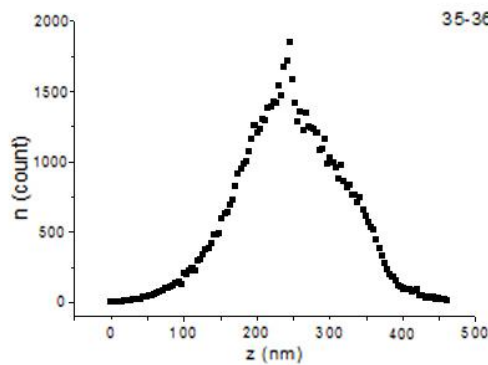
$T_{\text{с}} = 660$ К, а випаровування наважки $T_{\text{в}} = 820$ К. Наноструктури досліджувалися на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія).

II. Гаусіани розподілу наноструктур за висотою

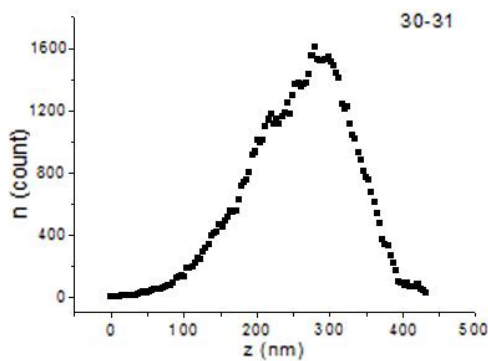
Гістограми розподілу висот наноструктур РbTe, отриманих за даними АСМ-досліджень при різних часах та температурах осадження наведено на рис.1 і рис.2 відповідно. При збільшенні часу осадження зростає ймовірність формування великих за розмірами наноострівців. Так, зокрема, при збільшенні часу осадження від 3 хв. до 10 хв. висота наноструктур зростає від 178 нм до 436 нм (табл.1; рис.1). Аналогічні зміни у висотах наноутворень



а

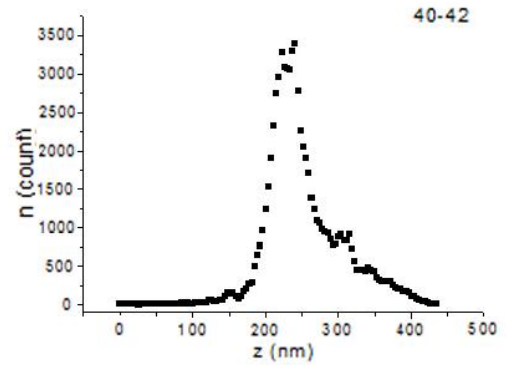


б

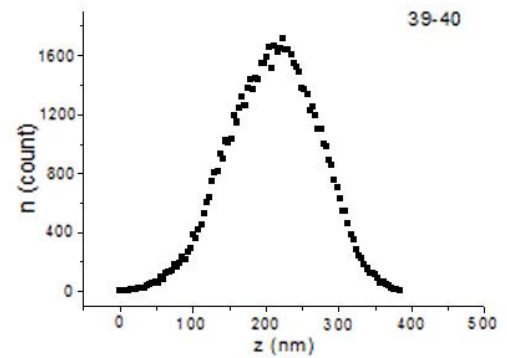


в

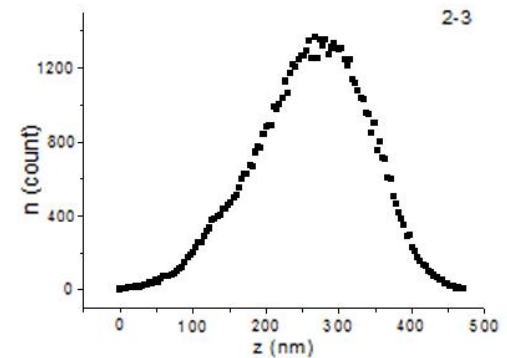
Рис. 1. Гістограми розподілу наночастинок РbTe/(0001) слюда від часу осадження t , хв.: 3(а); 5(б); 10(в). Температура підкладок $T_{п}=(426-433)K$. Температура випаровування $T_{в}=820 K$.



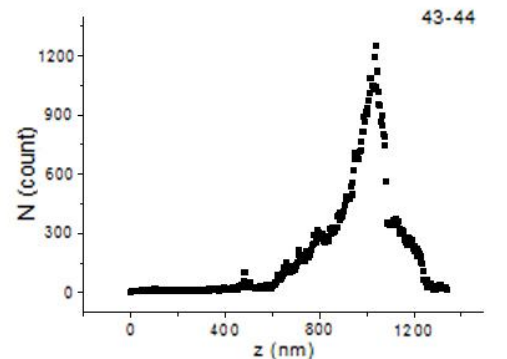
а



б



в



г

Рис. 2. Гістограми розподілу наночастинок РbTe/(0001) слюда від температури підкладок $T_{п}, K$: 353(а); 383(б); 408(в); 633(г). Час осадження 10 хв, температура випаровування $T_{в}=820 K$.

характерні при підвищенні температури осадження: від 438 нм при $T_p=353$ К до 1348 нм при $T_p=633$ К відповідно (табл. 1; рис.2).

Так як гістограми розподілу наночастинок за висотою є асиметричними (рис. 1), то їх можна реконструювати суперпозицією функцій Гаусса. У нашому випадку ми вибрали їх три (рис. 3):

$$y = A_1 \exp^{-0.5\left(\frac{x-x_1}{w_1}\right)^2} + A_2 \exp^{-0.5\left(\frac{x-x_2}{w_2}\right)^2} + A_3 \exp^{-0.5\left(\frac{x-x_3}{w_3}\right)^2}, \quad (1)$$

де x_i – положення максимумів за розмірами; w_i – півширини і A_i – амплітуди розподілів (табл. 2). Оцінка за гаусіанами найбільш ймовірних висот нанокристалів РbТе від технологічних факторів осадження представлена на таблиці 2.

III. Процеси оствальдівського дозрівання

Згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [6], Венгреневича [7], Ліфшица, Сльозова та Вагнера [ЛСВ] [8,9] стосовно дискретних систем з квантовими точками, які отримують у процесі самоорганізації розрізняють дифузійний механізм росту кластерів і механізм, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні кластерів – так званий вагнерівський [9]. Підходи, що використовують теорію ЛСВ дають можливість розрахувати не тільки як змінюється з часом середній розмір кластерів, але й часову залежність їх кількості в одиниці об'єму, функцію розподілу за розмірами (висота та діаметр), тощо. При дифузійному механізмі ріст кластерів визначається коефіцієнтом об'ємної дифузії. Згідно Вагнера [9] це можливо за умови певної швидкості утворення хімічного зв'язку, необхідного для формування структури речовини кластера. Останній характеризується кінетичним коефіцієнтом. Справа в тому, що утворення хімічних зв'язків є електронним процесом, а класична дифузія – атомним активаційним з іншим часовим масштабом. Ці два процеси можуть конкурувати, тобто реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного порівняльні між собою. Згідно [7], для визначення функції розподілу частинок за розмірами $f(r, t)$ необхідно знати

швидкість росту частинок $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$, які пов'язані між собою рівнянням неперервності:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(f(r, t)\dot{r}) = 0 \quad (2)$$

Швидкість росту визначається із умови:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = jv_m, \quad (3)$$

де j – сума дифузійного j_o і вагнерівського j_v потоків ($j = j_o + j_v$).

Маючи це на увазі отримуємо вираз для

швидкості росту:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\sigma C_\infty v_m^2 D_v}{kT} \frac{1}{r^2} \left(\frac{1-x}{x} \frac{r}{r_g} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (4)$$

де

$$x = \frac{j_v}{j}, \quad 1-x = \frac{j_o}{j}, \quad \frac{j_v}{j_o} = \frac{x}{1-x}, \quad (5)$$

r_k – критичний радіус, який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом частинок, $r_k = \langle r \rangle$, x – частка j_v , а $(1-x) = j_o$ у загальному потоці j .

Рівняння (4) відповідає швидкості росту кластерів в умовах матричної дифузії, з внеском $(1-x)$ тієї частки потоку, який контролюється кінетичним коефіцієнтом β . Швидкість росту кластерів в умовах контрольованих кінетичним коефіцієнтом β , з внеском x матричної дифузії має вигляд:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{C_\infty \sigma v_m^2 \beta}{kT} \frac{1}{r} \left(\frac{x}{1-x} \frac{r}{r_g} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_k} - 1 \right). \quad (6)$$

У рівняннях для швидкості росту (5) або (6), які є комбінацією вагнерівського і звичайного дифузійного механізмів укрупнення кластерів, припускається, що ні жодним із доданків у загальному потоці j нехтувати не можна. Це значить, що потоки j_v та j_o повинні бути порівняльні між собою.

За умови, що швидкість росту на одиницю довжини радіуса кластера досягає максимуму, похідна рівна нулю:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{\dot{r}}{r} \right)_{r=r_g} = 0, \quad (7)$$

$$\text{де } -\frac{\dot{r}}{r} = \frac{\sigma C_\infty v_m^2 D_v}{kT} \frac{1}{r^3} \left(\frac{1-x}{x} \frac{r}{r_g} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_k} - 1 \right).$$

Фізично це означає, що максимального розміру r_g досягає та із частинок, для якої швидкість росту одиниці довжини її радіуса найбільша. Із (7) отримуємо:

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2+x}{1+x}. \quad (8)$$

Підставивши у рівнянні (7) $r = r_g$ і замінивши відношення $\frac{r_g}{r_k}$ його значенням (8), після інтегрування отримаємо

$$r_g^3 = A^* \frac{t}{x(1+x)}, \quad (9)$$

$$\text{де } -A^* = \frac{6\sigma v_m^2 C_\infty D_v}{kT}, \text{ або}$$

$$r_k^3 = A^* \frac{(1+x)^2}{x(2+x)^3} t. \quad (10)$$

При $x=1$ ріст частинок повністю контролюється

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження наноструктур РbTe на сколах (0001) слюди

Номер зразка	Час осадження, $t, хв$	Температура підкладки, $T_n, ^\circ K$	Товщина конденсату, $h, мкм$	Швидкість росту, $v, мкм/хв$	Найбільша висота, $h_{max}, нм$
37-38	3	426	4,3	1,43	178
35-36	5	433	5,4	1,08	464
32-33	7	429	6,5	0,93	439
30-31	10	429	8,3	0,83	435
-----	-----	-----	-----	-----	-----
41-42	10	353	8,4	0,84	438
39-40	10	383	8,3	0,83	387
2-3	10	408	8,5	0,85	475
30-31	10	429	8,3	0,83	435
43-44	10	633	8,1	0,81	1348

Таблиця 2

Параметри апроксимації розподілу висот гаусіанами у наноструктурах РbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт, осаджених при різних технологічних факторів

Номер зразка	Амплітуда $A, мкм^{-1}$			Положення максимуму, $x, нм (h)$			Півширина $\omega, нм$		
	A_1	A_2	A_3	x_1	x_2	x_3	ω_1	ω_2	ω_3
37-38	11,4	6,2	2,2	98,8	123,4	44,5	27,3	10,2	10,9
35-36	5,4	1,5	1,1	238,4	243,3	341,4	65,5	4,8	28
32-33	6,3	6,1	2,2	130,8	123,7	183,8	9,5	29,1	72
30-31	5,4	2,1	0,9	294,2	190,7	209,6	48,7	56,4	17,6
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
41-42	11	2,4	1	230,2	284,4	298,7	20,6	64,7	18,7
39-40	5,2	2,1	0,3	197,6	259,4	136	58,6	43,3	13,1
2-3	4,4	2	1	256,9	335,1	140,2	59,4	45,2	45,8
30-31	5,4	2,1	0,9	294,2	190,7	209,6	48,7	56,4	17,6
43-44	2,2	2,1	0,4	1030	998,5	720,1	33,1	132,2	77,7

Таблиця 3

Значення відношень h_{max}/x_i та h_{max}/\bar{x} для гаусіан розподілу висот у наноструктурах РbTe/(0001) слюда-мусковіт

№ зразка	$\frac{h_{max}}{x_1}$	$\frac{h_{max}}{x_2}$	$\frac{h_{max}}{x_3}$	$\frac{h_{max}}{\bar{x}}$
37-38	1.8	1.4	4	2.0
35-36	1.9	1.9	1.4	1.7
32-33	3.4	3.6	2.4	3.0
30-31	1.5	2.3	2	1.9
41-42	1.9	1.5	1.5	1.6
39-40	2	1.5	2.8	2.0
2-3	1.9	1.4	3.4	1.9
30-31	1.5	2.3	2	1.9
43-44	1.3	1.3	1.9	1.5

коефіцієнтом об'ємної дифузії. Тоді

$$r_g^3 = \frac{1}{2} A^* t, \quad r_k^3 = \frac{4}{27} A^* t, \quad \frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2}. \quad (11)$$

Аналогічно із рівняння (6) будемо мати, що

$$r_g^2 = B^* \frac{t}{1-x^2}, \quad (12)$$

де $B^* = \frac{4\sigma_m^2 C_\infty \beta}{kT}$, або

$$r_k^2 = B^* \frac{1+x}{(1-x)(2+x)^2} t \quad (13)$$

Рівняння (12) і (13) описують зміну з часом розмірів кластерів, коли їх ріст контролюється кінетичним коефіцієнтом β , з внеском x матричної дифузії. Якщо $x = 0$, то процес повністю контролюється кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця:

$$r_g^2 = B^* t, \quad r_k^2 = \frac{1}{4} B^* t, \quad \frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (14)$$

IV. Обговорення результатів

У загальному випадку при формуванні нанокластера вільна енергія містить внески від зміни поверхневої енергії, концентрації атомів, енергії взаємодії атомів з підкладкою і пружної енергії. Перші два внески аналогічні класичним виразам для вільної енергії утворення дискретних структур, третій завжди суттєвий для тривимірних утворень, а четвертий характерний тільки для розузгоджених систем. Саме внесок від зміни пружної енергії і є рушійною силою фазового переходу: острівці утворюються тому, що пружна енергія у кластері є мінімальною порівняно із іншими ділянками конденсату. Розрахунки показують, що релаксація пружної енергії прямо пропорційна його висоті,

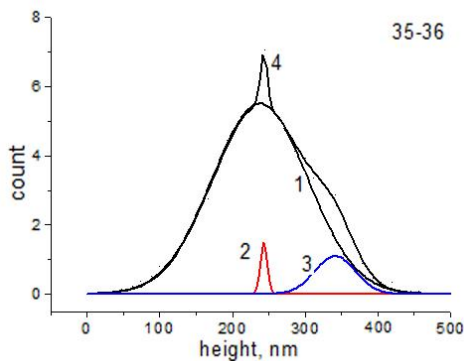


Рис. 3. Представлення гістограми розподілу наночастинок PbTe/(0001) слюда за висотою (табл. 1, № 35-36) (крива 4) трьома функціями Гаусса: (1), (2), (3) відповідно.

тобто чим сильніше виражена тривимірність структури, тим більш яскраво виявляється ефект. Внески, пов'язані зі зміною поверхневої енергії та енергії взаємодії з підкладкою, є енергетично вигідними (виняток становить випадок, коли перенормування поверхневої енергії під дією пружних напружень змінює знак поверхневого внеску). Тому вільна енергія утворення когерентного кластера при даній величині метастабільної системи має максимум при певному розмірі. Сам процес зародження має характер флуктуаційного подолання зародками активаційного бар'єру нуклеації. Цей бар'єр утворюється за рахунок конкуренції енергетично вигідних і енергетично невідгідних внесків у вільну енергію утворення наноструктури. До перших відносять зменшення у ньому пружних напружень, до других – формування бічної поверхні наноутворення і подолання сил змочування.

Головні відмінні риси процесу формування квантових точок наступні:

1) рушійна сила фазового переходу – релаксація пружних напружень у кластері (термодинаміка); 2) кластер тривимірний, а приєднання атомів до острівця в основному відбувається через його периметр (кінетика). Крім того, в полі пружних напружень швидкість дифузійних процесів поблизу

кластера значно зростає. Тому, коли говоримо про дифузію атомів у кластері, слід розуміти, що це не звичайна твердотільна дифузія, а саме дифузія, викликана пружними напруженнями. Вище зазначені міркування є домінуючими для механізму росту за Странські-Крастанова і при умові нехтування електронних процесів, що мають місце при утворенні хімічних зв'язків. Якщо ж останні реалізуються, то, згідно попереднього (див. п. IV), їх також слід мати на увазі і враховувати.

У нашому випадку, за значного неузгодження параметрів ґратки ((111) PbTe/(0001)) найбільш ймовірним є ріст окремих наноструктур за механізмом Фолмера-Вебера – утворення окремих тривимірних наноструктур безпосередньо на поверхні підкладки.

Визначити механізми росту наноутворень в оствальдівському представленні ми пропонуємо, використовуючи апроксимацію розподілу за висотами гаусіанами. Зауважимо, що якщо перша гаусіана із параметрами A_1 , x_1 , ω_1 (табл. 2) є основною, фоною у гістограмах розподілу висот (рис.3 – крива 1; табл. 2) і відображає загальні тенденції у формуванні наноструктур, то друга – характеризує ріст найбільш ймовірних за розмірами структур (рис.3 – крива 2; табл. 2). Що стосується третьої гаусіани, то вона є відповідальною за найбільші за висотою трьохвимірні утворення (рис.3 – крива 3; табл. 2). Відношення величин максимальних висот (h_{max}) до найбільш ймовірних (x_1 , x_2 , x_3) та середньої (\bar{x}), що визначається гаусіанами (табл. 1; табл. 2) наведено у таблиці 3 відповідно. Значення цих відношень перевищує розраховане теоретично згідно (11) [7] за умови реалізації тільки дифузійного механізму росту наноструктур згідно. Останнє може відповідати тому факту, що при вибраних технологічних умовах (час осадження, температура підкладки, табл. 1) домінуючим механізмом росту наноструктур PbTe на площинах (0001) слюда-мусковіт є електронний вагнерівський [7]. Особливо він яскраво виражений при формуванні найбільших за розмірами наноструктур, відповідальними за яких є третя гаусіана (рис.3 – крива 3; табл. 3).

Це не стосується високих температур осадження (зразок № 43-44, табл. 1,2,3) для якого $h_{max}/\bar{x} = 1,5$ (табл.3). У цьому випадку адатоми мають значну кінетичну енергію поверхневої міграції, що і зумовлює зростання ймовірності дифузійних матричних процесів.

Висновки

1. Запропоновано результати АСМ – досліджень із розподілу наноструктур PbTe/(0001) слюда за висотою апроксимувати суперпозицію трьох функцій Гаусса.
2. У рамках механізму оствальдівського дозрівання із гаусіан визначено відношення найбільших

висот нанокристалів до їх найімовірніших значень.

3. Встановлено, що для гетероепітаксильної системи PbTe/(0001) слюда, за досліджуваних технологічних факторів, домінує механізм росту Фолмера-Вебера, зумовлений утворенням хімічних зв'язків при низьких температурах осадження і дифузійних матричних процесів – при високих відповідно.

Автор висловлює вдячність науковому керівнику проф. Д.М.Фреїку за постановку задачі дослідження, доц. Литвину П.К за проведення АСМ-досліджень, а

доц. Ліщинському І.М – за допомогу інтерпретації результатів АСМ-досліджень.

Робота виконана у рамках наукових проєктів МОН України (реєстраційний номер 0111001766), НАН України (реєстраційний номер 0110006281) та ДФФД МОН України (реєстраційний номер 0111004951).

Бачук В.В. – науковий співробітник.

- [1] В.Н. Белявский. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // *Соровский образовательный журнал. Физика*, 10, сс.92-98 (1998).
- [2] S.O. Ferreira, B.R.A. Neves, R. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, E. Abramof, M.S. Andrade. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer–Weber mode // *Journal of Crystal Growth*, 231, pp. 121-128 (2001).
- [3] T.I. Sheremeta, I.V. Prokopenko, P.M.Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P. Bakhtinov, E.I. Slyn'ko. Peculiarities of the PbTe nanoislet formation on BaF₂ substrate at "hot wall" epitaxy method investigated by atomic force microscopy // *Functional materials*, 14(1), (2007).
- [4] 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 слюда-мусковіт// *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(4), сс. 736-743 (2008).
- [5] 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).
- [6] W. Ostwald. "Über die Vermeintliche isometric das raten undgelben Quecksilberxyds und die oberflachenspannung fester Korper" // *Js. Physics Chemistry*, 34, pp.495-503 (1900).
- [7] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, А.В. Москалюк. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), сс. 19-30 (2009).
- [8] И.М. Лифшиц, В.В. Слёзов. О кинетике дифузного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ*, 35 (2), сс. 479- 492 (1958).
- [9] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung) // *Zs.Electrochem*, 65 (7/8), сс. 581-591 (1961).

V.V. Bachuk

Processes Ostvald's Maturation and Gaussians in the Heights Distribution of Nanostructures PbTe/(0001) Mica

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Based on AFM studies of nanostructures PbTe, deposition by vapor-phase techniques for various technological factors on chips (0001), mica-muscovite obtained histogram of their distribution in height, which approximated Gauss functions. In the maturation Ostvald's model the mechanisms of their growth. It is shown that for the studied process factors dominated by electronic mechanism associated with the formation of chemical bonds.

Key words: nanostructures, lead telluride, Ostvald's maturation, the Gauss distribution