

Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Биліна, О.Л. Соколов, В.Ю. Потяк

## Особливості орієнтаційної симетрії парофазних конденсатів CdTe на сколах слюди-мусковіт

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Методами атомно-силової мікроскопії досліджено особливості формування тонкоплівкових наноструктур кадмій телуриду на підкладках слюди-мусковіт, отриманих у квазізамкненому об'ємі методом «гарячої стінки». Виявлено зменшення симетрії наноутворень із підвищенням температури випаровування та збільшення часу осадження конденсату.

**Ключові слова:** кадмій телурид, наноструктури, процеси росту, парова фаза, гаряча стінка.

*Стаття поступила до редакції 11.03.2012; прийнята до друку 15.06.2012.*

### Вступ

В останні декілька десятиріч увага вчених, у значній мірі, зосереджена на дослідженні властивостей наночастинок (тобто об'єктів розміром від одиниць до декілька сот нм) і структур типу надграток (НГ), гетероструктур (ГС), квантових точок (КТ), квантових дріотів (КД), квантових ям (КЯ), електронна підсистема яких підпорядкована квантово-механічним законам [1]. При цьому на перший план виходять технологічні розробки, пов'язані із отриманням наноструктур заданих форм, розмірів, ступеня впорядкування та поверхневої густини у випадку їх формування на поверхні (підкладці). Перспективними, з погляду практичної реалізації, слід вважати парофазні методи осадження конденсату [2,3]. При їх реалізації, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні нарощуваних шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться. У результаті цього фронт росту залишається плоским лише до досягнення деякої критичної товщини шару (в декілька моно шарів (ML)), після чого наступають умови, за яких поява хвилястого фронту і навіть виникнення на ньому деяких виступів (у вигляді пірамід, що мають нанорозміри) забезпечують пониження пружної енергії системи і можливість самоорганізації у процесі росту. Саме цими обставинами забезпечується перехід від 2D- до 3D у механізмі росту за Странскі-Крастаново [1]. Розмір, форма і густина пірамід на поверхні залежать від температури підкладки й умов, що забезпечують

формування тільки 2 D-(Франка ван дер Мерве) або 3D-(Фольмера - Вебера) структур [1].

Значний час у полі дослідників були тільки кількісні характеристики молекулярних потоків (швидкість росту і температура підкладки). Енергетичні зміни, які мають місце на нарощуваній поверхні внаслідок морфологічних процесів не бралися до уваги.

У роботі, яка є продовженням попередніх досліджень [4-7], детальніше виявлено процеси орієнтаційного росту наноструктур кадмій телуриду, деякі його характеристики.

### I. Методика експерименту

Конденсати CdTe отримували з парової фази у методі гарячої стінки. В якості підкладок використовували свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах  $T_v = (400 - 500)^\circ\text{C}$ . У цій області температур CdTe випаровується конгруентно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [8]. Швидкість конденсації пари на підкладку становила  $V = (0,02-2)$  мкм/хв. Температура стінки  $T_s$  підтримувалась на  $50^\circ\text{C}$  вище температури випарника  $T_v$ . Товщину конденсату задавали часом осадження  $t = (0,5-15)$  хв у межах  $(0,1-20)$  мкм, яку визначали двома методами: оптичним (за інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання) та механічним (за допомогою профілометра). Для дослідження морфології поверхні зразків використовувався скануючий зондовий мікроскоп.

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ)

Таблиця

Технологічні фактори осадження та параметри розрахунку конденсатів CdTe на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт

№ зразка	$T_v, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв.}$	$k^*$	$\ln N_0$
7	400	250	5	$0.154 \pm 0.009$ $-0.157 \pm 0.004$	$10.6 \pm 0.2$ $10.3 \pm 0.1$
6	450	250	5	$0.29 \pm 0.03$ $-0.281 \pm 0.02$	$11.2 \pm 0.3$ $10.7 \pm 0.2$
2	500	250	5	$1.36 \pm 0.08$ $-1.37 \pm 0.07$	$14.2 \pm 0.5$ $11.7 \pm 0.3$
3	500	250	0.5	$0.38 \pm 0.01$ $-0.30 \pm 0.01$	$11.6 \pm 0.1$ $11.1 \pm 0.2$
2	500	250	5	$1.36 \pm 0.08$ $-1.37 \pm 0.07$	$14.2 \pm 0.5$ $11.7 \pm 0.3$
1	500	250	10	$0.71 \pm 0.06$ $-0.89 \pm 0.04$	$12.9 \pm 0.3$ $11.7 \pm 0.2$
4	500	350	15	$0.44 \pm 0.01$ $-0.45 \pm 0.02$	$11.1 \pm 0.1$ $11.0 \pm 0.1$

\* - додатні значення відповідають зростаючим, а від'ємні спадним ділянкам кривих  $\ln N = f(\Delta h)$  (рис. 3).

Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, прирости висот та шорсткість поверхні.

Технологічні фактори осадження конденсатів та деякі їх характеристики наведено у таблиці та рис. 1-4.

## II. Орієнтація нанооб'єктів

З аналізу АСМ-зображень конденсатів кадмій телуриду за різних технологічних умов осадження (рис. 1,а;2,а) можна зробити висновок про реалізацію процесів росту за механізмом Фольмера-Вебера. У більшості випадків (рис. 1,,а – зразок № 7; рис. 2,а – зразки №3, №1) явно виражений їх фрактальний характер.

На рис. 1,а зображено профілограми поверхонь трьох зразків (№ 7, 6, 2), одержаних при сталій температурі підкладки  $T_s = 250 ^\circ\text{C}$  та однаковому часу осадження  $t = 5$  хв. для різних температур випарника  $T_v, ^\circ\text{C}$  (400, 450, 500). Поряд на рис.1,б наведено розподіл для азимутального кута вектора нормалі до поверхонь нанооб'єктів. Поле сканування становить  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ , а кількість точок  $512 \times 512$ . Відстань між основними піками для зразка №7 складає приблизно  $60^\circ$ , отже нанооб'єкти у латеральному напрямку мають симетрію 6-го порядку. Для зразка № 6 характерною є кутова відстань в  $90^\circ$ , що відповідає симетрії 4-го порядку. У зразка № 2 кутова відстань між піками становить  $120^\circ$ , а отже маємо справу з симетрією 3-го порядку. Зауважимо, що на розподілах присутні незначні піки  $i$ -ої орієнтації (рис.1,б).

Таким чином, із збільшенням температури випарника  $T_v$  на  $50 ^\circ\text{C}$ , симетрія нанооб'єктів на поверхні конденсату змінюється від осі 6-го через вісь 4-го до осі 3-го порядку. Серед переважаючих орієнтацій присутні також грані інших орієнтацій.

Зразки № 3, 2, 1, 4 впорядковані за часом осадження  $t, \text{хв.}$ , який має наступні величини  $t, \text{хв.}$ : 0,5; 5; 10; 15 (табл.). АСМ-зображення поверхні і гістограми розподілу азимутального кута представлені (без №2) на рис. 2. Температура випарника становить  $T_v = 500^\circ\text{C}$ , а підкладки  $T_s = 250 ^\circ\text{C}$  (для зразка № 4 –  $350^\circ\text{C}$ ).

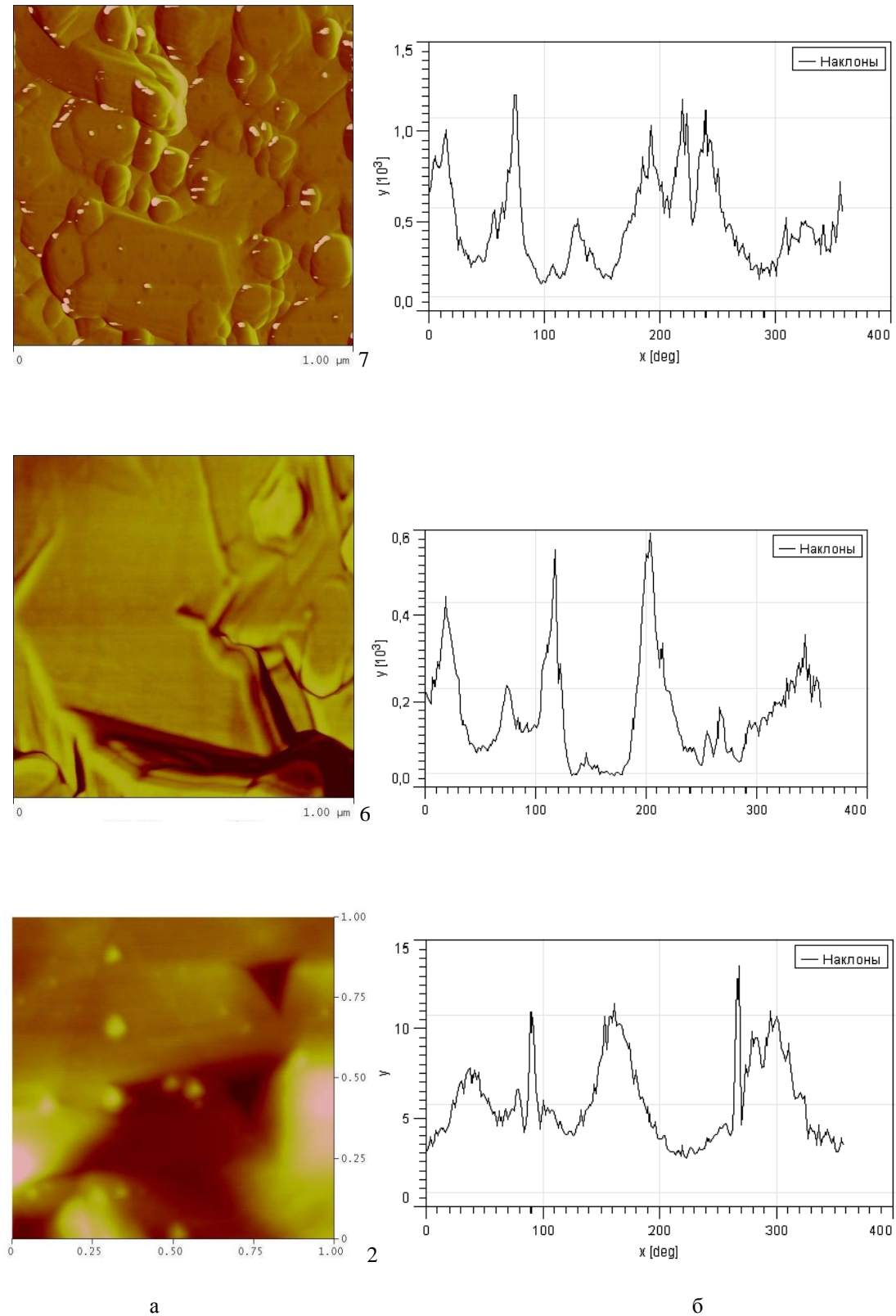
У зразка №3 спостерігаємо 6 рівномірно розподілених піків (вісь 6); у № 2 – 4 піки (вісь 4), у зразка № 1 – 2 піки (вісь 2), у зразка № 4 спостерігаємо 1 пік, що відповідає кутові  $\varphi = 225^\circ$  (рис.2,б).

Таким чином, можна стверджувати, що зі збільшенням часу осадження, симетрія нанооб'єктів змінюється наступним чином : 6, 4, 2, 1. Для зразка 4 ми спостерігаємо тераси з бічними поверхнями, орієнтованими переважно у двох напрямках, які співпадають із симетрією у площині сколу (0001) слюди-мусковіт.

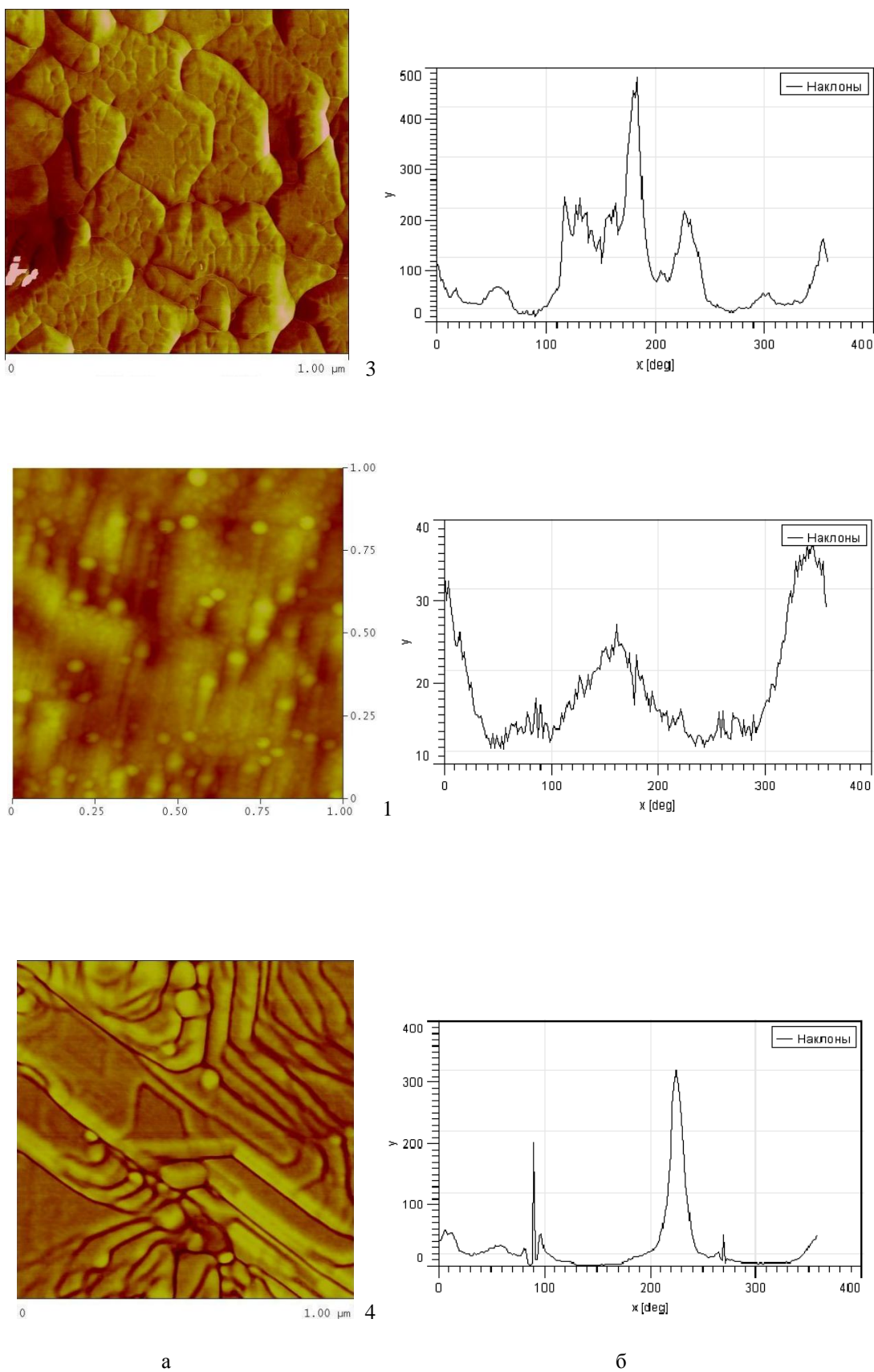
Отримані орієнтаційні ефекти, а саме зменшення симетрії наноутворень як при підвищенні температури випаровування наважки  $T_v$ , так і часу осадження  $t$  пари на підкладку пов'язані із збільшенням маси конденсованого матеріалу. При цьому розростання нанокристалів чинить перешкоду у формуванні досконалих морфологічних форм.

## III. Прирости висот

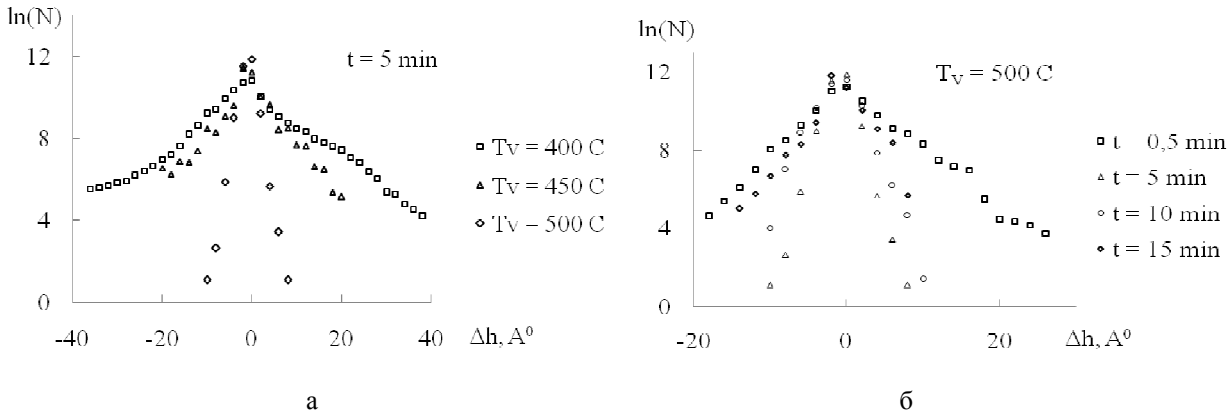
Проаналізуємо прирости висот  $\Delta h$  між сусідами наноутворень для серії зразків зі зміною температури випарника (рис. 3,а) і зі зміною часу осадження (3,б) при фіксованих інших параметрах. З рис. 3 видно, що експериментальні значення спрямляються в координатах  $\ln N - \Delta h$ , де  $N$  – кількість приростів, а



**Рис. 1.** АСМ-зображення поверхні (а) та розподіл для азимутального кута вектора нормалі до поверхні (б) для конденсатів CdTe (№ 7, 6, 2) на сколах (0001) слюди-мусковіт для різних температур випарника:  $T_v$ , °C (№7–400, №6–450, №2–500);  $T_s = 250$  °C,  $t = 5$  хв.



**Рис. 2.** АСМ-зображення поверхні (а) і гістограми розподілу азимутального кута вектора нормалі до поверхні (б) для конденсатів CdTe (№ 3,1,4) на сколах (0001) слюди-мусковіт за часу осадження  $t$ , хв: 0,5; 10; 15, ( $T_v=500^\circ\text{C}$ ,  $T_s = 250^\circ\text{C}$  (для № 4 –  $T_s=350^\circ\text{C}$ )).



**Рис. 3.** Залежність числа часток  $N$  нанотворень в конденсатах CdTe на сколах(0001) слюди-мусковіт від величини їх приросту  $\Delta h$  при різних: а – температурах випарування  $T_v$  ( $T_s=250^\circ\text{C}$ ,  $t=5\text{хв.}$ ); б – часах осадження  $t$  ( $T_v=500^\circ\text{C}$ ,  $T_s=250^\circ\text{C}$ ).

$\Delta h$  – величина приросту. Ці залежності можна представити у вигляді

$$\ln N = \ln N_0 + k \cdot \Delta h. \quad (1)$$

тут  $N_0$  – кількість приростів за умови  $\Delta h = 0$ .

Значення кутових коефіцієнтів  $k$  у (1) першої серії досліджень для змінної температури випарника  $T_v$  (рис. 4,а), і для другої серії – змінного часу осадження  $t$ , (рис. 4,б) вкладаються на експоненційні залежності:

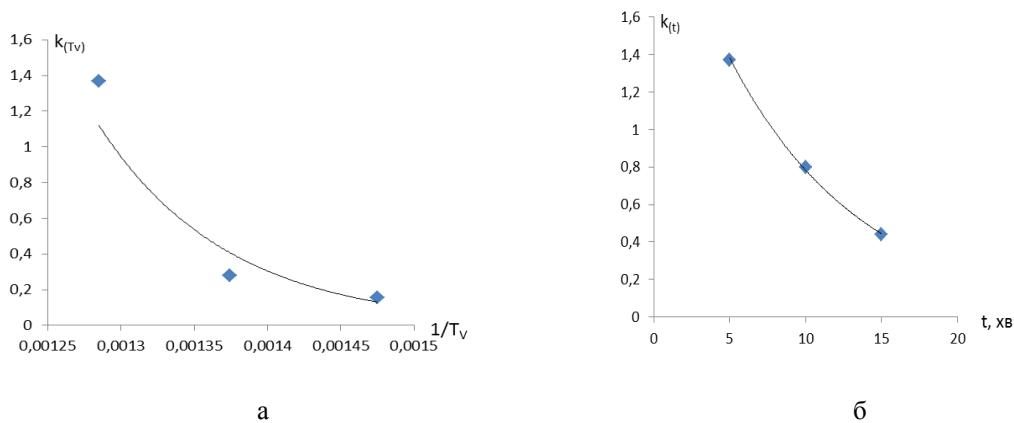
$$k_{(T_v)} = 2 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{11500}{T_v}} \quad \text{та} \quad (2)$$

$$k_{(t)} = 2 \cdot e^{-0.11 \cdot t}. \quad (3)$$

З першої залежності  $k_{(T_v)}$  (2) маємо характерну температуру 11300 К, або енергію активації процесу росту наноструктур ( $E \cong 0,9 \text{ eV}$ ). Вона співмірна з

енергією зв'язку молекул CdTe на поверхні конденсату. З другої залежності (3) одержуємо характерний час осадження ( $\sim 9 \text{ хв.}$ ), який визначає часовий інтервал процесу формування заданих наноструктур.

Зауважимо, що величина обернена до кутових коефіцієнтів  $1/k_{(T_v)}$ ,  $1/k_{(t)}$  визначає шорховатість поверхні конденсату. Маючи це на увазі, згідно отриманих результатів (рис. 4), можна стверджувати, що шорсткість поверхні наноструктур CdTe зі збільшенням температури випарника  $T_v$  зменшується (рис. 4,а), а із збільшенням часу осадження зростає (рис. 4,б). Отримані особливості у зміни шорховатості конденсованих структур CdTe підтверджуються АСМ-зображеннями на рис. 1,а і рис. 2,а відповідно.



**Рис. 4.** Зміна кутового коефіцієнта  $k_{(T_v)}$  від оберненої температури випарування  $1/T_v$  (а) та  $k_{(t)}$  від часу осадження (б) конденсатів CdTe на сколах (0001) слюди-мусковіт: точки – експеримент; лінії – криві апроксимації.

## Висновки

1. На основі АСМ-зображень конденсатів CdTe на сколах (0001) слюди-мусковіт встановлені особливості орієнтаційної симетрії наноутворень.
2. Показано, що як підвищення температури випаровування  $T_v$  наважки, так і часу осадження  $t$  конденсатів симетрія нанокристалітів знижується.
3. Визначено активаційну енергію росту конденсату, характерний час їх формування та шорховатість поверхні наноструктур.

Автори висловлюють вдячність Литвину П.К та Ліщинському І.М за проведення АСМ-досліджень наноструктур та їх інтерпретацію.

Робота виконана у рамках проектів МОН України (№ реєстрації 0107U006768) та ДФФД МОН України (№ реєстрації 0111U005500).

**Салій Я.П.** – доктор фіз.-мат. наук, доцент.

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;

**Біліна І.С.** – молодший науковий співробітник;

**Соколов О.Л.** – науковий співробітник;

**Потяк В.Ю.** – аспірант.

- [1] А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков *Физика низкоразмерных систем* / Под ред. А.Я. Шика. – СПб. Наука, М. 160 с. (2001).
- [2] Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*. Энергия. Л. 161 с. (1975).
- [3] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа. Львів. 152 с. (1988).
- [4] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, О.Л. Соколов, В.Ю. Потяк. Технологічні аспекти осадження плівок CdTe методом гарячої стінки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**(1), сс. 89-94 (2011).
- [5] Д.М. Фреїк, О.Л. Соколов, І.М. Ліщинський, В.Ю. Потяк, П.М. Литвин. Процеси структуроутворення у парофазних конденсатах телуриду кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**(3), сс. 612-622 (2011).
- [6] О.Л. Соколов, В.Ю. Потяк, І.С. Біліна. Особливості формування тонких плівок CdTe на ситалових і скляних підкладках у методі «гарячої стінки» // *Фізика і хімія твердого тіла*. 13(1). сс. .83-87 (2012).
- [7] Д.М. Фреїк, О.Л. Соколов, І.М. Ліщинський, В.Ю. Потяк, П.М. Литвин. Процеси структуроутворення у парофазних конденсатах телуриду кадмію// *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 12, № 3 (2011) с. 612-622
- [8] С.А. Медведев. *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$*  / С.А. Медведев. Мир, М. 624 с. (1970).

Ya.P. Saliy, D.M. Freik, I.S. Bilina, O.L. Sokolov, V.Yu. Potyak

## Features Orientational Symmetry Vapor-Phase Condensates CdTe on Chipped Mica-Muscovite

Physical-Chemical Institute  
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Using atomic force microscopy peculiarities of formation of thin-film cadmium telluride nanostructures on substrates of mica-muscovite obtained in quasiclosed volume by "hot wall". Lowering of symmetry nanoformations with increasing temperature evaporation and increase the time of deposition of condensate.

**Key words:** cadmium telluride, nanostructure growth processes, vapor phase, hot wall.