

І.І. Чав'як

## Процеси структуроутворення у конденсатах SnTe/слюда, отриманих методом «гарячої стінки»

*Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Представлено результати АСМ-досліджень та електричних властивостей парофазних конденсатів SnTe на свіжих сколах (0001) монокристалів слюда-мусковіт за температур осадження  $T_{\text{п}} = (100-250)^{\circ}\text{C}$ . Показано, що має місце механізм зародження Фольмера-Вебера із реалізацією стадій формування нерівноважних нанокристалів, їх автокоалесценції та перехід через округлені форми до огранених структур. Встановлено, що дефектна структура характеризується наявністю двійникових меж і порожнин, створених при зрощуванні паралельних та антипаралельних тригранних наноутворень. Виявлено збільшення латеральних розмірів нанокристалів та їх висоти із підвищенням температури осадження. Стабільний р-тип провідності конденсатів пояснено зміщенням області гомогенності сполуки SnTe на боці телуру, величина якої залежить від температури підкладок.

**Ключові слова:** парофазні конденсати, станум телурид, структура, дефекти, електричні властивості.

*Стаття постуила до редакції 30.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

Станум телурид, завдячуючи особливостям Р-Т-Х-діаграм рівноваги має стабільний р-тип провідності із високою концентрацією носіїв ( $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), що робить перспективу його використання для додатних віток термоелектричних модулів [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl, параметр ґратки якої в області гомогенності сполуки SnTe змінюється згідно із  $a = [6,3278 - 3,54(x-1/2)] \text{ \AA}$ , де  $x$  - атомна доля телуру [2].

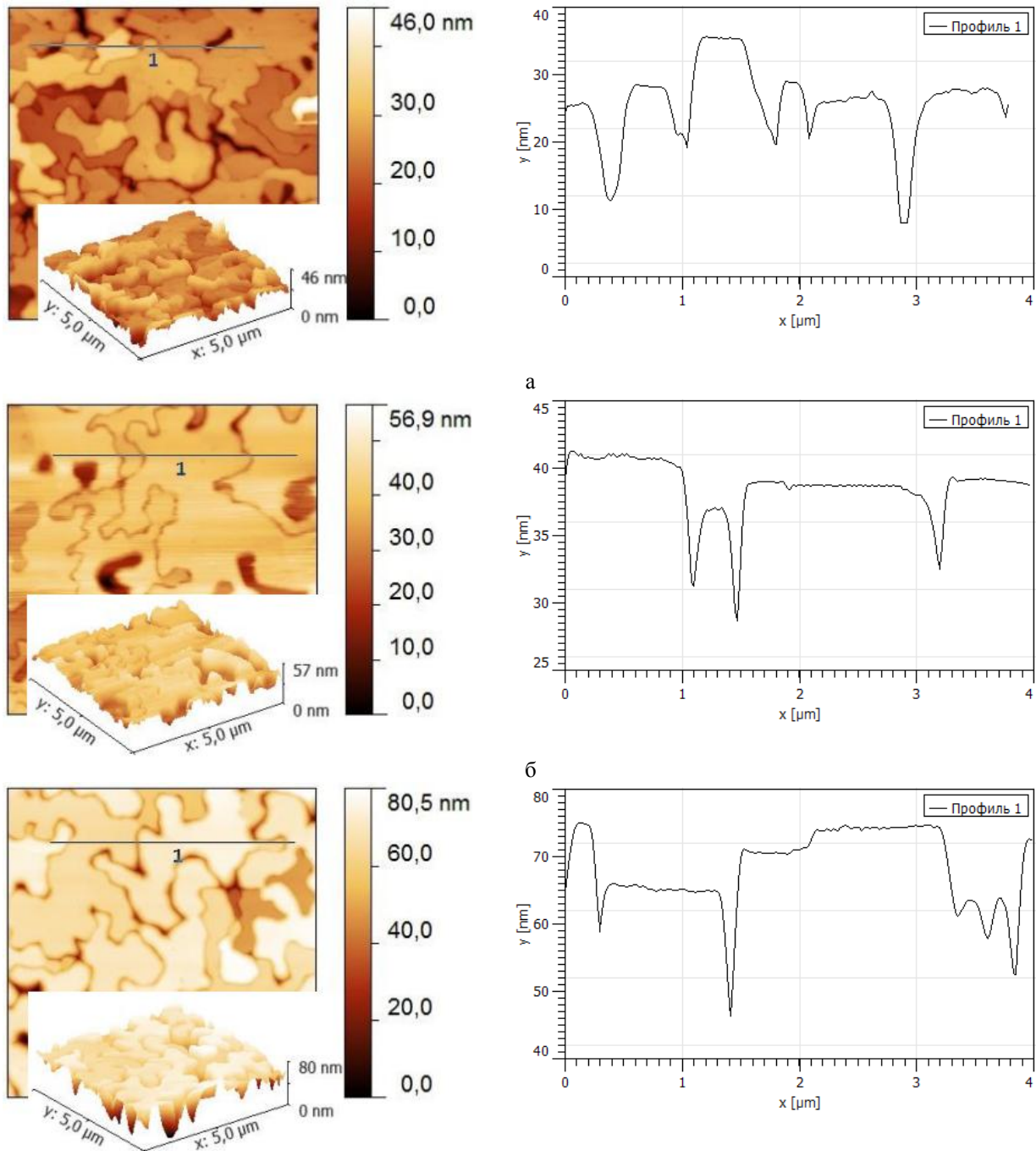
Тонкі плівки і наноструктури у значній мірі, порівняно із масивним матеріалом, розширюють

області їх використання у мікро- і наноелектроніці [3]. При цьому на перший план виступають технології їх отримання, які суттєво впливають як на структурний стан конденсатів, так і весь комплекс їх властивостей [4]. Зауважимо, що у попередніх наших роботах [5,6] проведено дослідження механізмів росту, структури і властивостей парофазних конденсатів SnTe, отриманих осадженням пари у відкритому вакуумі. Метою цієї роботи є вивчення особливостей процесів формування, структури та електричних властивостей конденсатів станум телуриду, вирощених за умов «гарячої стінки».

### Таблиця

Технологічні, структурні та електричні параметри конденсатів SnTe на підкладках із сколів (0001) слюди-мусковіт, отриманих методом «гарячої стінки». Температура випарника  $T_{\text{в}}=550^{\circ}\text{C}$ , температура стінки  $T_{\text{с}}=600^{\circ}\text{C}$ , час осадження  $\tau = 30 \text{ хв}$

№ зразка	Тем-ра підкладки, $T_{\text{п}}, ^{\circ}\text{C}$	Товщина конденсату $d, \text{ мкм}$	Параметр ґратки, $a, \text{ \AA}$	Середня висота зерен ( $h_{\text{с}}$ ), нм	Середня шорсткість $R_{\text{а}}$ , нм	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$n, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{Вс}$	$S, \text{ мкВ/К}$
1	100	2,97	6,3224	29,5	4,5	1864	$1,21 \cdot 10^{20}$	96	23
2	150	2,43	6,3238	20,2	3,1	32	$2,72 \cdot 10^{18}$	72	35
3	200	1,08	6,3254	65,3	8,0	20	$1,74 \cdot 10^{18}$	73	38



в

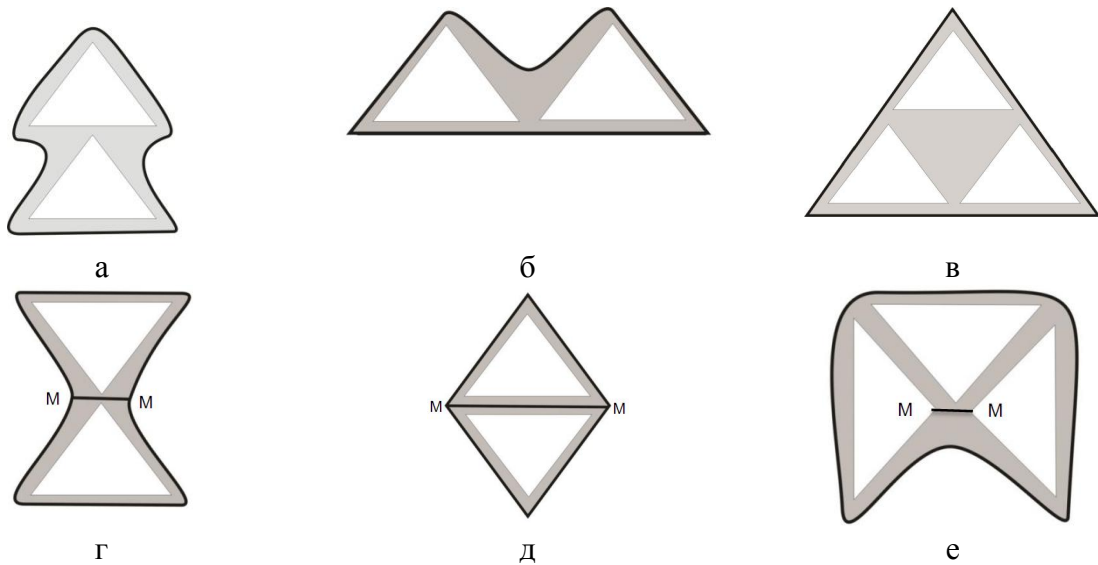
**Рис. 1.** 3D I 2D АСМ-зображення (зліва) та профілографи (справа) конденсатів SnTe, отриманих на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт методом «гарячої стінки» за температури осадження  $T_{II}$ , °С: 100-а, 150 – б, 200 – в. Температура випаровування  $T_B=550^\circ\text{C}$ , температура стінки  $T_C=600^\circ\text{C}$ , час осадження  $\tau = 30$  хв. Зразки №1,2,3 (таблиця).

## I. Методика експерименту

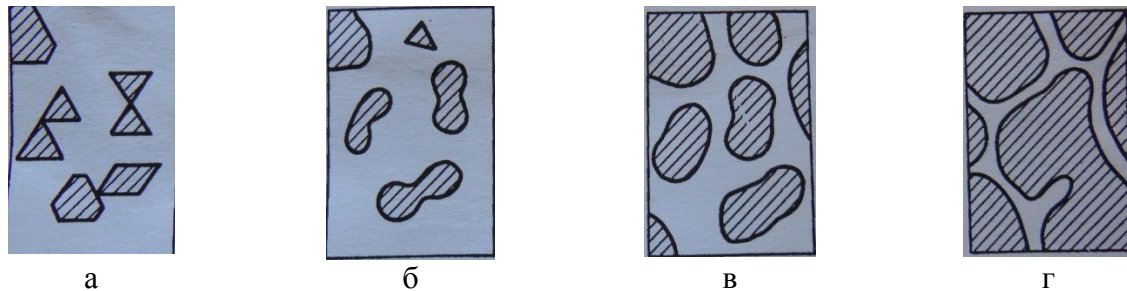
Конденсати отримували з парової фази методом «гарячої стінки» випаровуванням наважки із наперед синтезованої сполуки SnTe при температурі  $T_B = 550^\circ\text{C}$ . Пару конденсували на підкладки із свіжих сколів (0001) монокристалів слюди-мусковіт, температуру якої змінювали в інтервалі  $T_{II} = (100-250)^\circ\text{C}$ . Температура стінки була дещо вищою за

температуру випаровування і складала  $T_C = 600^\circ\text{C}$ , щоб унеможливити осадження на них пари сполуки. Час осадження пари ( $\tau=30$  хв), як і маса наважки були однакові для усіх умов вирощування структур SnTe/слюда (табл.).

Параметр ґратки (а) епітаксійних плівок визначали модифікованим методом Бонда на двокристалльному X-дифрактометрі ДРОН-3 із використанням  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання. Використали відбивання (222) за схемою ( $n_1$ -m), що забезпечувало



**Рис. 2.** Схема багатопозиційного зародження тригранних нанокристалів SnTe/(0001) слоюда  $\triangle$  за умови паралельної (а, б, в) та антипаралельної (двійникової) орієнтації. Лінії М-М – двійникові межі; лінії – контури фігур, темні поля – порожнини.



**Рис. 3.** Стадії зародження, зрощування нанокристалів SnTe на сколах (0001) слоюди: а – нерівноважні нанокристали; б – автокоалесценція нанокристалів; в – коалесценція окремих округлених структур; г – перехід до огранених форм [8].

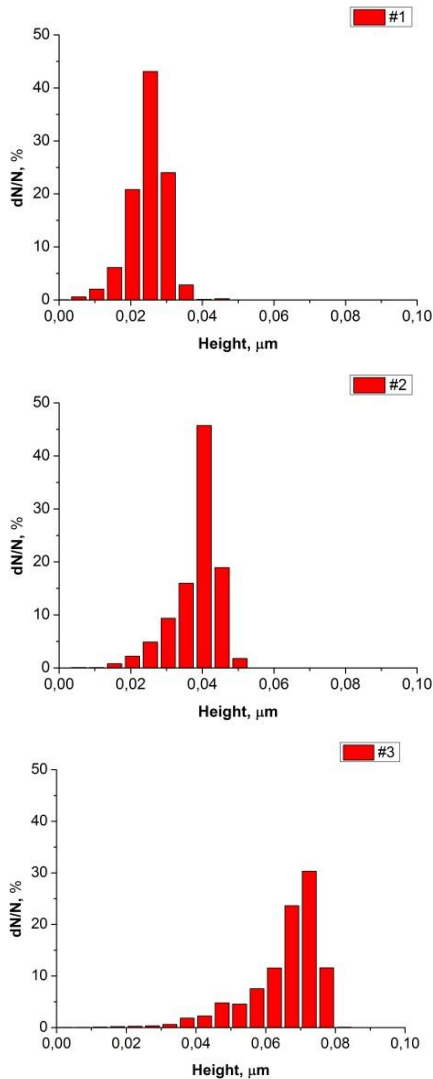
точність  $\Delta a = \pm 10^{-4} \text{ \AA}$  [7]. АСМ-дослідження проводили на Nanoscope 3a Dimension 3000 із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 за результатами яких крім топології поверхні та її профілограм у програмі Gwyddion визначено розміри нанокристалів, шорсткість, гістограми розподілу нанокристалів за висотою.

Вимірювання електричних параметрів конденсатів проводили при кімнатних температурах у постійних магнітних і електричних полях на автоматизованій установці. Струм через зразок складав  $\sim 1 \text{ mA}$  при індукції магнітного поля  $1,5 \text{ Тл}$ .

## II. Структура конденсатів

Структура отриманих парофазних конденсатів SnTe/слоюда (рис.1-зліва) за своїм характером подібна до структури тонких плівок PbTe/слоюда за умови росту за механізмом «пара-кристал» (П-К) [8]. У нашому випадку можна стверджувати, що реалізується механізм зародження Фольмера-Вебера з утворенням окремих тригранних пірамідальних утворень із орієнтацією нанокристалів (111) [112] SnTe  $\parallel$  (0001), [0010] слоюди (рис.1). При цьому має місце багатопозиційне зародження паралельних і

антипаралельних (двійкових симетрично орієнтованих) тригранних нанокристалів, схема взаємного розташування яких зображена на рис.2. Тут світлими трикутниками позначено окремі структури, а суцільними лініями – їх фігури зрощування на пізніх стадіях осадження пари і формування конденсату. Зауважимо, що наявність симетричних орієнтацій зумовлює утворення двійникових меж, характерною ознакою яких є замкнуті фігури, окреслені ламаними лініями (рис.1 – зліва, рис.2). Ці лінії направлені вздовж напрямків  $\langle \bar{1} 10 \rangle$  SnTe (рис.2), а їх розміщення зумовлене набором позицій антипаралельних тригранних нанокристалів (рис.2, г-е). Ця обставина пояснює те, чому замкнуті двійникові межі містять багато гострих кутів ( $60^\circ$ ) (рис.1), які зменшують їх стабільність [8]. При значних часах осадження пари на підкладках, достатніх для того, щоб пройшли дифузійні процеси, що забезпечують рекристалізаційні зміни структури має місце округлення гострих кутів (рис.1 – зліва, рис.3, в). Це призводить до того, що двійникові межі виходять із кристалографічної площини регулярної двійникової межі і при цьому зменшується їх поверхнева енергія. Відзначаючи стадії формування епітаксійних структур SnTe/слоюда, як і для PbTe згідно [8] слід



**Рис. 4.** Гістограми розподілу висот наноструктур у конденсатах SnTe, отриманих на свіжих сколах (0001) слюди мусковіт методом «гарячої стінки» за температур осадження  $T_{\text{п}}$ , °C: 100 – а, 150 – б; 200 – в. Температура випарника  $T_{\text{в}}=550^{\circ}\text{C}$ , температура стінки  $T_{\text{с}}=600^{\circ}\text{C}$ , час осадження  $\tau = 30$  хв. Зразки №1,2,3 (таблиця).

вказати на реалізацію стадій, які відповідають утворенню нерівноважних нанокристалів (рис.3, а), автокоалесценцію (рис.3, б), коалесценцію окремих округлих структур (рис.3, в) та перехід до обмежених форм росту (рис.3, г). Крім того, місцями утворення дефектів у епітаксійному конденсаті є канали між паралельними гранями нанокристалів, а також порожнини, які залишаються при їх злитті за часткової коалесценції. Про відзначений тип макродефектів можна судити із АСМ-зображень (рис.1, б-зліва), які можуть утворюватися між паралельними (рис.2, в – темні поля) та антипаралельними (двійниковими) (рис.2, е – темні поля) нанокристалом при їх зрощуванні.

Важливим фактором, що визначає морфологію наноструктур є температура осадження (підкладок)  $T_{\text{п}}$ . Так, зокрема, із підвищенням  $T_{\text{п}}$  від  $100^{\circ}\text{C}$  до

$200^{\circ}\text{C}$  спостерігається збільшення як латеральних розмірів нанокристалів  $D=(0,8-2,0)$  мкм, так і їх висот  $h=(40-80)$  нм (рис.1-справа, рис 4) SnTe. Те, що  $D \gg h$  вказує на домінування процесів росту парофазних конденсатів у площині сколів (0001) слюди-мусковіт із формуванням нанокристалів мікронних розмірів. Останнє підтверджується як АСМ-зображеннями конденсатів (рис.1-зліва), так і їх профілограмами (рис.1 – справа) та гістограмами розподілу висот (рис.4). Середня шорсткість  $R_a$  поверхні наноструктур адекватно змінюється із розмірами кристалітів і знаходиться у межах  $R_a=(3,1-8,0)$  нм (табл.).

Слід зауважити, що за вибраних технологічних факторів швидкість росту (осадження) конденсату із підвищенням температури суттєво зменшується. Так, якщо при  $T_{\text{п}}=100^{\circ}\text{C}$  вона складає  $v \approx 0,1$  мкм/хв., то вже при  $T_{\text{п}} = 250^{\circ}\text{C}$   $v = 0,016$  мкм/хв. (табл.). Таким чином, представлені 3D і 2D АСМ-зображення відображають залежність не тільки морфології поверхні конденсатів від температури осадження  $T_{\text{п}}$ , але і, у певній мірі, і від їх товщини. Спостережуваний стабільний р-тип провідності конденсатів SnTe, за всіх вибраних технологічних факторів (табл.), пов'язаний із тим, що область гомогенності сполук лежить цілком на боці халькогену відносно стехіометричного складу з протяжністю від 50,1 до 50,9 ат.% Te [2].

Останнє є причиною утворення значної кількості вакансій у катіонній підгратці  $V_{\text{Sn}}$ , які є ефективними акцепторами і, таким чином, відповідають за діркову провідність. Спостережуване зменшення холлівської концентрації носіїв із підвищенням температури осадження (табл.) зумовлене активізацією процесів десорбції телуру із підкладки, як більш летючої компоненти і відповідно, зменшення величини відхилення від стехіометрії конденсату на боці халькогену. Останнє веде до зменшення вакансій стануму і концентрації дірок. Ці міркування підтверджуються деяким зростанням параметра ґратки конденсатів із підвищенням  $T_{\text{п}}$  (табл.).

## Висновки

1. Проведено дослідження механізмів формування і електричних властивостей парофазних конденсатів, отриманих методом «гарячої стінки» на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.
2. Показано, що процеси зародження здійснюються за механізмом Фольмера-Вебера, а зрощування окремих нанокристалів веде до утворення двійникових меж та систем порожнин.
3. Встановлено, що епітаксійні структури орієнтовані  $(111) [11\bar{2}] \text{ SnTe} \parallel (0001) [0010]$  слюди, а двійникові межі направлені вздовж напрямків  $\langle \bar{1} 10 \rangle \text{ SnTe}$ .

4. Стабільний р-тип провідності пояснено зміщенням області гомогенності сполук SnTe на боці телура, величина якого визначається температурою осадження.

результатів.

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

*Автори висловлюють подяку проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження та аналіз їх*

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^4B^6$  (Наука, Москва, 1975).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості (Плай, Івано-Франківськ, 2002).
- [3] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [4] Д.М. Фреїк, А.П. Шпак, І.І. Чав'як, Ю.А. Куницький. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 7(4), 1089-1111 (2009).
- [5] Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, А.І. Ткачук, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов. ФХТТ. 11(3), 614-617 (2010).
- [6] І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк, Л.Т. Харун. ФХТТ. 11(4), 898-903 (2010).
- [7] W.L. Bond. ActaCryst. 13(10), 814-818 (1960).
- [8] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. (Наука, Москва, 1972).

I.I. Chaviyak

## The Processes of Structure Formation in Condensates SnTe/mica Obtained by Method "Hot Wall"

*Ivano-Frankivsk National Medical University,  
2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Presented by results of AFM studies and electrical properties of vapor-phase condensates SnTe on fresh chipped (0001) single crystals of muscovite mica at deposition temperature  $T_s = (100-250)^\circ\text{C}$ . Shown that there is a mechanism of nucleation Folmer-Weber implementation stages of the formation of nonequilibrium nanocrystals and their avtocoalescence and crossing over to the rounded shape faceted structures. Established that the defect structure is characterized by twin boundaries and voids created by splice parallel and antiparallel trihedral nanoformations. Discovered increase of the lateral size and height nanokrystals with increasing deposition temperature. Stable p-type conductivity of condensate explained offset the homogeneity of the compound SnTe on the side of tellurium, the value of which depends on the temperature of the substrate.

**Keywords:** vapor-phase condensates Tin Telluride, structure, defects, electrical properties.