

Топологічні особливості парофазних наноструктур SnTe на поліаміді

Я.П. Салій¹, І.І. Чав'як², І.С. Биліна^{1,*}, Д.М. Фреїк¹

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

² Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76000 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 05.08.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Наведено результати дослідження наноструктур на поверхні тонких плівок станум телуриду, осаджених з парової фази на підкладках поліаміду методом відкритого випаровування у вакуумі. Комп'ютерний аналіз результатів атомно-силової мікроскопії виявив вплив технологічних факторів на особливості форм та поверхневої орієнтації наноострівців. Показано, що наноструктури різного розміру є куполоподібними з малим відношенням їх висоти до латерального діаметру. Встановлено слабку залежність симетрії острівців від технологічних факторів осадження.

Ключові слова: Станум телурид, Наноструктури, Парофазні технології, Атомно-силова мікроскопія, Процеси росту.

PACS numbers: 64.60.Gj, 68.03.Fg

1. ВСТУП

Зусилля вчених у даний час спрямовані на розробку нових матеріалів із застосуванням нанотехнологій [1, 2]. Останнє пред'являє вимоги до аналітичних методів дослідження наноструктур і нанооб'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 різного рівня нанооб'єктів.

Використовуючи нанотехнології при осадженні плівок і станум телуридів конструюють квантово-розмірні структури із заданим електронним спектром і необхідними оптичними, електричними і іншими властивостями [1, 2]. На їх основі створюють гетеролазери і світлодіоди від ближнього ІЧ діапазону до блакитного світла, інфрачервоні фотоприймачі та термоелектричні перетворювачі теплової енергії для середньої температурної області (500-850) К [3, 4]. Так, зокрема, у роботі [2] повідомлялося, що в гетеросистемі PbSe / PbTe створено ансамбль квантових точок, а авторами [5] описано хімічний синтез нанокристалів SnTe з використанням триетанолу в якості стабілізуючого елемента. Рентгенівська дифракція та селективна поверхнева дифракція електронів показали, що нано-частинки мали кубічну структуру кристалів кам'яної солі, а ширину забороненої зони можна було зміщувати у синю область оптичного спектру шляхом зміни розміру нанокристалів.

В основі формування наноструктур методом осадження часто лежать процеси самоорганізації. Однак для детального дослідження стадій росту необхідно зменшувати швидкість і час осадження матеріалу на підкладку, що є можливим у парофазних методах. При цьому, змінюючи ростові умови, можна управляти розмірами острівців.

У роботі на основі аналізу АСМ-зображень досліджено процеси парофазного осадження SnTe на поліаміді, встановлено періодичність і симетрію розташу-

вання кластерів на поверхні структури, а також вплив на них температури і часу осадження.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Парофазні конденсати отримували випаровуванням синтезованої сполуки SnTe у відкритому вакуумі із наступним осадженням на поліамідну стрічку типу ПМ-1. Перед осадженням пари підкладки піддавали термічному відпалу при температурі 140 °С протягом 30 хв. Температуру підкладки під час росту варіювали в межах $T_{II} = (140-200)$ °С, час росту τ становив (2-30) хв. Зупинку процесу осадження здійснювали за допомогою заслінки, що знаходиться між джерелом і підкладкою.

Для дослідження морфології поверхні шарів SnTe застосовувався метод АСМ Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проводились в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі Excel визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку та природи висот. А також для аналізу морфологічних особливостей наноструктур на поверхні осаджених плівок SnTe програмою Gwyddion визначено полярні ρ та азимутальні ϕ кути для всіх точок поверхонь, а також для граней окремих нанокристалів, за якими розраховували кути θ між нормаллями до них.

Отримані експериментальні результати були проаналізовані за допомогою дискретного перетворення Фур'є $F(k)$ функції $f(n)$ згідно

$$F(k) = \sum f(n) \exp(-i n 2 \pi k / N), \quad (1)$$

та автокореляційної функції $C(l)$ розподілу азимутального кута ϕ нанооб'єктів відповідно.

* vanjabylina@gmail.com

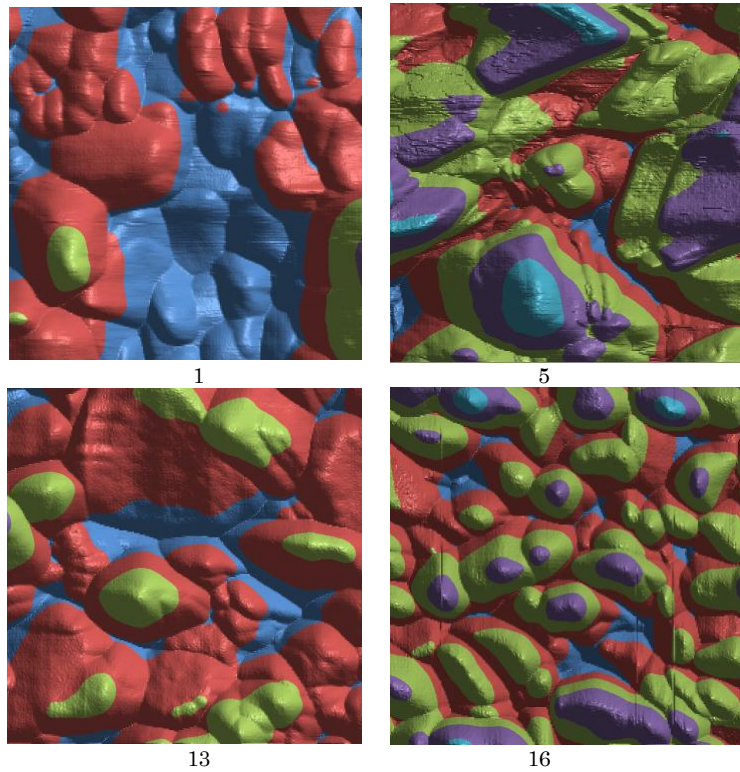


Рис. 1 – АСМ – топограми поверхні плівок SnTe на поліаміді. Числа відповідають номерам зразків табл. 1

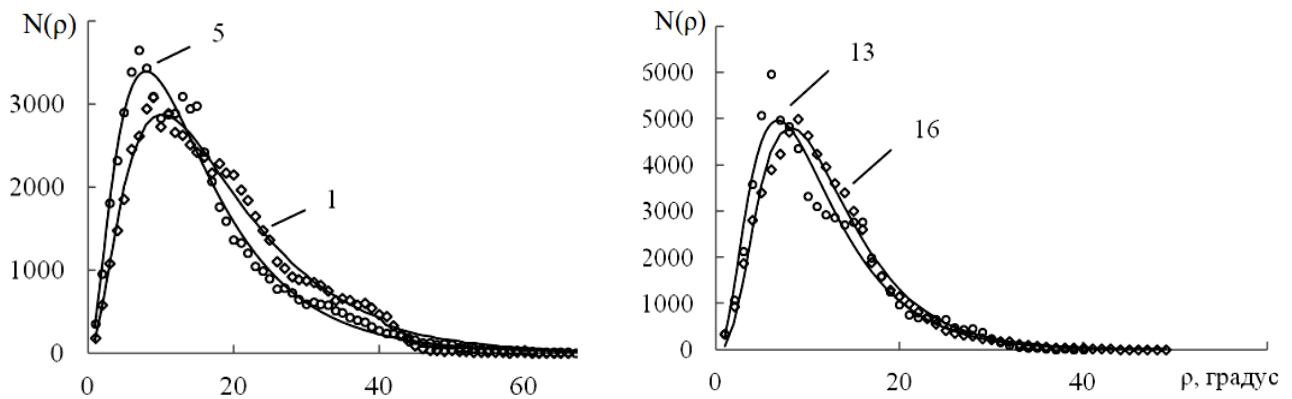


Рис. 2 – Розподіл полярного кута $N(\rho)$ для наноструктур на поверхні плівок SnTe / поліамід. Числа біля залежностей відповідають номерам зразків табл. 1

Таблиця 1 – Технологічні параметри осадження плівок SnTe на поліаміді

Зразок	Температура випарника $T_B, ^\circ\text{C}$	Температура підкладки $T_H, ^\circ\text{C}$	Час осадження τ , хв.
1	590	140	10
5	590	140	28
13	650	200	4
16	650	200	19

Таблиця 2 – Коефіцієнти апроксимації розподілу полярних кутів ρ функцією (3) для наноструктур у плівках SnTe / поліамід

Зразок	N_{max}	a	λ	β
1	720	2,94	1,56	0,539
5	1700	2,84	1,69	0,543
13	3600	3,93	2,54	0,545
16	1900	5,26	3,40	0,520

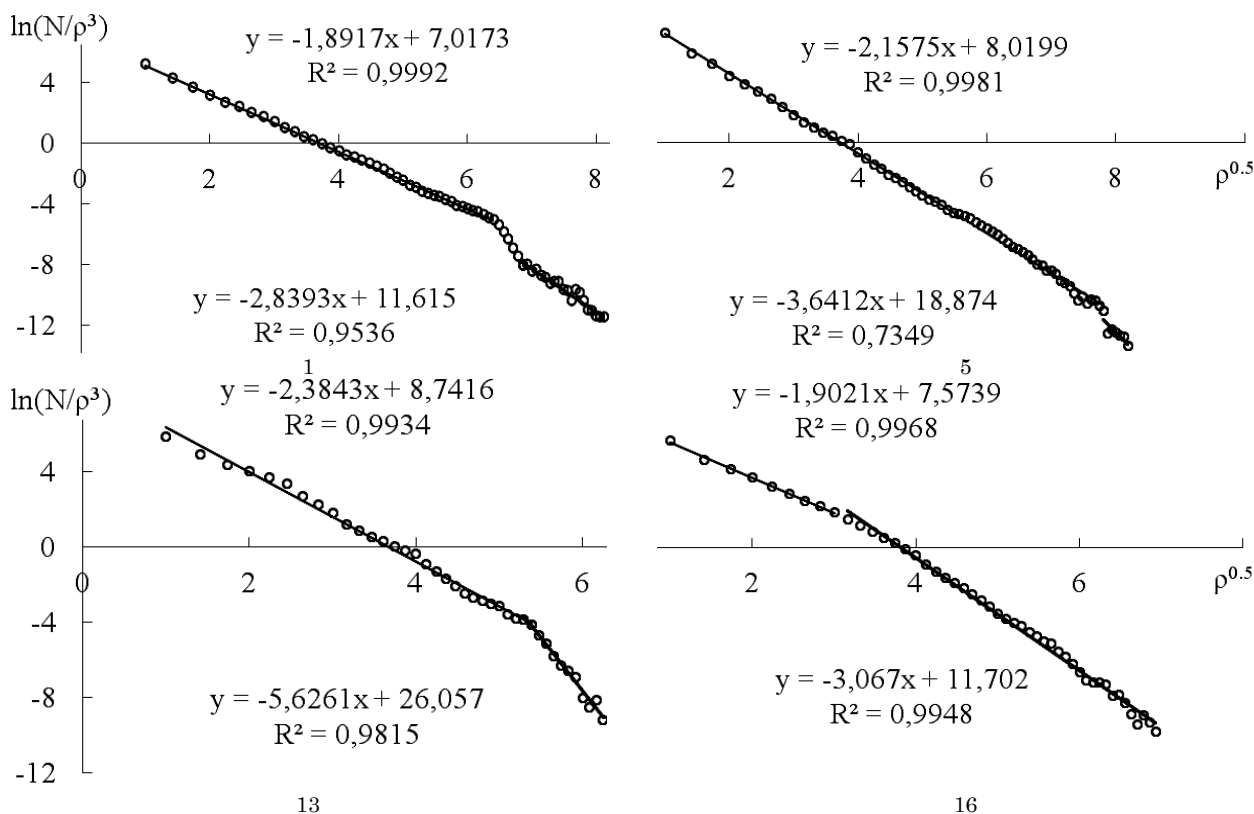


Рис. 3. Криві і функції ($y = \ln(N/\rho^3)$, $x = \rho^{0.5}$), а також значення коефіцієнта детермінації R^2 лінеаризованого розподілу полярного кута ρ для наноструктур на поверхні плівок SnTe / поліамід. Числа біля кривих відповідають номерам зразків табл. 1.

$$C(l) = (\sum f(l+n) f(n) / N)^{1/2} \quad (2)$$

Тут k – порядок гармоніки функції розподілу, n – номер експериментального значення кута φ , N – число значень кутів φ , l – крок зміщення функції розподілу.

Товщину шарів визначали за допомогою вимірювання висоти сходинки, отриманої шляхом видалення шару SnTe з частини поверхні кожного зразка.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як показали результати АСМ-досліджень конденсатів на поверхні структур SnTe / поліамід утворюється масив тривимірних острівців (рис. 1). Форма острівців – куполоподібна і нагадує форму «домекластерів» германію на кремнії [6]. При цьому спостерігається розкид острівців за розмірами. Середній перепад висот рельєфу на зразках 1, 5, 13, 16 (табл. 1) становить 100, 60, 40, 30 нм, а середній латеральний розмір об'єктів пірамідальної і клиноподібної форми 250, 500, 300, 100 нм відповідно. Відношення висоти цих об'єктів до поперечного перерізу є приблизно 0,4, 0,1, 0,1, 0,3. З останнього видно, що зі збільшенням часу осадження τ з 10 до 28 хв. при температурі підкладки $T_{II} = 140$ °С наноструктури на поверхні зливаються, їх концентрація зменшується у 2 рази з 10^9 см⁻² до $5 \cdot 10^8$ см⁻². Нанооб'єкти на поверхні плівок, вирощених при температурі $T_{II} = 200$ °С навпаки ізолюються при зміні часу осадження з 4 до 19 хв., а їх концентрація зростає у 5 разів з 10^9 см⁻² до $5 \cdot 10^9$ см⁻².

3.1 Розподіл полярного кута

Тезу про пірамідальну форму об'єктів на поверхні плівки має підтвердити або заперечити розподіл полярного кута ρ нормалі до поверхні ділянок плівки сканованої мікроскопом. Цей розподіл має бути вузьким в околі певного кута, що відповідає нахилу грани нанокристалів до горизонтальної поверхні плівки. На рис. 2 зображено гістограми розподілу полярного кута ρ , які відображають кількість значень N кута ρ , що потрапляють у інтервал $\Delta\rho = 1^\circ$. Видно, що зміна часу осадження τ і температури підкладки T_{II} суттєво не впливає на положення максимумів розподілу, який знаходиться в околі 10° . Підвищення температури осадження T_{II} з 140 до 200 °С звужує цей розподіл у ~ 2 рази. Таким чином, острівці мають плоску форму, на що вже вказували відношення їх висот до латеральних розмірів.

Розподіли полярних кутів апроксимували плавною функцією виду

$$N(\rho) = N_{max} \rho^a \exp(-\lambda \rho^\beta). \quad (3)$$

Тут N_{max} , a , λ , β – коефіцієнти апроксимації.

У табл. 2 наведено значення цих коефіцієнтів апроксимації. Видно (табл. 2), що коефіцієнт β для всіх залежностей приблизно однаковий, він відповідає $\beta \approx 0,5$. Для першої пари зразків 1 і 5 (табл. 2) коефіцієнти a і λ також приблизно однакові ($a \approx 3$, $\lambda \approx 1,6$). З цього слідує можливість лінеаризації експериментальних кривих у координатах $\ln(N/\rho^3)$ від $\rho^{0.5}$:

$$\ln(N/\rho^3) = \ln(N_{max}) - \lambda \rho^{0.5}. \quad (4)$$

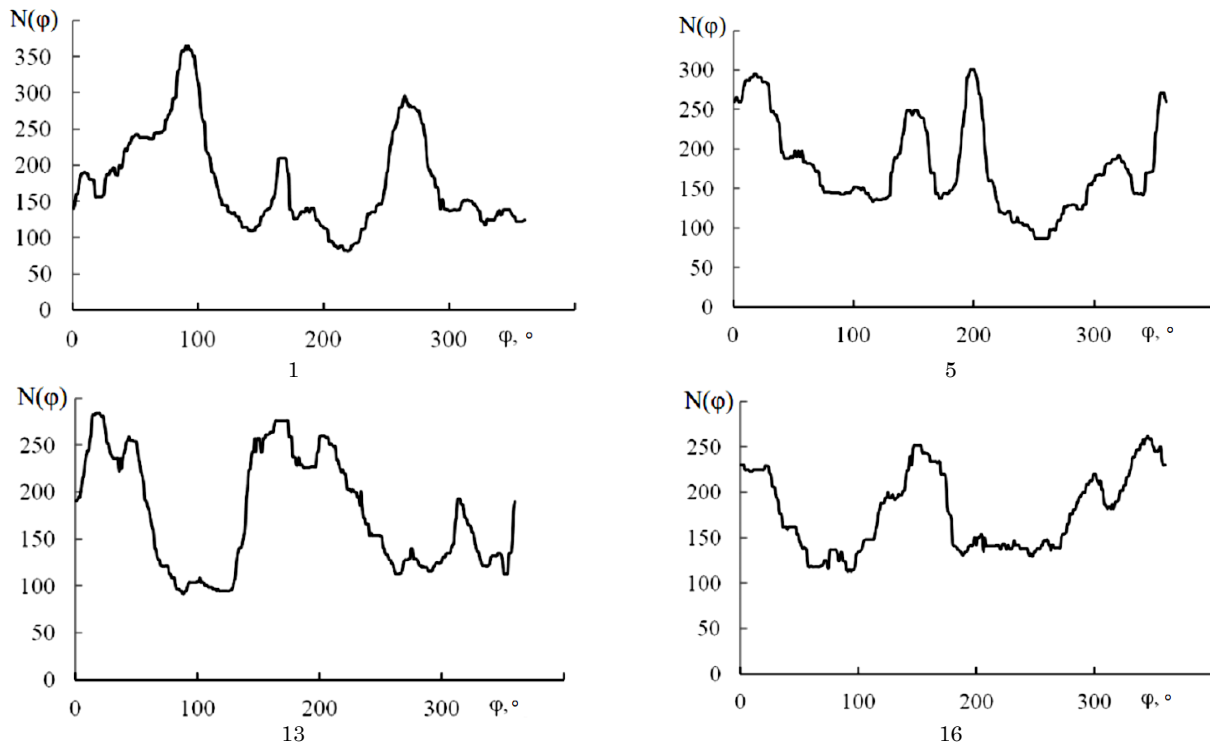


Рис. 4 – Розподіл азимутального кута $N(\varphi)$ для наноструктур на поверхні плівок SnTe / поліамід. Числа під графіками відповідають номерам зразків табл. 1

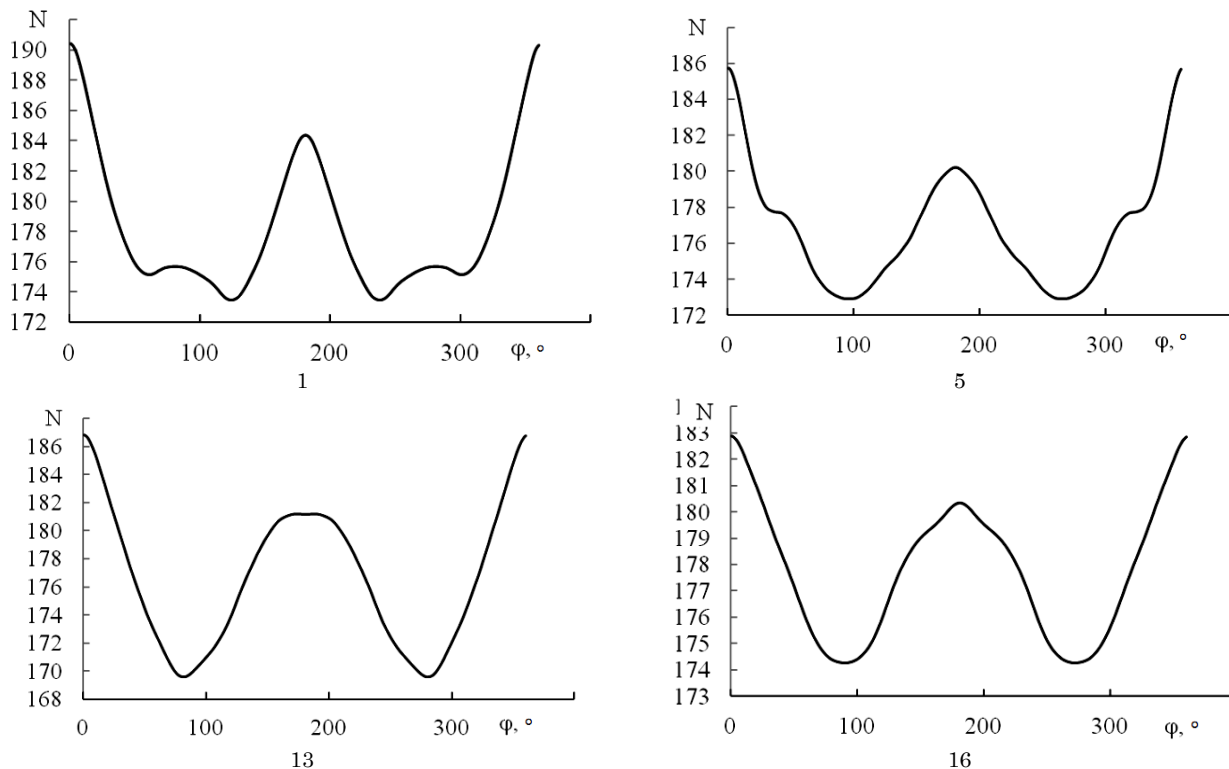


Рис. 5 – Автокореляційна функція азимутального кута φ для наноструктур на поверхні плівок SnTe / поліамід. Числа під графіками відповідають номерам зразків табл. 1

На рис. 3 представлено залежності (4) для досліджуваних зразків. У цих координатах експериментальні результати апроксимуються двома прямими, які можуть відповідати за різні процеси формування нанооб'єктів на поверхні конденсату: плоскі і сформовані

пірамідальні структури відповідно (рис. 1). При цьому виявилося, що точка перетину апроксимованими прямими осі абсцис для всіх зразків рівна приблизно 3,71, що відповідає куту $\rho = 14^\circ$.

3.2 Розподіл азимутального кута

Розглянемо еволюцію анізотропії поверхневих об'єктів в залежності від температурного режиму і часу осадження. Азимутальний кут φ представляє собою напрям орієнтації бічних поверхонь наноструктур у площині підкладки. Розподіли азимутальних кутів і автокореляційні функції цих розподілів, що відповідають зразкам 1, 5, 13, 16 наведено на рис. 4 і рис. 5 відповідно. Перша (1, 5) і друга (13, 16) пари зразків одержані за різних температурних умов, а в середині кожної пари час осадження зростає із номером зразка. Спостерігаємо чотири різних автокореляційних функції із максимумом для кута $\sim 180^\circ$, що відповідає наявності у об'єктів осі симетрії 2 порядку (рис. 5). В першій парі, отриманій при температурі підкладки $T_{\text{П}} = 140^\circ\text{C}$ і температурі випарника $T_{\text{В}} = 590^\circ\text{C}$ (зразок 1 з меншим часом осадження $\tau = 10$ хв., табл. 1) є додатковий пік біля $\varphi = 90^\circ$, що вказує на наявність осі 4 порядку. Зі збільшенням часу осадження до $\tau = 28$ хв. (зразок 5, табл. 1) цей додатковий пік зникає, але з'являються піки на $\varphi = 45^\circ$ і $\varphi = 120^\circ$ (рис. 4 – 5). Останнє значення кута вказує на вісь 3 порядку. Для зразків другої пари ($T_{\text{П}} = 200^\circ\text{C}$ і $T_{\text{В}} = 650^\circ\text{C}$) підвищення температури випарника на 60°C призвело до розширення піка, що знаходився на $\varphi = 180^\circ$ (рис. 4 – 13, 16). Збільшення часу осадження з 4 хв. (зразок 13, табл. 1) до 19 хв. (зразок 16, табл. 1) вплинуло на появу піка на 140° , що вказує на формування на поверхні конденсату пентагон додекаедрів (рис. 5 – 16).

3.3 Кути між гранями

Аналіз кутів між нормальними до 4 граней окремих наноб'єктів для зразка 1 (табл. 1) становлять 60° , що відповідає граням системи $\{110\}$ ромбічного додекаедра. Фур'є перетворення розподілу азимутального кута φ дає переважання осі 4 порядку над осями

вищого порядку у ~ 3 рази. Кути між 3 гранями деяких наноб'єктів зразка 5 (табл. 1) становлять 45° , 45° , 60° . Це означає, що додатково проявляються площини кристалів системи $\{100\}$ куба. За перетворенням Фур'є залишається переважання осі 4-го порядку над віссю 3-го порядку, але сумірною з віссю 4-го порядку стають осі 5, 6, 7, 8 порядків відповідно. На автоmodalній функції це проявляється піком на $\sim 45^\circ$. (рис. 5 – 5). Для зразків 13 і 16 (табл. 1) за Фур'є перетворенням спостерігаємо переважання осі 3-го порядку, а на атомодальній функції це відповідає кутові 120° . (рис. 5 – 13, 16).

За двогранними кутами θ наноб'єкти на поверхні конденсатів SnTe можуть відповідати гексаоктаедру із гранями $\{123\}$. Зокрема кут між гранями (123) і (132) становить $\theta = 21,8^\circ$, що спостерігається на експерименті.

4. ВИСНОВКИ

1 На основі АСМ-зображень поверхонь парофазних конденсатів SnTe / поліамід здійснено кристалографічний аналіз окремих наноутворень.

2 Лінеаризованою апроксимацією розподілу полярних кутів встановлено умови формування плоских і пірамідальних наноб'єктів при зміні часу осадження пари за різних температур підкладок.

3 Із використанням перетворення Фур'є та автокореляційної функції розподілу азимутальних кутів нанокристалітів показано, що у парофазних конденсатах SnTe / поліамід реалізуються складні кристалографічні форми, що відповідають площинам $\{100\}$ і $\{110\}$ куба і ромбічного додекаедра, а також площинам $\{123\}$ гексаоктаедра відповідно.

Робота виконана у рамках наукового проекту НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281).

Топологические особенности парофазных наноструктур SnTe на полиамиде

Я.П. Салий¹, И.И. Чавяк², И.С. Былина¹, Д.М. Фрейк¹

¹ Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,
ул. Шевченка, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина

² Ивано-Франковский национальный медицинский университет,
ул. Галицкая, 2, 76000 Ивано-Франковск, Украина

Приведены результаты исследования наноструктур на поверхности тонких пленок теллурида олова, осажденных из паровой фазы на подложках полиамида методом открытого испарения в вакууме. Компьютерный анализ результатов атомно-силовой микроскопии выявил влияние технологических факторов на особенности форм и поверхностной ориентации наноструктур. Показано, что наноструктуры различного размера являются куполообразными с малым отношением их высоты к латеральному диаметру. Установлено слабую зависимость симметрии островков от технологических факторов осаждения.

Ключевые слова: Теллурид олова, Наноструктуры, Парофазные технологии, Атомно-силовая микроскопия, Процессы роста.

Topological Features of the Vapor-Phase SnTe Nanostructures on PolyamideYa.P. Saliy¹, I.I. Chaviak², I.S. Bylina¹, D.M. Freik¹¹ *Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*² *Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Halyzka Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The results of the study of nanostructures on the surface of tin telluride thin films deposited from the vapor phase on polyamide substrates by open evaporation in vacuum are presented. Computer analysis of the results of the atomic force microscopy has revealed the influence of the technological factors on the shape features and surface orientation of nanoislands. It is shown that nanostructures of various sizes are dome-shaped with a small ratio of height to lateral diameter. A weak dependence of the island symmetry on the technological factors of deposition is found.

Keywords: Tin telluride, Nanostructures, Vapor-phase technology, Atomic force microscopy, Growth processes.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Д.М. Фрейк, М.А. Галуцак, Л.И. Межиловская, *Физика и технология полупроводниковых пленок* (Львів: Вища школа: 1988).
2. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, *Наноструктурированные халькогениды свинца* (Ярославль: ЯргУ: 2011).
3. А.Н. Михайлов, А.И.Белов, А.Б.Костюк, и др. *ФТТ 54* № 2, 347 (2012) (A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.B. Kostyuk, *Phys. Solid State* 57, 368 (2012)).
4. K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kosterz, H. Zogg, *Phys. Rev. Lett.* 90, 026104 (2003).
5. Ying Xu, Najeh Al-Salim, Justin M. Hodgkiss, Richard D. Tilley, *Cryst. Growth Des.* 11 No 7, 2721 (2011).
6. G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, A.A. Ohlberg, R.S. Williams, *Science* 279, 353 (1998).