

PACS numbers: 47.61.Jd, 61.46.Df, 68.55.A-, 68.65.Hb, 81.07.Ta, 81.15.-z, 81.16.-c

Парофазні методи одержання наноструктур

А. П. Шпак, Д. М. Фреїк^{*}, І. І. Чав'як^{*}, Ю. А. Куницький^{}**

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

^{}Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76000 Івано-Франківськ, Україна*

*^{**}Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Зроблено аналізу парофазних метод, — молекулярно-променевої епітаксії, гарячої стінки, відкритого випаровування, газодинамічного потоку, — одержання наноструктур на основі халькогенідів олова. Досліджено механізми зародження і росту та особливості процесів самоорганізації квантових точок і квантових кристалів.

Проведен анализ парофазных методов, — молекулярно-лучевой эпитаксии, горячей стенки, открытого испарения, газодинамического потока, — получения наноструктур на основе халькогенидов свинца. Изучены механизмы зарождения и роста, а также особенности процессов самоорганизации квантовых точек и квантовых кристаллов.

The analysis of vapour-phase methods such as the methods of molecular-beam epitaxy, hot wall, open evaporation, and gas-dynamic flow for fabrication of chalcogenide-lead-based nanostructures is performed. Mechanisms of nucleation and growth as well as features of self-organising processes of quantum dots and quantum crystals are studied.

Ключові слова: парофазні методи, наноструктури, квантові точки, квантові кристали, халькогеніди олова.

(Отримано 1 жовтня 2009 р.)

1. ВСТУП

Вузькощілинні напівпровідники IV–VI групи є об'єктом інтенсивних досліджень як із погляду цікавих модельних об'єктів [1, 2], так і їх практичного використання як оптико-електронних пристроїв для середньої і далекої інфрачервоної області оптичного спектру [3, 4]. Так, зокрема, комерційно оправданий діодний лазер із довжиною хвилі випромінення $\lambda \approx 20$ мкм було створено на основі цих сполук [5]. Крім того, телюрид оліва — один із перспективних термоелектричних матеріалів для середньої області температур 500–850 К [6]. Тонкі плівки халькогенідів оліва знайшли використання у багатофункціональних лінійках і цілих матрицях активних елементів [7–9].

Основним напрямком у сучасній фізиці, технології та електронній техніці є одержання, дослідження та використання напівпровідникових структур із лінійними розмірами, меншими ~ 100 нм [10]. За таких умов має місце квантовий розмірний ефект, що виявляється у залежності властивостей від форм і розмірів наноструктур [11]. Сучасні технології мають можливості одержання нуль-, одно- і двовимірних структур [12].

Традиційними методами одержання наноструктур напівпровідникових сполук IV–VI є парофазні [13–16]: молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) (molecular-beam epitaxy—МВЕ), «гаряча стінка» ГС («hot wall»—НВ). В роботах [17–27] описано оригінальні результати у цьому напрямку та доведено можливість одержання наноструктур за реалізації механізмів росту за Странські–Крастановим (Stranski–Krastanov) [21, 22, 24] і Фольмером–Вебером (Volmer–Weber) [23].

Мета роботи — дослідження механізмів зародження, росту та особливостей процесів самоорганізації квантових наноструктур IV–VI груп при парофазних методах їх формування.

2. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВОЇ ЕПІТАКСІЇ

2.1. Техніка експерименту

Атомові або молекулярні жмути у методі МПЕ створюються в ефузійних комірках при достатньо високій температурі і спрямовуються на нагріту до необхідної температури монокристалічну підкладку (рис. 1). Атоми в жмутах рухаються за інерцією в надвисокому вакуумі, не стикаючись один з одним або будь-якими іншими атомами. МПЕ забезпечує епітаксійний ріст тонких плівок напівпровідникових сполук за рахунок реакцій між компонентами атомових або молекулярних жмутів з поверхнею підкладки. Швидкість осадження речовини на підкладку за порядком величини звичайно складає один моноатомовий шар у секунду. Одержання якісних структур можливе при ви-

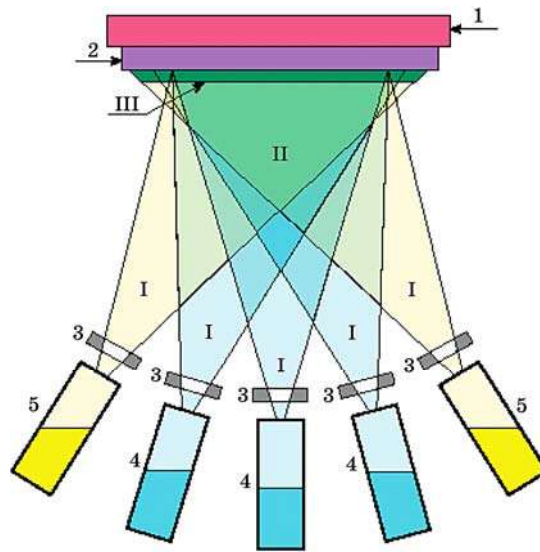


Рис. 1. Схема методу МПЕ для одержання плівок і наноструктур [10]: 1 — блок нагрівання; 2 — підкладка; 3 — заслінка окремої комірки; 4 — ефузійні комірки основних компонентів; 5 — ефузійні комірки легувальних домішок; I — зона генерації молекулярних жмутів; II — зона змішування жмутів елементів; III — зона конденсації та зростання плівки на підкладці.

користанні високочистих джерел компонент і за умови точного контролю температур підкладки і джерел, що може бути реалізовано лише при комп'ютерному управлінні параметрами процесу росту.

2.2. Механізм росту

Епітаксійний ріст у методі МПЕ включає наступні елементарні процеси: 1) адсорбція падаючих на підкладку атомів або молекул, що становлять вирощувану сполуку; 2) міграція адсорбованих атомів по поверхні підкладки (їй може передувати дисоціація молекул вирощуваної сполуки); 3) вбудовування атомів у кристалічні ґратниці підкладки або моноатомовий шар гетероструктури, що росте; 4) термічна десорбція атомів, що не вбудувалися в кристалічні ґратниці; 5) утворення та подальший ріст двовимірних зародків кристалу на підкладці або на поверхні шару, що росте; 6) взаємна дифузія атомів, що вбудувалися в кристалічні ґратниці.

Температура підкладки T_p визначає співвідношення між потоками адсорбції і десорбції атомів, що входять до складу структури, яка росте. При адсорбції, наприклад, телюру та при рості телюриду оліва важливу роль відіграє те, в якій молекулярній формі (Te_2 або Te_4)

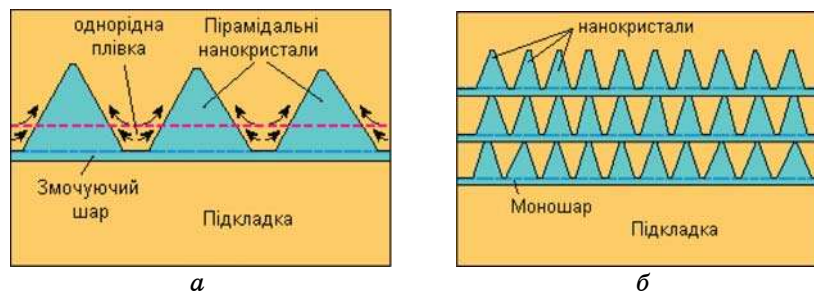


Рис. 2. Утворення пірамідальних острівців у результаті трансформації плоских шарів (пунктир), вирощених на підкладці з відмінними параметрами ґратниць (а); система зв'язаних вертикально квантових точок (б) (механізм Странскі–Крастанова) [10].

аніонна компонента доставляється на поверхню, де відбуваються дисоціація молекул і подальше вбудовування атомів у кристалічні ґратниці. Температура підкладки $T_{\text{п}}$ визначає швидкість поверхневої дифузії, що передуює вбудовуванню атомів у кристалічні ґратниці. Ця температура повинна бути достатньо високою, щоб забезпечити необхідну кількість ($\sim 10^4$) дифузійних стрибків атомів на поверхні, перш ніж вони займатимуть рівноважне положення у ґратниці.

При знижених температурах осадження та моношаровому рості напівпровідника з параметрами кристалічних ґратниць, відмінними від параметрів ґратниць підкладки, можна одержати на її поверхні росту майже однакові за розміром острівці [16]. Острівці осажденного напівпровідника пірамідальної форми практично не містять дефектів, є квантовими точками. Рушійною силою утворення острівців, а не плоского шару є прагнення системи до мінімуму енергії. При незбігу параметрів ґратниць виникають пружні деформації як острівця, що утворився, так і підкладки. Якщо в процесі росту поверхня залишається плоскою (пунктир на рис. 2, а), то енергія пружної деформації зростає, а енергія поверхні практично не змінюється. При певній товщині (зазвичай декілька моношарів) такий стан стає енергетично не вигідним. Мінімуму енергії системи відповідатиме утворення тривимірних острівців-пірамід (стрілки на рис. 2, а), в яких основа буде сильно деформована, але деформація зменшуватиметься у міру віддалення від підкладки до вершини піраміди. Основним механізмом формування квантових точок є висхідна дифузія у полі неоднорідних напружень.

Утворення узгоджено-напружених острівців на поверхні залежить від двох параметрів: розладнання ґратниці і кількості осажденного на поверхню матеріалу. Мінімум енергії відповідає утворенню однакових за розміром і формою острівців [9, 12]. У такий спосіб вдається виростити не тільки моношар пірамід на поверхні

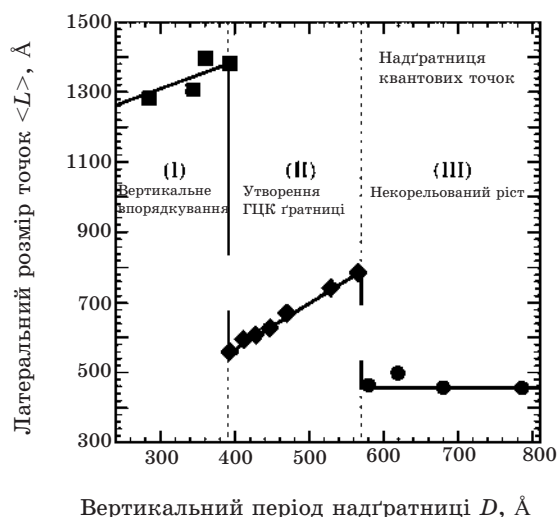


Рис. 3. Залежність середньої віддалі між квантовими точками (у площині шару) у надгратницях квантових точок PbSe від товщини шару $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ між шарами PbSe. Видно три режими: I — вертикальне впорядкування; II — утворення ГЦК-гратниці; III — некорельований ріст [22].

підкладки, але і послідовні шари (рис. 2, б). При цьому вершини пірамід є зародками утворення пірамід у новому шарі — має місце утворення штучних або так званих квантових кристалів.

2.3. Квантові кристали

Методом МПЕ за рахунок підбору оптимальних умов росту (на процес формування квантових точок впливає безліч чинників — температура підкладки, швидкість росту, кількість осаженого матеріялу, властивості використовуваних матеріялів, кристалічна досконалість підкладки і т.д.) досягнуто певних успіхів у розв'язанні проблеми формування однорідних масивів квантових точок сполук IV–VI [17–24]. Але, мабуть, чи найбільш інтригуючими виявилися результати, одержані при зростанні багатошарових структур квантових точок [21, 22, 24]. Були знайдені такі цікаві ефекти, як поява спонтанного впорядкування в розташуванні квантових точок не тільки у вертикальному напрямі (напрямі росту), але і в площині шару, а також зменшення розкиду розмірів квантових точок [24].

У роботах [21, 22, 24] досліджено вплив товщини шару матеріялу, з якого утворюються нанорозмірні острівці (PbSe в даному випадку) і температури підкладки, при якій відбувається ріст структури, на формування впорядкованих масивів квантових точок в системі PbSe/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Показано, що в структурах може реалізуватися де-

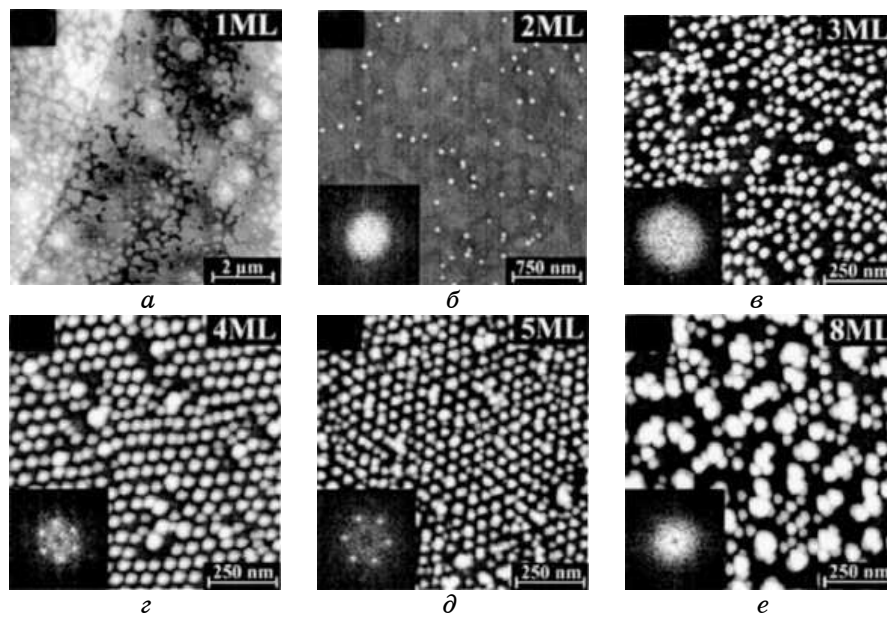


Рис. 4. Одержані за допомогою атомово-силової мікроскопії (АСМ) зображення верхнього (незарощеного) шару квантових точок PbSe при різних номінальних ростових товщинах шару PbSe (від одного до восьми моношарів) для надґратниці квантових точок (100 періодів); квантові точки вирощувалися при температурі 360°C. На вставці — результат математичного оброблення (спектр потужності) одержаних зображень; видно появу шести піків при впорядкуванні розташування квантових точок у площині шару (гексагональна ґратниця) [24].

кілька різних режимів (рис. 3): неврегульоване розташування квантових точок; впорядковане розташування квантових точок, відповідне гранецентрованим кубічним ґратницями, наявність лише вертикальної кореляції в розташуванні квантових точок [22]. Тривимірне впорядковане розташування «штучних атомів» має місце лише в досить вузькому діапазоні номінальної ростової товщини шару PbSe (номінальна товщина шару відповідає товщині однорідного шару речовини, яка б вийшла, за умови, що матеріал розподілився по поверхні рівномірно) і температур (рис. 4 і 5).

Можна також бачити, що при появі тривимірного впорядкування зменшується розкид розмірів квантових точок (рис. 6). Це пов'язано з тим, що після вирощування першого шару квантових точок кристалічні ґратниці деформовані, причому, внаслідок анізотропії пружних властивостей напруження розподілені неоднорідно. Таке неоднорідне поле напружень визначає переважні місця для формування наступного шару квантових точок. Зокрема, для системи PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe, у певному діапазоні розмірів квантових точок існує три переважні по-

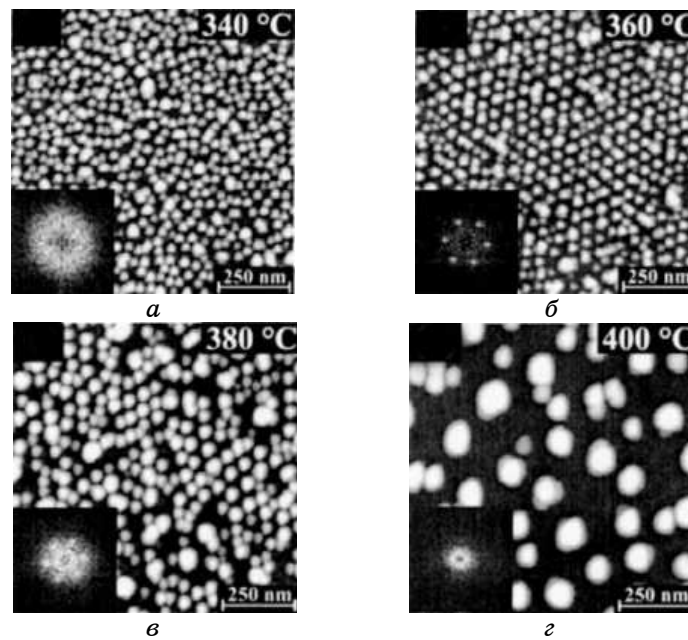


Рис. 5. АСМ-зображення верхнього (незарощеного) шару квантових точок PbSe для надґратниці квантових точок (30 періодів) при номінальній товщині шару PbSe п'ять мономолекулярних шарів для ростових температур від 340°C до 400°C. На вставці — спектр потужності зображень; видно появу шести піків при впорядкуванні ґратниці розташування квантових точок у площині шару (гексагональна ґратниця) [24].

зиції (зміщені щодо тієї, яка знаходиться під ними квантової точки у площині, перпендикулярній напрямку росту), результатом чого і є формування спостережуваної на рис. 4 і 5 гексагональної двовимірної структури квантових точок.

Існують нижній і верхній критичні розміри квантових точок, при яких спостерігається тривимірне впорядкування їх масивів. При малій номінальній ростовій товщині шару квантові точки або взагалі не утворюються (рис. 4, *a*), або утворюються розміром нижче за критичний (рис. 4, *e*, *c*), і створювані ними напруження виявляються дуже малі, щоб «прив'язати» квантові точки в наступному шарі до певних місць. Якщо ж розміри квантових точок перевищують верхній критичний розмір, то в результаті збільшення їх розмірів і зменшення віддалі між ними на поверхні, де напруження мінімальні, ріст наступних квантових точок у сусідніх мінімумах вже неможливий і переважає вертикальне впорядкування — точка над точкою (цій ситуації відповідає рис. 4, *e*). Залежність розміру квантових точок, що утворюються, від температури підкладки $T_{\text{п}}$ призводить до подібної поведінки (рис. 5).

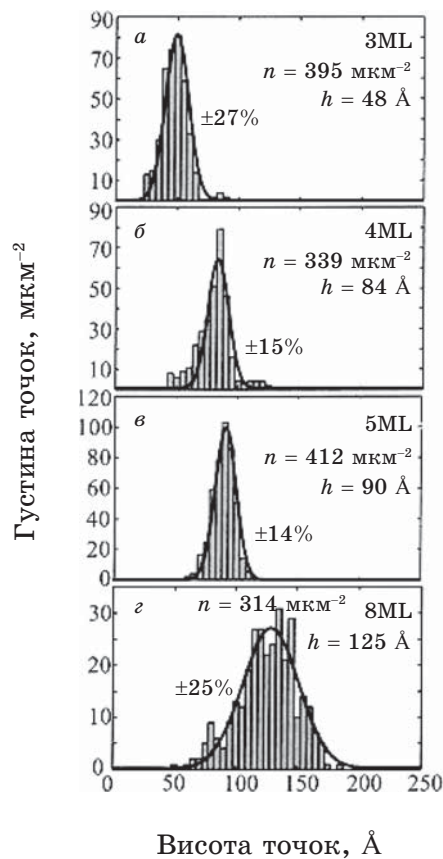


Рис. 6. Залежність розподілу за густиною квантових точок від номінальної ростової товщини шару PbSe [24].

Одна з найважливіших задач пов'язана із створенням напівпровідникових лазерів на квантових точках [12], де використання багат шарових структур і зменшення розкиду розмірів квантових точок дозволяють збільшити ефективність роботи лазера (за рахунок збільшення числа «працюючих» штучних атомів). Крім того, за рахунок наявності зв'язку між шарами квантових точок іноді вдається одержати із структур те, що за звичайних умов одержати не можна. За рахунок росту двошарових структур квантових точок, в яких перший шар є «затравкою» для другого, і відповідного підбору технологічних параметрів при рості кожного шару вдалося зсунути лінію люмінесценції квантових InAs/GaAs точок у довгохвильову область до 1,4 мкм при кімнатній температурі при збереженні високої ефективності люмінесценції (довжини хвиль 1,3 мкм і 1,55 мкм оптимальні для роботи з оптоволоконними системами передачі інформації).

3. МЕТОД ГАРЯЧОЇ СТІНКИ

Введення системи теплових екранів між випарником і тримачем підкладки (рис. 7) сприяє тому, що не тільки прямі, але і відбиті молекули конденсуються на підкладках [9]. Тепловий екран виконує роль поверхневого джерела, внаслідок чого значно збільшується швидкість конденсації при сталій температурі випаровування.

У роботах [17–20, 27] методами атомово-силової мікроскопії досліджено особливості формування наноструктур PbTe на відколах BaF₂ (111), лосняку-мусковіту (0001), одержаних методом гарячої стінки.

Результати дослідження процесів росту нанокристалів PbTe на свіжих відколах (111) кристалів BaF₂ наведені на рис. 8. Встановлено, що температура підкладки має визначальний вплив на механізм їх формування. При низькій температурі підкладки (~ 570 К), ріст nanoострівців подібний до тривимірного утворення зародків згідно з механізмом Фольмера–Вебера, де практично весь матеріал переходить у nanoострівці (рис. 8). Збільшення температури до 619 К викликає виникнення двомірних фрагментів, які можуть вкрити значну область підкладки (механізм Франка–Ван-дер-Мерве). У даному випадку nanoострівців з'являються як на чистій підкладці, так і на плято (рис. 8, б).

Тут, ймовірно, потрібно розглядати комбінацію механізмів росту Фольмера–Вебера і утворення псевдоморфного двовимірного шару, які супроводжуються зародкуванням nanoострівців згідно з меха-

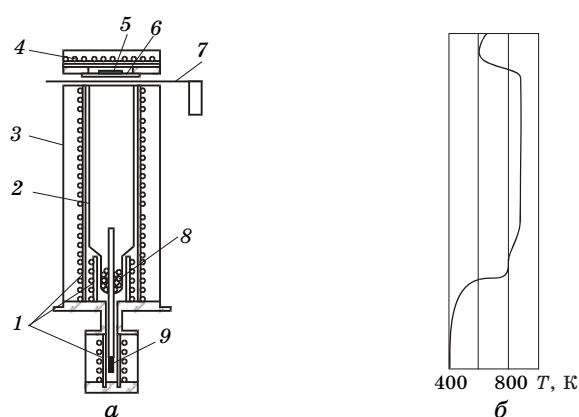


Рис. 7. Конструкція (а) і температурний профіль (б) випарної комірки для одержання плівок $A^{IV}B^{VI}$ методом гарячої стінки [9]: 1 — нагрівники стінок камери, основного і додаткового джерел; 2 — кварцова камера; 3 — радіаційний екран; 4 — нагрівник підкладок; 5 — підкладка; 6 — маска; 7 — механічна заслінка; 8 — джерело основного матеріалу; 9 — легувальне джерело.

нізом Странські–Крастонова. Подальше відносно мале збільшення $T_{\text{п}}$ до 623 К визначає утворення аномально великих наноострівців з явним кристалографічним гранеутворенням (трикутна піраміда) (рис. 8, в). Підвищення температури стінки до 763 К при середній температурі підкладки близько 616 К призводить до істотного збільшення щільності і розмірів наноострівців і відсутності двовимірних фрагментів плято (рис. 8, з). За таких умов зростання наноострівців повертається знову до механізму Фольмера–Вебера.

Процеси зародкування, поверхневої дифузії і міграції центрів утворення зародків на поверхні росту можна прослідкувати поетапно з використанням різного часу осадження. На початковому етапі осадження формується багато (понад 350 мкм^{-2}) малих наноострівців діаметром 20–40 нм і висотою до 2 нм. При подальшому осадженні матеріалу внаслідок поверхневої дифузії та міграції наноос-

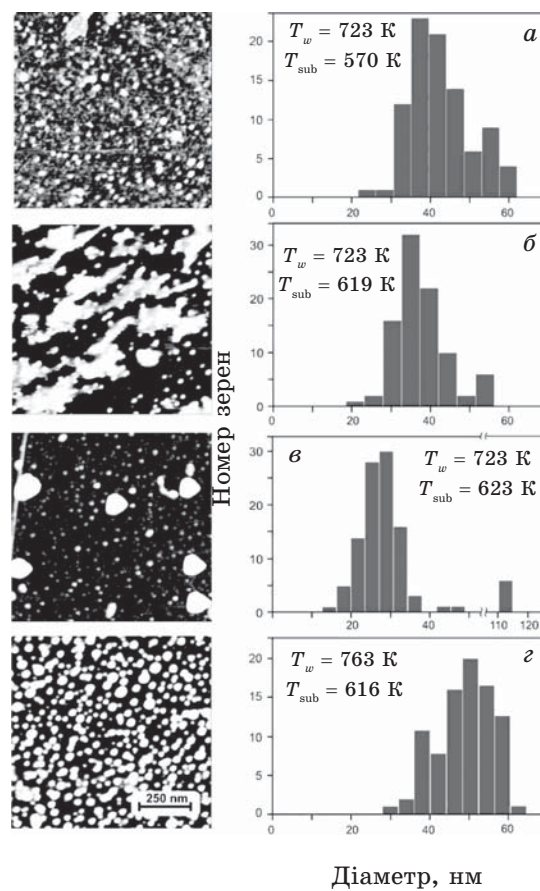


Рис. 8. АСМ-зображення процесів росту PbTe/BaF₂ у методі гарячої стінки від температури підкладки і гістограми діаметра наночастинок [17].

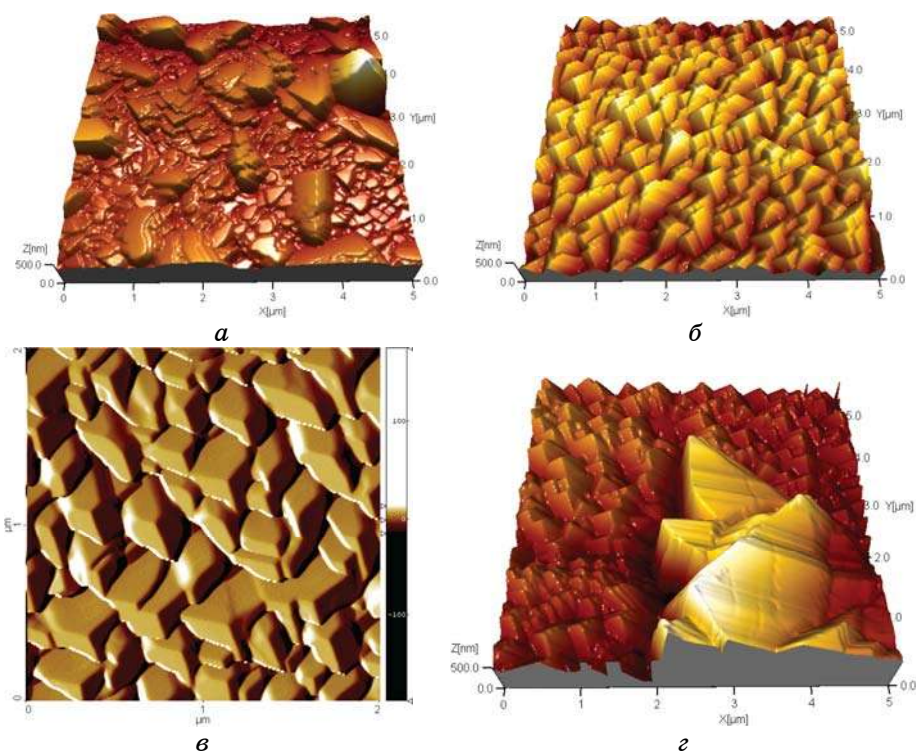


Рис. 9. Топологія поверхні нанокристалічних структур PbTe на відколах (0001) лосняку-мусковіту, вирощених за температур $T_{\text{п}}$ [К]: *a* — 353, *б* — 380, *в* — 408, *г* — 633 [18].

трівців істотно зменшується їх густина (близько 200 мкм^{-2}) та нерегулярно збільшуються їх розміри. На цьому етапі з'являються великі пірамідальні наноострівці.

Таким чином, варіюючи температурні режими в ростовій камері та кількість осадженого матеріалу можна реалізувати різні механізми росту наноструктур, контролювати їх форму та розміри.

Деякі результати дослідження морфології поверхонь наноструктур PbTe на відколах лосняку-мусковіту (0001) наведено на рис. 9. Аналіза цих результатів дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур залежно від температури росту (рис. 9) та їх товщини.

Так, зокрема, низькі температури осадження $T_{\text{п}} = 353 \text{ К}$ (рис. 9, *a*) сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенційному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту $0,2\text{--}1,4 \text{ мкм}$ значно перевищують розміри у нормальному напрямку — висота нанокристалів $\sim 100 \text{ нм}$. Підвищення температури росту

до $T_n = 380\text{--}408\text{ К}$ призводить до формування більш однорідних нанокристалів як по формі (рис. 9, б, в), так і за лінійними розмірами в азимутальному та нормальному напрямках до поверхні підкладки. Лінійні розміри кристалів у площині підкладки $0,1\text{--}0,7\text{ мкм}$ за цих умов осадження значно перевищують їх висоту $100\text{--}350\text{ нм}$.

Подальше підвищення температури осадження до $T_n = 633\text{ К}$ призводить до росту на фоні сформованих кристалів діаметром $0,2\text{--}0,8\text{ мкм}$ і висотою $100\text{--}400\text{ нм}$ окремих «гігантів» із $1,6\text{--}1,8\text{ мкм}$ в основі і висотою до $300\text{--}1200\text{ нм}$ (рис. 9, з). Зауважимо, що із підвищенням температури росту T_n шорсткість поверхні нанокристалічних структур зростає і складає $\sim 33\text{ нм}$ (353 К), $\sim 49\text{ нм}$ (383 К) і $\sim 86\text{ нм}$ (633 К), відповідно. Цікавою є залежність топології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок характерним є формування наноструктур із заокругленими гранями і без чіткого огранювання, висота яких сягає до $\sim 200\text{ нм}$, а інші лінійні розміри знаходяться в межах $0,1\text{--}0,6\text{ мкм}$. Збільшення часу осадження і товщини конденсату до $5,4\text{--}6,5\text{ мкм}$ сприяє формуванню нанокристалів різної висоти $50\text{--}400\text{ нм}$ з лінійними розмірами в основі до 1 мкм .

Таким чином, описаний процес росту нанокристалів на лосняку характерний для механізму епітаксії Фольмера–Вебера [9, 23]. Тривимірні кристали зароджуються при незначному пересиченні, коли адшар надзвичайно розріджений, що характерно для слабкої адгезії, яка обумовлює орієнтаційно виражений зв'язок кристалу-конденсату з підкладкою. Після утворення (спікання) суцільного шару із нанокристалів виникають нові центри зародження.

Формування тетраедрів із нахиленими до поверхні підкладки гранями (рис. 9, б, в) має енергетичне підґрунтя — зменшення поверхневої енергії меж. Це пов'язано з тим, що їх поверхня «покрита» йонними рядами із щільним пакуванням, які не несуть електричного заряду (особливість напрямків $\langle 100 \rangle$ у кристалах із структурою типу NaCl). Такі межі добре описуються моделлю за Бренденом [9].

4. ОСАДЖЕННЯ ІЗ ГАЗОДИНАМІЧНОГО ПОТОКУ ПАРИ МЕТОДОЮ ГАРЯЧОЇ СТІНКИ

Альтернативним до МПЕ є технологічний процес вирощування наноструктур із газодинамічного потоку пари [9].

4.1. Елементи теорії газодинамічного потоку пари

На рисунку 10 наведено схему реактора для реалізації газодинамічного потоку пари. Профілі газодинамічних змінних розраховуються як функції від безрозмірної координати $\xi = (x - x_{кр}) / (L - x_{кр})$. Нормування параметрів пари виконується до значення в початко-

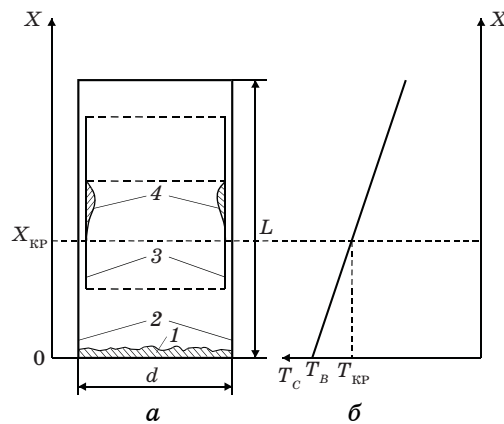


Рис. 10. Схема реалізації газодинамічного потоку пари у квазізамкненому об'ємі (а) і розподіл температури T_c вздовж стінки камери (б) [9]: 1 — навантаження для випаровування; 2 — стінки камери; 3 — підкладка; 4 — конденсат.

вому газодинамічному перерізі або за їх значеннями у критичному перерізі конденсації [9]. В інтервалі $x_0 \leq x \leq x_{кр}$ параметри пари, яка рухається в циліндрі істотно не змінюється. Змінюючи значення ξ (від 0 до 1), можна обчислити відповідні значення Махового числа:

$$M(\xi) = 1 + 1,91\xi - 1,325\xi^2 + 1,48\xi^3 + \dots \quad (1)$$

Коефіцієнт конденсації α , нормовані значення густини (ρ/ρ_1), температури (T/T_1), витрати (G/G_1), швидкості потоку (u/u_1) пари, швидкості результуючої конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступеня пересичення парової фази (ψ) можна розрахувати за наступними виразами:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left(-\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right), \quad (2)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}, \quad (3)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}, \quad (4)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}, \quad (5)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3, \quad (6)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}, \tag{7}$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left(-\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right], \tag{8}$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_c)}. \tag{9}$$

Нормувальний параметер ω_1 являє собою потік частинок пари, що падає на стінку у початковому газодинамічному перерізі:

$$\omega_1 = \frac{u_1 \rho_1 d}{4 \rho_{TB} (L - x_{кр})}, \tag{10}$$

де ρ_{TB} — густина масивного матеріалу.

У виразі для ступеня пересичення парової фази (9) чисельник дорівнює густині пари в деякому перерізі $\rho(T)$, а знаменник — густині насиченої пари $\rho_H(T_c)$ при температурі стінки камери в цьому ж перерізі.

Результати комп'ютерного розрахунку залежностей профілів термодинамічних параметрів пари (ψ , α , ω^*) для ізольованої витратної дії від безрозмірної координати ξ чи T_H для $x_{кр}$ і градієнту температури вздовж стінок dT_c/dx для телюриду оліва наведено на рис. 11.

Межі зміни технологічних параметрів: $0 \leq \xi \leq 1,0$; $900 \leq T_c \leq 1400$ К; $dT_c/dx = 5-8$ К/см; $L = 8$ см; $d = 3$ см. Аналіза діаграм дозволяє зробити певні висновки про характер зміни параметрів пари, а також

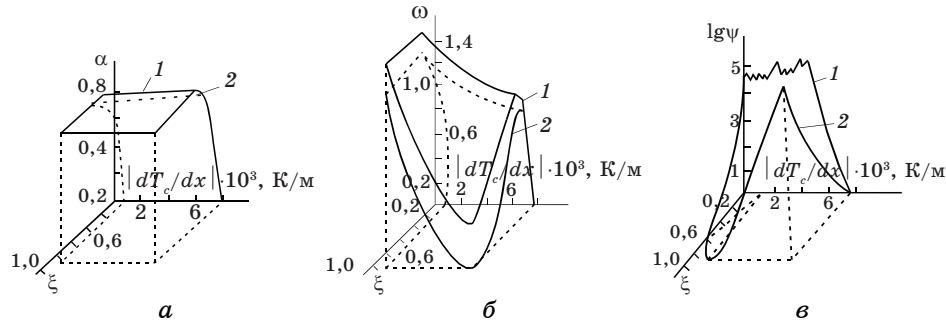


Рис. 11. Залежність розрахованих значень коефіцієнта конденсації α , результуючої швидкості конденсації ω^* й ступеня пересичення парової фази ψ SnTe від градієнту температури dT_c/dx і безрозмірної координати ξ (температура випаровування T_B [К]: 1 — 900, 2 — 1200; $L = 8$ см, $d = 3$ см [9]).

оптимальних режимів формування наноструктур. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки $x_{кр}$, на якій відсутній конденсат, зростає як при збільшенні температури випаровування T_B , так і зменшенні градієнту температури dT_c/dx . Зменшення значення градієнту температури сприяє більш різкому зростанню $x_{кр}$, ніж збільшення температури випаровування. При достатньо малих значеннях градієнту $dT_c/dx = 5 \text{ К/см}$ для $T_B = 900\text{--}1400 \text{ К}$ віддаль критичного перерізу перевищує довжину камери ($x_{кр} > L$) і рівноважна конденсація пари проходить за межами випарної камери. Коефіцієнт конденсації α , як і швидкість конденсації ω^* й пересичення ψ , залежить переважно від температури випаровування T_B , градієнту температури вздовж стінок dT_c/dx , і визначається місцем розміщення конденсуючої підкладки ξ . На ділянці $x = x_{кр}$, $\xi = 0$ конденсація пари відсутня ($\alpha = 0$). При $0 \leq \xi \leq 0,4$ спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації $0 \leq \alpha \leq 0,9$. Для безрозмірної координати $0 \leq \xi \leq 1$ внесок ревіпаровування зменшується, і коефіцієнт α наближається до одиниці (рис. 11, а).

Результуюча швидкість конденсації пари ω^* на стінки камери залежить від технологічних параметрів ξ , dT_c/dx , T_B . Початкове збільшення нормованої швидкості конденсації обумовлене зменшенням ревіпаровування пари (рис. 11, б). Подальший більш плавний спад ω^* визначається зменшенням тиску пари у камері. Пара може настільки розрідитися, що газодинамічний потік перетвориться у молекулярний. Положення максимуму швидкості конденсації відповідає умовам синтезу плівок найбільшої товщини. Зменшення dT_c/dx призводить до зсуву ξ_{max} , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації у області великих значень безрозмірної координати. Так само діє збільшення температури випаровування (рис. 11).

4.2. Структура і процеси росту нанокристалів

На підкладках із відколів лосняку, розташованих у напрямку руху пари, у області критичного перерізу ($x = x_{кр}$) при $\psi = 1,8\text{--}6,2$, $\alpha = 0,1\text{--}0,2$, $\omega^* = 0,2\text{--}0,4$, не дивлячись на наявність переважних напрямків газового потоку, відбувається ріст окремих структурно-досконалих тривимірних частинок-тетраєдрів (рис. 12, а-г). В умовах зростання, близьких до нормальних, не спостерігається викривлення ребер, які обмежують форми кристалів. Грані, ребра і верши-

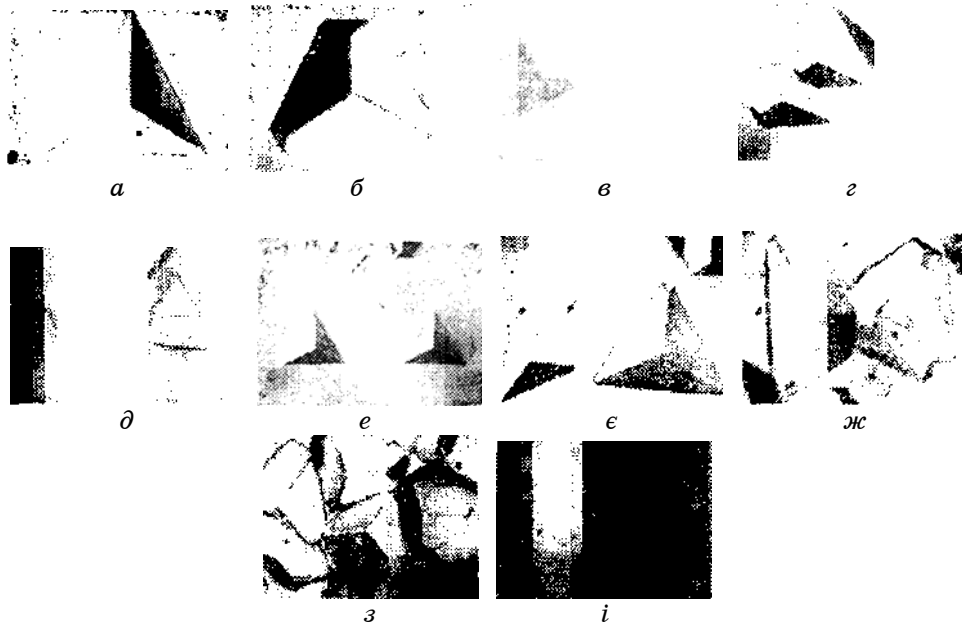


Рис. 12. Залежність процесів росту і формування наноструктур SnTe на підкладках із відколів лосняку, розміщених вздовж газодинамічного потоку пари від величини її пересичення ψ [9]: *a, б* — 2, 4, *в, г, д, е* — 12, *є* — 34, *ж* — $2 \cdot 10^2$, *з, і* — $3 \cdot 10^4$ при $\frac{dT_c}{dx} = -5 \cdot 10^3$ К/м, $L = 8$ см, $d = 3$ см.

ни переміщуються узгоджено. Поверхнева густина кристалографічних форм складає $2 \cdot 10^6$ м⁻², що у 10^7 – 10^9 разів менше густини зародків при одержанні плівок відкритим випаровуванням у вакуумі. На гранях {111} кристалів-зародків при сильних збільшеннях помітна шарова будова. У ряді випадків спостерігається також утворення пірамід 3*t*-симетрії, але зі зрізаними вершинами (рис. 12, *б*).

При віддаленні від поверхні випарника вздовж осі камери і зростанні пересичення пари значно збільшується густина кристалів-зародків, зменшуються їх лінійні розміри (рис. 12, *є, ж*). За таких умов кристалізації змінюється топологія пірамід росту, їх симетрія знижується від 3*t* до *t* і до 1. Найчастіше виявляється трансформація основ пірамід. Причиною спостережуваних явищ у групах пірамід може бути, зокрема, те, що вони закривають одна одну від напрямлених потоків пари, яка підживлює ріст нанокристалів. При значних пересиченнях $\psi > 10^2$, $a = 0,9$ – $1,0$, $\omega^* = 0,9$ симетрія пірамід ще більше знижується (рис. 12, *ж*). У більшості випадків вони втрачають тригональну форму. Переважаючим механізмом росту є розростання і зрощення тривимірних острівців первинних за-

родків за методою Фольмера–Вебера. Зрощення острівців без злиття частинок викликає появу дефектів і пор на межах. Слід зазначити анізотропію спікання зародків. Легко зростаються тетраедри, розташовані вершинами один до одного у напрямку $\langle 112 \rangle$. Значно важче спікаються двійникові кристали з протилежною орієнтацією. При цьому утворюються канали вздовж напрямів $\langle 110 \rangle$. Округлення кутів, що відбувається в процесі зростання, полегшує процес спікання.

Після утворення суцільної структури на її поверхні виникають нові центри зародження (рис. 12, *з, і*). У деяких випадках на поверхні можна спостерігати своєрідні фігури зростання, що є зрізаними тетраедрами або їх комплексами, а також кристали з гексагональною симетрією. У таких епітаксійних структурах виникає перехідна область порядку середніх розмірів острівців, що утворюються з окремих зародків до моменту їх спікання в суцільний шар. При автотепітаксії спостерігається «проростання» дисльокацій, двійникових меж, дефектів пакування з нижнього шару у верхній, а також прояв принципу «еволюційної селекції». Ростуть швидше кристали переважних орієнтацій. Результати, наведені для телюриду оліва, відображають загальну закономірність процесів зростання епітаксійних плівок, одержаних з температурно-градієнтними стінками.

5. ВІДКРИТЕ ВИПАРОВУВАННЯ

В [19] досліджено можливості формування наноструктур PbTe відкритим випаровуванням у вакуумі осадженням пари на монокристалах кремнію із оксидною плівкою PbTe/SiO₂-Si. Температуру осадження варіювали у межах $T_{\text{п}} = 323\text{--}573$ К. Температура випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки PbTe витримувалась сталою і складала 973 К. Товщину конденсату 10–40 нм давали часом осадження при швидкості $(1\text{--}2) \cdot 10^{-2}$ нм·с⁻¹.

Деякі із результатів виконаних досліджень одержаних наноструктур методами АСМ та їх розрахунків наведено на рис. 13, 14. На основі аналізу дво- (рис. 13, *а*) та тривимірних (рис. 13, *б*) зображень їх топологічних особливостей видно, що за заданих умов осадження наноструктури формуються у вигляді окремих стовпчастих утворень, які статистично рівномірно покривають поверхню підкладок (рис. 13). Розміри цих наноструктур, у певній мірі, залежать від технологічних факторів їх одержання (температура, час осадження) і змінюються від декількох десятих до десятків нанометрів (рис. 14). При цьому із збільшенням діаметра наноструктур їх висота лінійно зростає (рис. 14). Зауважимо, що діаметер наночастинок завжди переважає їх висоту (рис. 4). Така ж закономірність характерна і при зміні температури осадження. Так, зокрема, як для області «малих» товщин (10–20 нм, час осадження 15 хв.), так і

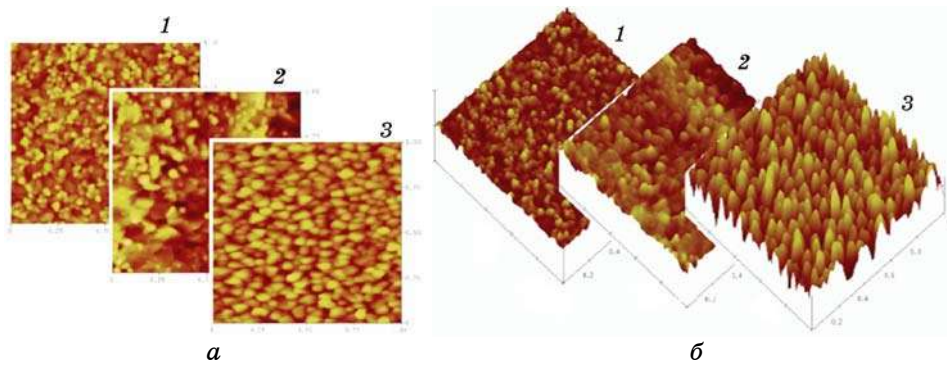


Рис. 13. Двовимірні (а) та тривимірні (б) АСМ-зображення наноструктур PbTe/SiO₂-Si, осаджених за температури T_n [°C]: 1 — 100; 2 — 200; 3 — 300. Час осадження $t = 30$ хв. [19].

для більш «товстих» (25–35 нм, час осадження 30 хв.) має місце збільшення висоти наноструктур при підвищенні температури осадження. Відзначений характер геометричних змін у наноструктурах PbTe/SiO₂-Si зумовлює і відповідні залежності середньоквадратичної шорсткості та товщини конденсату.

Результати АСМ досліджень технології вирощених PbTe/SiO₂-Si, структур, а саме формування на поверхні оксидної плівки майже однакового розміру квантових точок (рис. 13), вказують на реалізацію процесу самоорганізації. Рушійною силою утворення окремих стовпчастих структур, за механізмом Фольмера-Вебера, а не суцільного

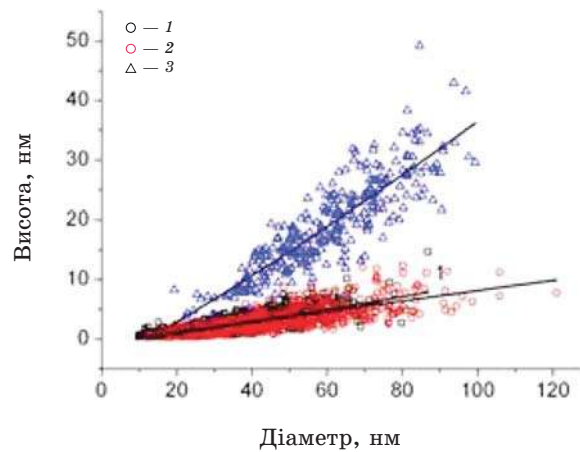


Рис. 14. Залежність висоти наноструктур PbTe/SiO₂-Si від їх діаметра для різних температур підкладок T_n [°C]: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 300 [19]. Час осадження — 30 хв.

шару, є прагнення системи до мінімуму енергії.

6. НАНОСТРУКТУРИ НА ДИСЬОКАЦІЯХ НЕВІДПОВІДНОСТІ

У роботах [25, 26] показано, що наноструктури напівпровідникових сполук можна одержати самоорганізацією епітаксійних гетероструктур. Так, зокрема, для проведення структурної аналізи гетероструктур PbTe/PbS/(100)KCl була виготовлена серія зразків, у яких в якості першого шару використовувався PbS товщиною 40 нм, а товщина верхнього шару змінювалася [25]. При цьому встановлено, що ріст гетероструктур здійснюється за механізмом Франка–Вандер-Мерве. На початкових стадіях зростання спостерігається псевдоморфний стан, тобто верхній шар повторює структуру нижнього з тим самим параметром ґратниці. Це призводить до накопичення пружної енергії, яка збільшується із зростанням товщини верхнього шару. Релаксація пружних напружень відбувається шляхом утворення регулярної квадратної сітки крайових дисльокцій невідповідностей (КДН). Наявність сітки КДН підтверджується результатами електронно-мікроскопічних досліджень «на просвіт» (рис. 15).

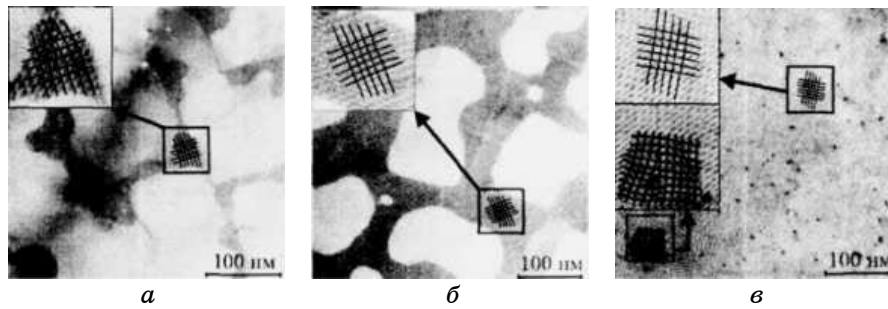


Рис. 15. Електронно-мікроскопічне зображення двошарових гетероструктур PbTe/PbS з товщинами шарів PbTe [25]: *a* — 1, *b* — 3, *c* — 30 нм. Товщина шару PbS — 40 нм.

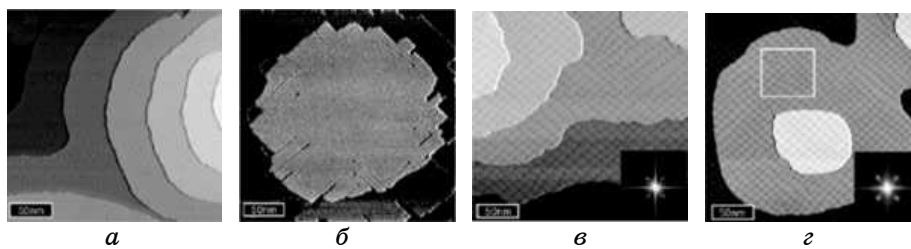


Рис. 16. Зображення шарів PbTe, осаджених на поверхню (100)PbSe, при різній товщині моношарів [ML]: *a* — 0,3, *b* — 0,8, *c* — 4,5, *d* — 9 [26].

При досягненні деякої критичної товщини d_c (для системи PbTe/PbS величина $d_c \sim 1$ нм) виникають поодинокі острівці регулярної сітки дисльокацій невідповідностей (рис. 15, а). Подальше збільшення товщини призводить до грубшання острівців (рис. 15, в) і подальшого їх злиття в суцільну сітку дисльокацій невідповідностей. При ще більшій товщині суцільна квадратна сітка КДН покриває весь інтерфейс, у якій можуть бути деякі локальні дефекти, наприклад нерегулярності періодичності.

Утворення дисльокаційної сітки на межі розділу епітаксійних шарів PbTe/PbSe підтверджується також результатами досліджень на сканівному тунельному мікроскопі (СТМ) [26]: із збільшенням товщини епітаксійно нарощеної плівки PbTe на PbSe/(100)KCl ширина темнопольних ліній зменшується (рис. 16, в, г). При цьому критична товщина шару, у якому починає формуватися дисльокаційна сітка складає 0,4 моношару. При товщині плівки PbTe більше 4 моношарів формується регулярна сітка дисльокацій невідповідностей із періодом ~ 10 нм. Повністю релаксація напружень у гетероструктурі завершується при товщинах плівки у 9 моношарів.

На рисунку 17 зображено розміщення атомів у площині, в якій утворюється крайова дисльокація невідповідностей. Її можна описати за допомогою Бюргерсового вектора $b = a/2[011]$. Це відповідає кристалічній ґратниці типу NaCl, у які кристалізуються халькогеніди оліва. Оскільки Бюргерсів вектор направлений паралельно до межі розділу у гетероструктурі, дисльокації невідповідностей не можуть утворюватися в азимутальному напрямку. Вони формуються нормально до межі розділу гетероструктури, і сприяє цьому збільшення товщини епітаксіального шару. Крім того, Бюргерсів вектор перпендикулярний до ліній дисльокацій невідповідностей, які розміщені за чотирма напрямками $\langle 110 \rangle$. Це є причиною утворення граней із крайових дисльокацій невідповідностей. Сітка дисльокацій невідповідностей визначається певною регулярністю за рахунок сил відштовхування між дисльокаціями і високою дисльокаційною рухливістю в області межі розділу. Це підтверджується гістограмами розподілу величини періоду дисльокаційної сітки від товщини епітаксійного шару (рис. 18). Видно, що при збільшенні товщини шару величина дисперсії періоду сітки дисльокацій зменшується.

7. ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ

Нанорозмірні напівпровідникові структури мають особливі та виключно різноманітні квантові стани. Сполуки IV–VI груп за фізико-хімічною природою є перспективними матеріалами для пристроїв інфрачервоної області оптичного спектру та термоелектричних перетворювачів енергії. Формування їх у нанорозмірному мас-

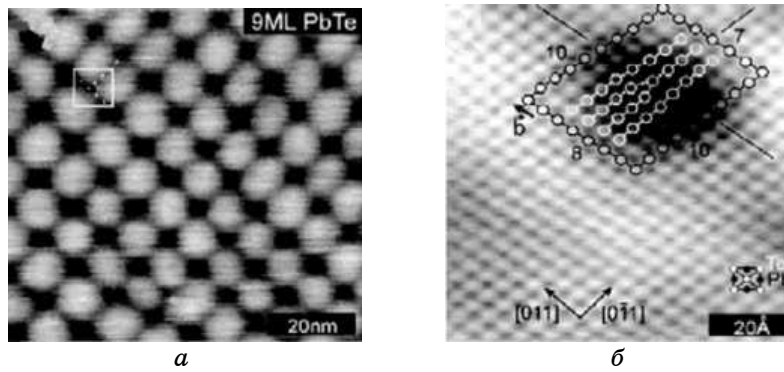


Рис. 17. Зображення сканівного електронного мікроскопа 9 моношарів PbTe, осаджених на поверхню (100)PbSe [26].

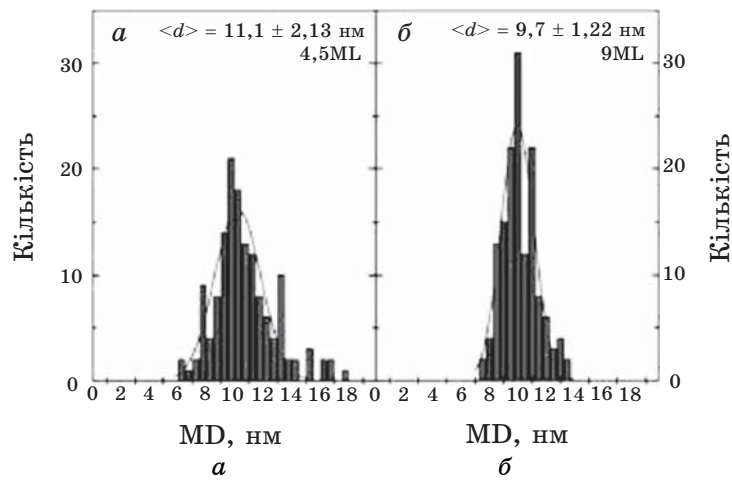


Рис. 18. Гістограма розподілу величини періоду дисльокаційної сітки в гетероструктурі PbTe/(100)PbSe від кількості моношарів PbTe [26]: *a* — 4,5 і *б* — 9.

штабі значно модифікують властивості та розширюють області використання. При цьому на перший план постають технологічні розробки і, пов’язані з ними фізичні теорії, необхідні для створення активних елементів наноелектроніки. Серед них слід відзначити наступні:

— технологічні процеси, які можуть бути економічно вигідними для одержання самоорганізованих впорядкованих квантових точок і квантових кристалів із наперед заданою формою, складом, структурою та властивостями; метода МПЕ є складною і дорогою сучасною технологією вирощування напівпровідникових нанорозмірних

гетерокомпозицій і може використовуватися лише в окремих випадках для створення високоякісних нанокристалічних структур як для фізичних досліджень, так і практичного використання; парофазні технології, при певному вдосконаленні і вивченні закономірностей механізмів формування і росту конденсатів, будуть ефективними для широкого впровадження у виробництві наноматеріалів;

— процеси впорядкованої самоорганізації і самозбірки у технології активних елементів наноелектроніки; подальші дослідження та встановлення оптимальних технологічних режимів та складу гетероструктур, що забезпечують утворення напрямлених деформаційних напружень;

— поверхневі явища, — міжфазні і міжзеренні межі, — нерівноважних фаз, і сегрегацій, залишкових напружень та підвищеного рівня дефектів кристалічної структури на процеси формування і властивості квантоворозмірних наноструктур та елементів наноелектроніки; для наноструктур IV–VI груп важливими є дослідження процесів сегрегації компонентів, — олива, телюру, — на міжфазних межах, механізмів взаємодії із атмосферним киснем та врахування їх впливу на транспортні властивості;

— теорії для пояснення експериментально встановлених закономірностей щодо впорядкованої самоорганізації квантоворозмірних структур, комплексу їх фізико-хімічних властивостей; у цьому сенсі для наноструктур IV–VI груп необхідно вивчити механізми росту, зокрема, процеси Оствальдового дозрівання та їх вплив на топологічні особливості і взаємодію із електромагнетним випромінюванням у широкому діапазоні довжин хвиль.

8. ВИСНОВКИ

1. Показано, що парофазні методи, як новітні (молекулярно-променева епітаксія), так і давно відомі (відкрите випаровування у вакуумі, гаряча стінка, газодинамічний потік) мають технологічну перспективу одержання наноструктур напівпровідникових сполук.
2. Метод молекулярно-променевої епітаксії за умов вибору хемічного складу наноструктур, температури і часу осадження забезпечує самоорганізацію росту упорядкованих у вертикальному та латеральному напрямках квантових точок та квантових кристалів.
3. Методи відкритого випаровування у вакуумі, гарячої стінки та газодинамічного потоку пари є перспективними у технології наногранульованих плівок та квантоворозмірних систем, однак питання пов'язані із самоорганізацією впорядкованих нульвимірних структур вимагають додаткових досліджень.
4. Підкреслено технологічний сенс одержання наноструктур на інтерфейсі епітаксійних гетероструктур за рахунок регулярної сітки крайових дислокацій невідповідностей.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Равич, Б. А. Ефимова, Н. А. Смирнова, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (Москва: Наука: 1986).
2. Н. Х. Абрикосов, Х. Е. Шалимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* (Москва: Наука: 1975).
3. Ф. Ф. Сизов, *Зарубежная электронная техника*, **2**: 31 (1977).
4. A. Rogalski and R. Ciura, *Optoelectronics Review*, **5**: 21 (1997).
5. T. Beyer and M. Taske, *Appl. Phys. Lett.*, **73**: 1191(1998).
6. В. М. Шперун, Д. М. Фреїк, Р. І. Запхляк, *Термоелектрика телуриду оліва та його аналогів* (Івано-Франківськ: Плай: 2000).
7. Л. С. Палатник, Л. И. Папиров, *Эпитаксиальные пленки* (Москва: Наука: 1972).
8. J. N. Zemel, *J. Luminescence*, **7**: 524 (1973).
9. Д. М. Фреїк, М. А. Галушак, Л. И. Межиловская, *Физика и технология полупроводниковых пленок* (Львів: Вища школа: 1988).
10. В. И. Белявский, *Соросовский образовательный журнал. Физика*, **10**: 92 (1998).
11. Р. А. Андриевский, *Рос. хим. журн.*, **66**, № 5: 50 (2002).
12. А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, О. О. Коротченко, С. Ю. Смик, *Квантові низькорозмірні системи* (Київ: Академперіодика: 2003).
13. R. V. Schoolar and J. N. Zemel, *J. Appl. Phys.*, **35**: 1848 (1964).
14. J. E. Davey and T. Pankey, *J. Appl. Phys.*, **39**: 1941 (1968).
15. А. Г. Миколайчик, Я. И. Дутчак, Д. М. Фреїк, *Кристаллография*, **13**, No. 3: 574 (1968).
16. A. Lopez-Otero and L. D. Haas, *Thin Solid Films*, **23**: 1 (1974).
17. Т. І. Шеремета, І. V. Prokopenko, Р. М. Lytvyn, О. S. Lytvyn, V. M. Vodop'yanov, А. Р. Bakhtinov, and Е. І. Slyn'ko, *Functional Materials*, **14**, No. 1: (2007).
18. Д. М. Фреїк, І. М. Ліщинський, П. М. Литвин, В. В. Бачук, Л. І. Никируй, М. Я. Гриджук, *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**, № 4: 529 (2008).
19. Д. М. Фреїк, П. М. Литвин, І. М. Ліщинський, В. В. Бачук, І. В. Горічок, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 1: 116 (2009).
20. Д. М. Фреїк, В. М. Чобанюк, О. Л. Соколов, М. А. Лоп'янко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 1: 9 (2009).
21. M. Pinczoliths, G. Springholz, and G. Bauer, *Phys. Rev. B*, **60**: 11524 (1999).
22. K. Springholz, M. Pinczoliths, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. N. Kang, and L. Salamanca Riba, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 20: 4669 (2000).
23. S. O. Ferreira, B. R. A. Noves, R. Magalhães-Paniago, M. S. Malachias, P. H. O. Rappi, A. Y. Ueta, E. Abramof, and M. S. Andrade, *Journal of Crystal Growth*, **231**: 121 (2001).
24. A. Raab, R. T. Lechner, and G. Springholz, *Phys. Rev. B*, **67**: 165321 (2003).
25. О. И. Юзефович, М. Ю. Михайлов, С. В. Бенгус, А. Ю. Аладышкин, Е. Е. Пестов, Ю. Н. Ноздрин, А. Ю. Сипатов, Е. И. Бухштаб, Н. Я. Фогель, *Фізика низьких температур*, **34**, № 12: 1249 (2008).
26. K. Wiesauer and G. Springholz, *Proceedings GMe Forum*, **209** (2001).
27. Ю. Н. Козырев, М. Ю. Рубежанская, А. А. Чуйко, *Структурные особенности эпитаксиальных гетероструктур с квантовыми точками Ge на Si* (Київ: Ін-т хімії поверхні НАН України: 2004).