

06;11

Формирование трехмерных нанообразований теллурида свинца на деформированной поверхности фторида бария (111)

© В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько

Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины,
Черновицкое отделение
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Поступило в Редакцию 10 августа 2005 г.

Исследованы процессы зарождения и роста нанообразований (НО) теллурида свинца из паровой фазы в условиях, близких к термодинамическому равновесию на деформированных внешней нагрузкой подложках фторида бария (111). Изучены процессы эволюции формы НО, проведен статистический анализ распределения их размеров в зависимости от характера деформации поверхности $\text{BaF}_2(111)$. В условиях низкого пересыщения пара в зоне конденсации и упругопластической деформации подложки впервые сформированы ультраплотные (с плотностью более 10^{11} cm^{-2}) однородные массивы ограниченных НО PbTe высотой $h_1 \sim 3.5 \text{ nm}$ (со средним квадратичным отклонением $\sim 8 \div 9\%$). Такие параметры объясняются гетерогенным зарождением НО PbTe вблизи поверхностных моноатомных ступеней скольжения, ориентированных по $\langle 110 \rangle$ на поверхности BaF_2 , а также влиянием деформации на кинетические процессы, протекающие на этой поверхности.

PACS: 81.07.-b

Поверхностные дефекты в современной нанотехнологии используются для прямого выращивания массивов квантовых точек (КТ) и изготовления когерентных наноразмерных площадок для последующей нанозэпитаксии [1]. Для соединений A^4B^6 показана возможность формирования однородной периодической сети дислокаций в гетероэпитаксиальной системе PbTe на PbSe (100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2]. В работе [3] методом МЛЭ по режиму роста Странски–Крастанова (С–К) на „квазиподложках“ PbTe (111) получен ансамбль КТ PbSe (плотность КТ $N \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, высота

КТ $h = 15 \div 18$ nm, среднее квадратичное отклонение по $h \sim 2 \div 3\%$). Такой очень низкий разброс размеров КТ связывался с их зарождением вблизи моноатомных ступенек на поверхности PbTe(111), образованных скоплением дислокаций в гетеросистеме PbTe(111)–CaF₂(111)–Si(111).

Процессы зарождения НО халькогенидов свинца с участием дефектов на поверхности BaF₂(111) практически не изучены. Исследование этих процессов представляет интерес для определения условий синтеза сверхрешеток с плотными однородными массивами КТ полупроводниковых соединений A⁴B⁶ при изготовлении лазеров среднего инфракрасного диапазона спектра [4].

В настоящем сообщении приводятся результаты анализа процессов роста НО PbTe из паровой фазы в условиях, близких к термодинамическому равновесию на деформированных внешней нагрузкой подложках BaF₂(111).

НО PbTe выращивались методом „горячей стенки“ в вакууме в условиях, близких к термодинамическому равновесию [5,6]. Значения температуры испарения $T_1 = 680$ К и температуры стенки $T_2 = (720 \div 770)$ К обеспечивали скорость осаждения материала $v \sim (0.01 \div 0.1)$ монослоя в секунду (МС/с) ($1 \text{ МС} \sim 3.73 \text{ \AA}$ для PbTe). Эффективная толщина исследуемых слоев не превышала 10 МС. Степень пересыщения паров PbTe в зоне конденсации при заданных T_1 и T_2 определялась температурой подложки T_3 , значения которой выбирались в интервале (520 ÷ 675) К. Морфология поверхности выращенных наноструктур изучалась с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments) в режиме периодического контакта (Tapping Mode). Радиус острия зонда составлял не более 10 nm. Измерения проводились на воздухе (ex situ) после выращивания образцов.

Сколотые в плоскости (111) подложки BaF₂ с размерами 3×3 mm и толщиной ~ 1 mm характеризовались плотностью дислокаций $\sim 2 \cdot 10^4 \div 10^5 \text{ cm}^{-2}$. В одном технологическом цикле при заданных значениях T_1, T_2, T_3 производилось осаждение PbTe на две подложки. Одна из подложек свободно размещалась на маске, другая деформировалась сосредоточенной нагрузкой $\sim 2 \cdot 10^7$ Pa. Нагрузка создавалась воздействием внешней силы на кварцевую иглу с диаметром $\sim 100 \mu\text{m}$ перпендикулярно к центру верхней поверхности подложки BaF₂(111). Деформируемая подложка лежала на двух опорах — сторонах маски и

Параметры НО РbTe, выращенных на подложках BaF₂(111)

Температура подложки T_3 , К	Плотность НО N , см ⁻²		Высота НО H , nm		Латеральный размер l , nm		Коэффициент формы r	
	1	2	1	2	1	2	1	2
570	$2.5 \cdot 10^{10}$	$2.7 \cdot 10^{10}$	4 ± 0.9		22 ± 5.1		0.18	
620	$2.9 \cdot 10^{10}$	$4.6 \cdot 10^{10}$	8.9 ± 2.3	6.7 ± 1.7	34.8 ± 9.7	27.8 ± 6.9	0.25	0.24
675	$3.4 \cdot 10^{10}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	15 ± 3.1	3.5 ± 0.3	37 ± 7.1	18.2 ± 1.6	0.41	0.19

В столбцах 1 приведены значения параметров ансамбля НО, выращенных на недеформированных подложках; в столбцах 2 — значения параметров НО, выращенных на деформированных подложках.

испытывала прямой поперечный изгиб. Осаждение РbTe производилось на изогнутую поверхность подложки.

Известно, что рост НО халькогенидов свинца на поверхности BaF₂(111) происходит по механизму Фолмера–Вебера (Ф–В), а равновесная форма трехмерных (3D) НО представляет собой треугольную пирамиду, боковые грани которой образованы плоскостями (100) [5–7]. Из АСМ-изображений определялась плотность НО — N , их статистическое распределение по латеральным и вертикальным размерам. Коэффициент формы („aspect ratio“) r оценивался из отношения их средней высоты h_1 к среднему латеральному размеру l_1 . Полученные результаты представлены в таблице. Плотность НО, полученных в одном цикле на деформированных и недеформированных подложках при низкой температуре конденсации $T_3 = 570$ К, практически одинакова. Средняя высота сформировавшихся на недеформированной подложке НО составляет $h_1 \sim 4$ nm (со средним квадратичным отклонением $\sim 22 \div 23\%$). Выращенные при этой T_3 на деформированной подложке НО характеризуются сильным разбросом по высоте $h = (2.5 \div 4.5)$ nm, и закон их распределения по h отличается от нормального. Плотность НО, выращенных при $T_3 = 620$ К на деформированной подложке, больше, чем для ансамбля НО на недеформированной подложке [6]. Эти ансамбли характеризуются нормальным распределением по высоте h (среднее квадратичное отклонение $\sim 25 \div 26\%$) и близкими значениями коэффициента r . Значительное влияние деформирования поверхности BaF₂(111) на параметры ансамблей НО наблюдается при высокой температуре подложки $T_3 = 675$ К. На деформированной поверхности выращен однородный ансамбль НО (рис. 1) (среднее квадратичное от-

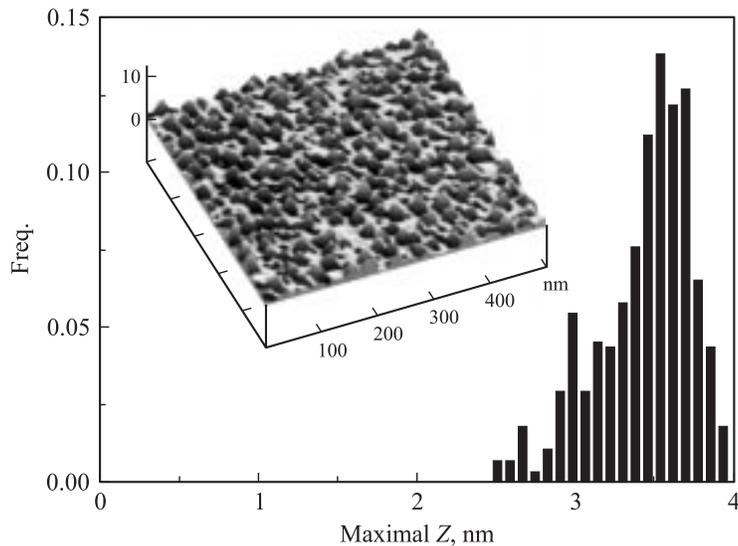


Рис. 1. Гистограмма распределения НО РbTe по высоте, выращенных на деформированной подложке $\text{BaF}_2(111)$ при температуре подложки $T_3 = 675$ К. Гистограмма получена статистической обработкой 1100 НО на участке поверхности площадью $1 \times 1 \mu\text{m}$. В верхней части рисунка приведено трехмерное (3D) АСМ-изображение этих НО (площадь 500×500 nm).

клонение высоты h от среднего значения $h_1 = 3.5 \text{ nm} \sim 8.6\%$ с высокой плотностью НО $N = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Это значение N превышает известные значения плотности для КТ халькогенидов свинца, полученных методом МЛЭ как по режиму роста Ф–В ($N \sim 6.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) [7], так и по режиму С–К ($N < 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) [3,4,8]. Ансамбль НО обладает более высокой однородностью, чем КТ РbTe (дисперсия по $h > 20\%$) [7] и сравним по величине разброса h с массивами КТ PbSe (дисперсия по $h 7 \div 17\%$) [4,8].

Деформирование кристаллов механическим воздействием применяется для изучения возникновения и движения дислокаций в различных монокристаллах [9]. Система скольжения для CaF_2 и BaF_2 — $\{100\}\langle 110\rangle$ исследована в [10]. Плоскости скольжения $\{100\}$ наклонены под углом $\sim 54.7^\circ$ к поверхности $\text{BaF}_2(111)$. При приложении внешней нагрузки, превышающей по величине критическое напряжение сдвига τ , под углом к плоскости скольжения (отличным от 0 или 90°) начинается

движение и размножение дислокаций. Напряжение τ , необходимое для начала пластической деформации, должно превышать предел текучести при сдвиге τ_S . Для BaF_2 при $T = 300 \text{ K}$ $G = 25.4 \cdot 10^9 \text{ Pa}$, $\tau_S \sim 1.6 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. С увеличением температуры τ_S для монокристаллов уменьшается [9]. Связанная со скольжением дислокаций пластическая деформация происходит со сравнительно высокими скоростями. Например, для монокристаллов CaF_2 при увеличении T от 300 до 400 K и напряжениях сдвига $\sim 10^6 \div 10^8 \text{ Pa}$ скорость движения дислокаций возрастает от 0.1 до $100 \mu\text{m/s}$ [10]. В наших исследованиях подложки BaF_2 выдерживались в нагретом состоянии в течение $\sim 30 \text{ min}$ перед нанесением PbTe на их поверхности. Мы допускали, что за это время система дислокаций в BaF_2 приходит в равновесие, соответствующее заданным механическим напряжениям при заданной температуре T_3 . При низких значениях T_3 на нижнюю поверхность деформированного BaF_2 выходят краевые дислокации, распределение которых обычно имеет неоднородный характер [9]. При увеличении T_3 пластичность BaF_2 увеличивается и на нижней поверхности $\text{BaF}_2(111)$ образуются прямые поверхностные ступени, края которых направлены вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Эти ступеньки, высота которых порядка нескольких \AA , наблюдается в местах пересечения плоскостей скольжения $\{100\}$ с поверхностью $\text{BaF}_2(111)$ [10].

Полученные нами результаты АСМ-исследований ансамбля НО PbTe , выращенных при $T = 675 \text{ K}$ на деформированной подложке $\text{BaF}_2(111)$ и подвергнутых созреванию по Освальду (рис. 2), отличаются от результатов исследования созреваания по Освальду КТ PbSe на гладкой (без ступеней) поверхности $\text{PbTe}(111)$ [8]. Нанобразования PbTe (рис. 2) расположены вдоль прямых горизонтальных линий $\langle 110 \rangle$ и имеют удлиненную в этих направлениях форму с размерами в $l_2 = 70 \pm 30 \text{ nm}$. В вертикальном сечении размеры НО в несколько раз меньше, а расстояние между их центрами в этом сечении $\sim 250 \div 300 \text{ \AA}$. КТ PbSe , выращенные по режиму С–К на эпитаксиальном напряженном слое $\text{PbTe}(111)$, после созреваания по Освальду были распределены хаотично по подложке и имели симметричную форму [8]. Несимметричная форма НО PbTe (рис. 2) свидетельствует об анизотропном характере поверхностной диффузии при $T = 675 \text{ K}$ на деформированной нижней поверхности $\text{BaF}_2(111)$. В результате упругопластической деформации эту поверхность можно представить в виде совокупности изогнутых (растянутых) участков шириной $\sim 250 \div 300 \text{ \AA}$, разделенных моноатомными ступеньками.

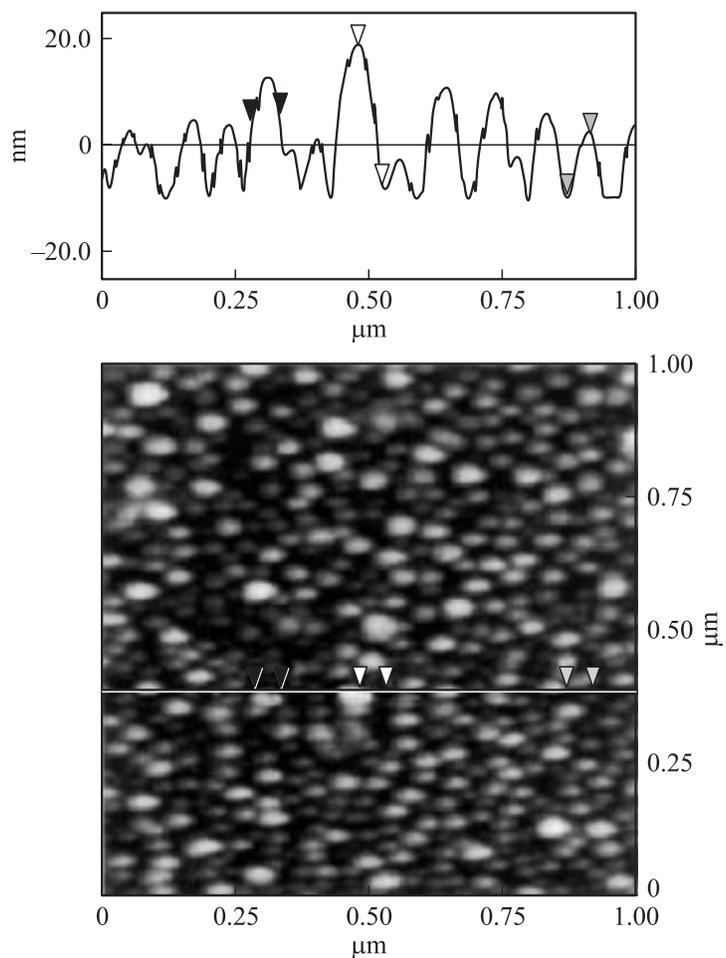


Рис. 2. Двухмерное (вид сверху) АСМ-изображение НО РbТе, сформированных при $T_3 = 675$ К на деформированной поверхности ВаF₂(111) и подвергнутых после прерывания осаждения РbТе созреванию по Освальду. Созревание НО проводилось в одном технологическом цикле при температуре выращивания в течение 30 min. В верхней части показано распределение НО по высоте вдоль указанной на АСМ-изображении горизонтальной линии, соответствующей кристаллографическому направлению $\langle 110 \rangle$ на поверхности ВаF₂(111).

Естественно предположить, что наблюдаемое узкое распределение по высоте сформированного на этой поверхности ансамбля НО (рис. 1), как и в [3], связано с наличием поверхностных ступенек.

В процессе осаждения материала в квазизамкнутом объеме десорбированные с поверхности подложки молекулы остаются в зоне конденсации, где устанавливается термодинамическое равновесие. Процессы зарождения и роста НО при близких значениях T_1 и T_3 происходят в условиях слабого пересыщения паровой фазы в зоне конденсации. Известно, что увеличение степени пересыщения пара приводит к уменьшению активационного барьера зародышеобразования при режиме роста Ф–В и к увеличению плотности НО [11].

Максимальные значения плотности НО, выращенных методом „горячей стенки“ на недеформированных поверхностях $\text{BaF}_2(111)$, не превышали $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [5,6]. Определенное из АСМ-изображений количество материалов РbТе, осажденного при $T_3 = 675 \text{ К}$ на деформированную поверхность в пять раз меньше количества РbТе, осажденного в этом же технологическом цикле на недеформированную подложку. Такое различие коэффициентов конденсации молекул РbТе при одинаковых термодинамических условиях выращивания обусловлено влиянием деформации поверхности BaF_2 на кинетические процессы зародышеобразования и роста НО РbТе. В работах [12,13] показано, что деформации растяжения увеличивают барьер для поверхностной диффузии. Вследствие этого часть адсорбированных молекул РbТе не успевает образовать на растянутой поверхности $\text{BaF}_2(111)$ кластеры с размерами большими „критических“ и десорбируется в газовую фазу. Молекулы, падающие на эту поверхность в окрестности поверхностных дефектов (ступенек), образуют „критические“ зародыши, если вероятность зародышеобразования высока. Повышенная плотность НО РbТе наблюдалась ранее вдоль одиночных прямых ступенек моноатомной высоты на подложках $\text{BaF}_2(111)$ [7], которые, вероятно, являлись выходами плоскостей скольжения, образованных в результате деформирования кристалла при скалывании.

Выращенные нами на деформированных и недеформированных подложках BaF_2 ансамбли НО РbТе с близкими значениями $h_1 = 3.5 \text{ нм}$ и $h_1 = 4 \text{ нм}$ (см. таблицу) сильно отличаются по плотности ($N = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $N = 2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ соответственно) и по однородности (среднее квадратичное отклонение $h \sim 8.6$ и 23%), однако характеризуются близкими значениями r (0.19 и 0.18). Узкое распределение для ансамбля НО по h (рис. 1) можно объяснить тем, что

„критические“ зародыши PbTe образуются вблизи ступенек скольжения практически одновременно. На более поздних стадиях роста молекулы PbTe, падающие на эту поверхность, более легко адсорбируются НО [5–7], чем образуют новые зародыши.

Для режима роста Ф–В в случае когерентной эпитаксии упругие напряжения противодействуют смачиванию таким образом, что коэффициент формы r увеличивается с увеличением объема НО [5,7,11]. Мы наблюдали увеличение r от $0.18 \div 0.19$ (для $h = 3 \div 4$ nm) до $r = 0.41 \div 0.45$ ($h = 15 \div 18$ nm). Максимальное значение r соответствует параметру $r = 1 : 2.2$ для КТ халькогенидов свинца, выращенных по механизму С–К [3,4,8]. Но PbTe с одинаковым объемом, выращенные на поверхности со ступеньками (рис. 1) и на недеформированной гладкой поверхности BaF₂, характеризуются близкими значениями r . Этот факт свидетельствует об упругом характере релаксации напряжений [11] при формировании НО PbTe вблизи ступенек скольжения.

Авторы выражают благодарность П.М. Литвин и О.С. Литвин за проведение исследований морфологии поверхности на АСМ.

Список литературы

- [1] *Ledentsov N.N., Bimberg D.* // J. Crystal Growth. 2003. V. 255. P. 68–80.
- [2] *Wiesauer K., Springholz G.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 188. P. 49–54.
- [3] *Alchalabi K., Zimin D., Kostozz G., Zogg H.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. N 2. P. 026 104.
- [4] *Springholz G., Schwarzl T., Heiss W.* et al. // Physica E. 2002. V. 13. P. 876–880.
- [5] *Водопьянов В.Н., Бахтинов А.П., Слынько Е.И.* и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 16. С. 88–94.
- [6] *Lashkarev G.V., Slinko E.I., Vodopyanov V.N.* et al. // Abstracts 7th Int. Conf. of Nanostructured Materials. Wiesbaden, Germany. June 20–24 2004. P. 96.
- [7] *Ferreira O.S.O., Neves B.P.A., Magalhaes-Paniago R.* et al. // J. Crystal Growth. 2001. V. 231. P. 121–128.
- [8] *Raab A., Springholz G.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 17. N 19. P. 2991–2993.
- [9] *Пишеничнов Ю.П.* // Выявление тонкой структуры кристаллов. М.: Металлургия, 1974. С. 528.
- [10] *Bluiner S., Zogg H., Maisson C.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 24. P. 3599–3602.
- [11] *Müller P., Kern R.* // J. Crystal Growth. 1998. V. 193. P. 257–270.
- [12] *Schroeder M., Wolf D.E.* // Surf. Sci. 1997. V. 375. P. 129–140.
- [13] *Brune H., Dromann K., Röder H.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 20. P. 14 380–14 383.