

06;11

## **Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)**

© А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько,  
З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Черновицкое отделение

E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
Киев

E-mail: olytvyn@isp.kiev.ua

*Поступило в Редакцию 15 августа 2006 г.*

Исследованы процессы образования наноразмерных дефектов на Ван-дер-Ваальсовой поверхности слоистого кристалла селенида галлия (0001) и формирования на этой поверхности наноструктур теллуридов свинца и олова из паровой фазы в вакууме. Установлено, что в результате пластической деформации на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия образуются различные по форме линейные дефекты и наноразмерные полости. Зарождение и рост нанобразований теллуридов свинца и олова на плоской Ван-дер-Ваальсовой поверхности и в наноразмерных полостях происходят по различным механизмам. Показана возможность селективного роста наноструктур халькогенидов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовых поверхностях с наноразмерными полостями, которые сформировались путем самоорганизации в верхнем тонком (толщина менее 1 nm) слое слоистого кристалла селенида галлия.

PACS: 81.07.-b

Слоистые полупроводниковые кристаллы (СК) обладают анизотропными свойствами, которые обусловлены наличием двух видов связей между атомами в кристалле [1]. Каждый слой СК, например селенида галлия (GaSe), содержит четыре атомные плоскости Se–Ga–Ga–Se, расположенные перпендикулярно оси *C* гексагонального кристалла. Внутри слоев связь имеет ионно-ковалентный характер, соседние слои

связаны слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Низкая плотность оборванных связей на ВдВ поверхностях обуславливает их применение в качестве подложек для выращивания молекулярных наноструктур [2] и для ВдВ эпитаксии [3]. В этих технологиях выращивание проводилось при низких температурах подложки ( $< 573$  К) для предотвращения процессов химического и деформационного взаимодействия между осаждаемым материалом и ВдВ поверхностью. При повышении температуры в GaSe увеличивается концентрация вакансий халькогена и в базисных плоскостях (0001) слоев наблюдаются скопления дислокаций [4]. С ростом температуры в СК уменьшается межслоевое взаимодействие ( $C_{11}/C_{44} \sim 11.4$  для GaSe) и увеличивается анизотропия их упругих свойств [5]. Возникающие при нагреве ВдВ поверхности напряжения могут релаксировать в верхнем слое СК [6,7]. Процессы образования наноразмерных дефектов на ВдВ поверхностях СК, а также формирования на них полупроводниковых наноструктур не изучены. Такие исследования представляют интерес для создания формообразующих структур (нанополостей) на поверхностях с молекулярным типом связи для последующего интеркалирования СК [8], а также для формирования в них нанозаполнителей полупроводниковых и молекулярных наноструктур [9].

В настоящем сообщении приводятся результаты анализа процессов роста и морфологических характеристик наноструктур теллуридов свинца и олова (PbTe и SnTe), полученных на ВдВ поверхностях GaSe (0001) из паровой фазы в условиях, близких к термодинамическому равновесию при различных термодинамических условиях выращивания.

Наноструктуры выращивались методом, описанным в [10], при значениях температуры испарения  $T_E = 648 \div 673$  К, температуры стенки  $T_W = 730 \div 766$  К и температуры подложки  $T_S = 523 \div 663$  К. При таких режимах значения давления насыщенного пара над поверхностями PbTe и SnTe практически одинаковы. Эти соединения испаряются конгруэнтно, пар состоит из молекул.

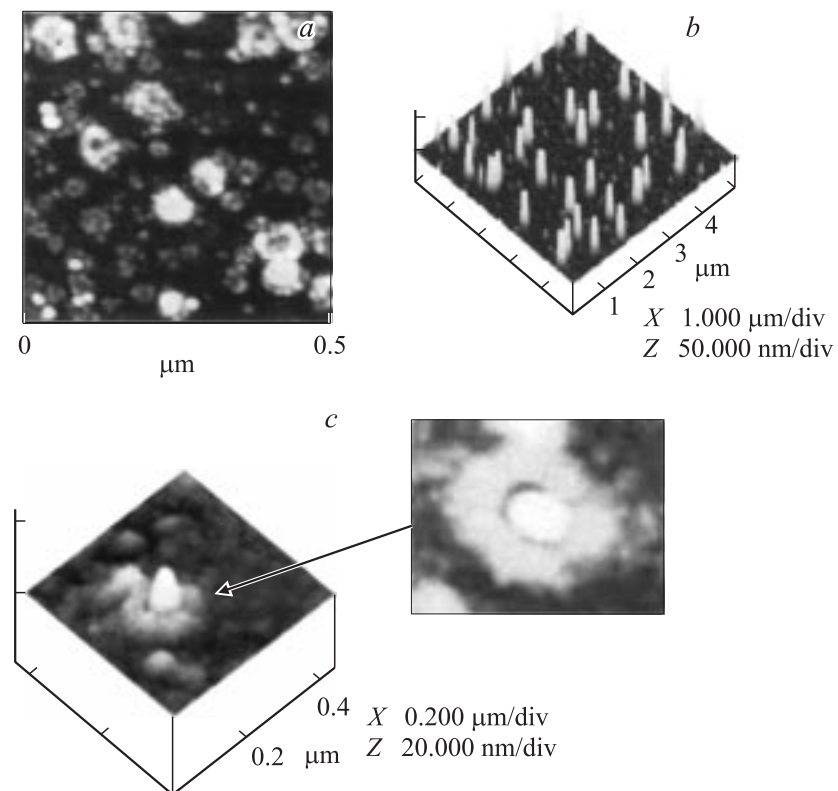
Морфология поверхности выращенных наноструктур исследовалась после выращивания (*ex situ*) с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA), с применением серийных кремниевых зондов NSG-11 (NT-MDT, Россия) в режиме периодического контакта. Радиус острия зонда до и

после измерений контролировался с помощью тестовых решеток TGT-1 (NT-MDT) и составлял не более 10 nm.

Материал осаждался на поверхность (0001) кристаллов GaSe ( $\epsilon$ -политип), выращенных методом Бриджмена. Подложки GaSe имели толщину 0.5 ÷ 1.0 mm, размеры 3×3 и 3×6 mm и свободно размещались на маске. Для исследования дефектообразования при высоких температурах  $T_S = 663 \div 973$  K подложки GaSe предварительно отжигались в вакуумной камере при этих температурах в течение часа, затем температура  $T_S$  снижалась до  $T_S < 663$  K и производилось осаждение материала при указанных выше температурных режимах.

Определенное из АСМ исследований среднеквадратичное значение шероховатости чистой подложки GaSe составляло  $\sim 0.053$  nm, т.е. такую поверхность можно считать атомарно-гладкой. На АСМ изображениях наноструктур, осажденных при  $T_S < 573$  K, дефектообразования на ВдВ поверхности не наблюдалось. Адсорбированные на этой поверхности молекулы формируют наноразмерные кластеры, которые неупорядоченно расположены на поверхности. Максимальная плотность кластеров с высотой  $h \sim 20$  nm, латеральным размером  $\sim 50$  nm не превышала  $2 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. На рентгеновских дифрактограммах тонких пленок ( $d \sim 50$  nm), сформированных после коалесценции этих кластеров, наблюдались линии, соответствующие кубическим фазам PbTe и SnTe.

При температуре  $T_S \approx 600$  K адсорбированные молекулы образуют на поверхности (0001) наноструктуры, которые имеют форму шестиугольника (рис. 1, а). Такое ориентирующее действие подложки GaSe связано с образованием на ВдВ поверхности оборванных связей. Образование в GaSe вакансий селена при высоких температурах (более 1000 K) установлено ранее из оптических и рентгеновских исследований [4] и исследований формы области гомогенности [8]. Зарождение и скольжение дефектов в базисной плоскости GaSe является энергетически выгодным вследствие малой величины энергии образования дефектов в плоскостях анионов [1,11]. Поверхностные дефекты в этой плоскости при повышении  $T_S$  (более 600 K) формируются по механизму, описанному в [1]. Дислокации зарождаются с большой скоростью и легко расщепляются на частичные дислокации Шокли [11]. В результате упругого взаимодействия системы дислокаций, расположенных в базисных плоскостях анионов на очень малом расстоянии (4.7 Å) друг от друга и пересекающихся под углом 60°, на ВдВ поверхности



**Рис. 1.** АСМ изображения наноструктур PbTe и SnTe, выращенных на неотожженных подложках (0001) GaSe: *a* — двухмерное изображение наноструктур SnTe, выращенных при  $T_E = 673$  K,  $T_S = 600$  K,  $t = 30$  s; *b* — трехмерное изображение наноструктур PbTe, выращенных при  $T_E = 673$  K,  $T_S = 663$  K,  $t = 30$  s; *c* — двухмерное и трехмерное (вставка) изображения наноструктур SnTe, выращенных при  $T_E = 673$  K,  $T_S = 623$  K,  $t = 3$  min.

образуется наноразмерный дислокационный рельеф. При изотропном распределении поверхностных напряжений он имеет гексагональную симметрию и характеризуется латеральными размерами до 100 nm (рис. 1, *a*). Такая геометрия поверхностных дефектов наблюдалась также

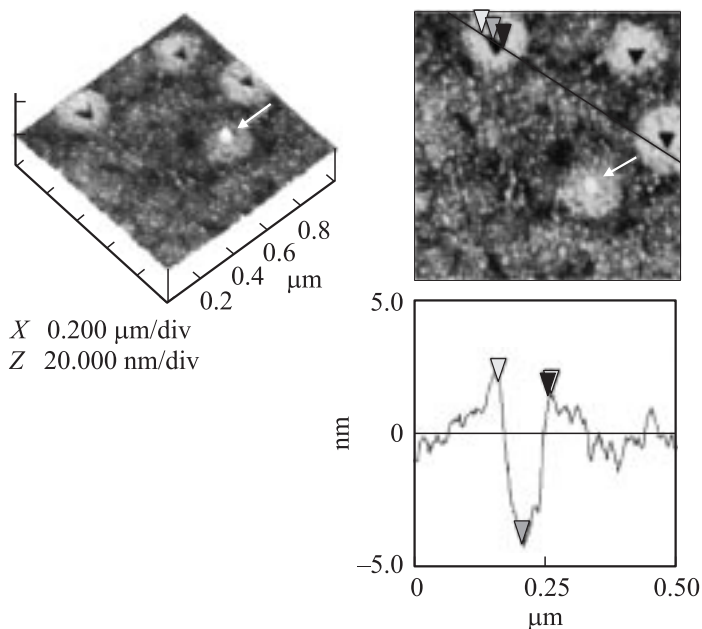
на поверхности гексагонального СК  $VSe_2$  при осаждении меди из паровой фазы [6]. Дефекты на ВдВ поверхности являются центрами локализованных свободных связей и выступают в роли активных центров при адсорбции молекул — диполей  $PbTe$  и  $SnTe$ . Вероятность диссоциации этих молекул и образования свободных атомов  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Te^{2-}$  увеличивается с ростом  $T_S$  и плотности падающего потока молекул. Образование ограниченных кристаллических нанообразований (НО) в форме трехгранной пирамиды мы наблюдали в [10] при  $T_S > 623$  К, когда на поверхности  $VaF_2$  образуются свободные атомы  $Pb^{2+}$  и  $Te^{2-}$ . В верхнем слое  $GaSe$  при аналогичных термодинамических условиях образуются наноразмерные полости (НП), которые в плоскости (0001) имеют форму шестиугольника. В этих НП наблюдается быстрый рост пирамидальных НО  $PbTe$  и  $SnTe$  (рис. 1, *b, c*). На ВдВ поверхностях кроме мелких НО наблюдаются высокие НО  $PbTe$  (высота  $\sim 100$  nm, рис. 1, *b*) и  $SnTe$  (высота  $\sim 20$  nm, рис. 1, *c*) с латеральной плотностью  $\sim (1 \div 3) \cdot 10^8$  см $^{-2}$ . Скорость роста НО  $PbTe$  в НП на два порядка выше, чем на бездефектной ВдВ поверхности  $GaSe$  и составляет  $\sim 6$  монослоев в секунду (1 монослой  $\sim 3.73$  Å для  $PbTe$ ).

Формирование НП происходит в результате разрыва сильных ковалентных связей внутри верхнего слоя СК. Такой дефект образуется не только в результате нагрева ВдВ поверхности в вакууме, но и вследствие интеркалирования свободных атомов  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$  в верхний слой. Возникающие при этом деформации способствуют появлению НП при более низких температурах, чем в случае вакуумного отжига без интеркаляции. Интеркалирование  $GaSe$  металлами  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$  возможно вследствие выполнения стерического (размерного) условия. Расстояния между атомами Se в атомной плоскости анионов  $\sim 3.75$  Å и расстояния между атомами Se и Ga внутри слоя  $\sim 2.47$  Å больше, чем радиусы  $Pb^{2+} \sim 1.2$  Å и  $Sn^{2+} \sim 1.1$  Å. Образование линейных дефектов на ВдВ поверхности способствует протеканию этого процесса [8]. Возможность интеркалирования СК  $InSe$  и  $GaSe$  свинцом, теллуром и селенидом свинца из паровой фазы показана нами ранее экспериментально [12]. Рентгеноструктурные исследования не обнаружили в интеркалированных кристаллах  $GaSe$  образования новых фаз. Это обусловлено более низкими значениями стандартных энтальпий образования (в Kcal/mol) для  $SnTe$  ( $-14.5 \pm 0.2$ ) и  $PbTe$  ( $-16.34 \pm 0.14$ ) по сравнению со значениями для  $GaSe$  ( $-39.5 \pm 1.0$ ) и для кубических кристаллов  $Ga_2Te_3$  ( $-65.0 \pm 3.0$ ) и  $Ga_2Se_3$  ( $-97 \pm 5$ ).

Форма, латеральный размер и распределение НП в верхнем слое ВдВ поверхности GaSe зависят от типа интеркалянта (электроотрицательности, размеров атомов), величины, распределения поверхностных напряжений и технологических условий осаждения материала.

„Селективный рост“ [2] латерально разделенных и вытянутых в высоту НО происходит при интенсивном зародышеобразовании на локальных участках поверхности подложки и слабой адсорбции материала на остальной поверхности. Рост гексагональных НО GaN (nanopillars) на поверхности Si(111) [13], наночетов (nanoflowers) при формировании нанотрубок GaSe [7], стержней и игл PbS микронного размера на NaCl [14] наблюдался в термодинамически равновесных условиях при наличии капель металла (Ga, Pb) на гладких поверхностях в условиях высокого перенасыщения. Он осуществлялся по механизму „пар–жидкость–кристалл“. Например, „игольчатый“ рост PbS методом „горячей стенки“ [14] наблюдался при температуре подложки  $\sim 673$  К и температуре испарения  $\sim (823 \div 873$  К), что соответствует давлению насыщенного пара  $P_{\text{PbS}} \sim 5 \cdot 10^{-2}$  Па. Селективный рост НО PbTe (рис. 1, *b*) и SnTe (рис. 1, *c*) в НП мы наблюдали при гораздо меньших значениях пересыщения в зоне конденсации ( $(T_E - T_S) < 50$  К,  $P_{\text{SnTe, PbTe}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$  Па). Быстрый рост (в течение одной минуты) пирамидальных НО SnTe с латеральными размерами  $\sim 50$  нм и высотой  $\sim 7$  нм наблюдался при  $T_S = 573$  К даже при очень слабом потоке молекул SnTe ( $P_{\text{SnTe}} \sim 1.3 \cdot 10^{-6}$  Па) в сформированных путем предварительного отжига ( $T = 853$  К) НП в верхнем слое GaSe (показано стрелкой на рис. 2). Такие НП отличаются по форме от более глубоких (5 нм, рис. 2) НП треугольной формы, где рост не наблюдался.

Полученные результаты свидетельствуют о различных механизмах зарождения и роста НО PbTe и SnTe на гладкой ВдВ поверхности СК и в НП. При образовании НП после разрыва ковалентных связей в верхнем слое GaSe атомы Ga собираются в капли и выпадают в межслоевое пространство. Они связаны с поверхностью следующего нижнего слоя молекулярными силами. Образование таких капель на поверхности GaSe при  $T = 573$  К наблюдалось в [3]. Молекулы PbTe (SnTe), которые попадают в НП из паровой фазы, многократно отражаются от стенок НП и соударяются между собой. В результате такого взаимодействия возрастает степень пересыщения в НП, увеличивается вероятность диссоциации молекул и образования критических зародышей. Быстрое зарождение большого количества зародышей, их коалесценция и рост



**Рис. 2.** ACSM изображения наноструктур SnTe, выращенных на отожженных в течение часа ( $T = 853$  K) подложках (0001) GaSe:  $T_E = 623$  K,  $T_S = 573$  K,  $t = 1$  min.

НО происходят при каталитическом действии металла. При низких значениях  $T_S$  (менее 623 K) рост пирамидальных НО происходит за счет поступающего из паровой фазы материала. Между быстро растущими в НП НО SnTe (высота  $\sim 20$  nm, латеральный размер  $\sim 70$  nm) и окружающим эти НП материалом существует потенциальный барьер (вставка на рис. 1, с). При повышении  $T_S$  увеличивается скорость поверхностной диффузии и рост высоких НО SnTe происходит также за счет сконденсированного на ВдВ поверхности материала.

Пластическая деформация в GaSe при высоких температурах  $T_S$  (более 723 K) и наличии силы, действующей перпендикулярно слоям, осуществляется путем скольжения дислокаций в пирамидальных плоскостях, как это наблюдалось в [11]. Эти плоскости расположены под

углом к базисной плоскости (0001). На ВдВ поверхности полосы скольжения проходят через атомы селена, ориентированы вдоль направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и образуют при пересечении треугольники. Подложки GaSe в нашем эксперименте испытывают изгиб под действием собственного веса, который действует как сосредоточенная нагрузка. Расположенные ниже нейтральной плоскости слои растянуты, а расположенные выше — подвергнуты сжатию. Максимальная деформация имеет место для нижней поверхности GaSe и возрастает с увеличением  $T_S$  вследствие изменения упругих постоянных СК [5]. При  $T_S$  более 723 К на нижней ВдВ поверхности GaSe формируются поверхностные линейные дефекты треугольной формы. При более высоких температурах ( $T_S = 853$  К) в верхних слоях GaSe образуются НП, которые имеют форму трехгранной пирамиды (рис. 2). Анализ морфологии НП, проведенный вдоль пирамидальной плоскости в глубину СК, показал наличие на этой плоскости ступеней. Высота ступеней соответствует сумме толщин слоя (4.7 Å) и межслоевого промежутка (3.84 Å) [5]. Это значит, что пластическое течение по пирамидальным плоскостям скольжения в СК сопровождается сдвигом отдельных слоев в плоскостях (0001). Пластические деформации в пирамидальных плоскостях распространяются в глубину до 5 nm от нижней ВдВ поверхности GaSe и охватывают  $\sim 6 \div 7$  слоев. Наличие горизонтальных межслоевых щелей в пирамидальных стенках таких НП (рис. 2) не способствует созданию в них высокого пересыщения, а следовательно, интенсивному зарождению и быстрому росту НО.

## Список литературы

- [1] Terhell I.C.I. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1983. V. 7. P. 55–110.
- [2] Ueno K., Sasaki K., Saiki K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. N 1B. P. 511–514.
- [3] Wisotzki T., Klein A., Jaegermann W. // Thin. Solid Films. 2000. V. 380. P. 263–265.
- [4] Shigetomi S., Ikuri T., Nishimura N. // Phys. Stat. Sol. (a). 2001. V. 185. N 2. P. 341–348.
- [5] Абдуллаев Н.А. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 4. С. 623–629.
- [6] Spiecker E., Hollnsteiner S., Jager W. et al. // Abstracts of E-MRS 2005 Spring Meeting Symp. A: Current trends in nanoscience from materials to applications. Strasburg (France), May 31–June 3, 2005. P. A-3/3.



- [7] *Gautam U.K., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A.* et al. // Chem. Commun. 2005. P. 3995–3997.
- [8] *Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 190–196.
- [9] *Алфёров Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А.* и др. // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3–21.
- [10] *Водопьянов В.Н., Бахтинов А.П., Слынько Е.И.* и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 16. С. 88–94.
- [11] *Беленький Г.Л., Гончаров В.А., Негрий В.Д., Осипьян Ю.А.* и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 10. С. 3144–3149.
- [12] *Товстюк К.Д.* // Полупроводниковое материаловедение. Киев: Наук. думка, 1984. С. 264.
- [13] *Inoue Y., Hoshino T., Takeda S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 12. P. 2340–2342.
- [14] *Lopez A., Duh D., Zemel I.N.* // Mater. Sci. Eng. 1975. V. 17. P. 63–66.