

Влияние внешних воздействий на самоорганизацию наноструктур теллуридов свинца и олова на поверхности (111) BaF_2 в условиях, близких к термодинамическому равновесию

© А.П. Бахтинов¹, В.Н. Водопьянов¹, В.И. Иванов¹, З.Д. Ковалюк¹, О.С. Литвин²

¹ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение, Черновцы, Украина

² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

(Поступила в Редакцию 15 мая 2012 г.)

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология наноструктур PbTe и SnTe , выращенных на подложках BaF_2 (111) из паровой фазы в вакууме в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Исследованы равновесная форма квантовых точек PbTe и SnTe , а также статистические параметры массивов этих точек в зависимости от термодинамических условий выращивания, рассогласования параметров кристаллических решеток материалов квантовых точек и подложки, упругих свойств этих материалов. Установлено, что при деформировании подложки BaF_2 (111) внешней механической нагрузкой в результате самоорганизации дислокаций на поверхности BaF_2 (111) может быть сформирован упорядоченный на наномасштабном уровне деформационный рельеф, который может использоваться для формирования наноструктур. Морфология этого рельефа зависит от величины внешней нагрузки и от температуры, при которой осуществляется деформация подложки. Показано, что деформационное воздействие на поверхность подложки, а также оптическое облучение зоны роста наноструктур влияют на зарождение островков и кинетические процессы, протекающие на поверхности подложки в процессе их роста. В условиях внешних воздействий на поверхности BaF_2 (111) при определенных термодинамических условиях могут быть выращены наноструктуры SnTe и PbTe с различной морфологией: сплошные эпитаксиальные слои толщиной менее 10 nm, однородные массивы квантовых точек с высокой латеральной плотностью (более 10^{11} cm^{-2}), квазипериодические латеральные наноструктуры (нанопроволоки), „одинокые“ и „спаренные“ квантовые точки, „молекулы“ квантовых точек.

1. Введение

Наноструктуры с квантовыми точками (КТ) на основе полупроводников (ПП) $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ представляют интерес для использования в фотоэлектрических преобразователях [1,2], термогенераторах [3], светодиодах [4,5] и лазерных [6] структурах для ближней и средней ИК-области оптического спектра. Для формирования КТ в этих структурах используются различные механизмы самоорганизации, которые имеют место при химическом синтезе покрытых органическими оболочками коллоидных нанокристаллов [7] и осаждении материала из паровой фазы в вакууме [8,9]. „Коллоидные“ КТ имеют округлую (близкую к сферической) геометрическую форму. Они рассматриваются как наночастицы со сферической симметрией или как наностержни [10] КТ соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ могут быть также сформированы осаждением из паровой фазы в вакууме по механизму роста Странского–Крастанова (СК) на поверхности эпитаксиальных слоев ПП $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, предварительно выращенных на диэлектрических подложках BaF_2 (111) [11,12]. На подложках BaF_2 (111) КТ $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ растут по механизму Фолмера–Вебера (ФВ) [11,13–16]. Равновесная форма КТ PbTe , которые формируются при этом при высоких (близких к 400°C) температурах подложки, пред-

ставляет собой трехгранную пирамиду [17]. Основной характеристический параметр („aspect ratio“), который характеризует равновесную форму и определяет энергетический спектр КТ, равен отношению высоты пирамиды к ее латеральному размеру. В теоретической работе [18] показано, что равновесная форма КТ, выращенных по механизму ФВ, зависит от величины рассогласования постоянных кристаллических решеток осаждаемого материала и подложки, их упругих постоянных, а также определяется дальнедействующим упругим взаимодействием, которое осуществляется между КТ через подложку. Влияние этих факторов на равновесную форму КТ $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ и статистические параметры массивов КТ практически не исследовано.

Геометрические и статистические параметры массивов КТ PbTe , выращенных осаждением материала из паровой фазы в вакууме в квазиравновесных термодинамических условиях на подложке BaF_2 (111), определяются термодинамическими параметрами выращивания [14] и кинетическими процессами, протекающими на подложке при их росте [19]. При заданных термодинамических условиях на процессы зарождения КТ и морфологию массивов КТ можно влиять, если воздействовать различными внешними факторами на зону роста наноструктур. В качестве этих факторов могут быть использованы

электромагнитное излучение, акустические волны, заряженные частицы, электрические и магнитные поля, деформирующая подложка внешняя механическая нагрузка и др. Исследование процессов самоорганизации наноструктур при наличии внешних воздействий является актуальным направлением развития современных нанотехнологий [20].

Проведенные ранее исследования электрофизических характеристик, фотолюминесцентных свойств и структурного совершенства эпитаксиальных слоев ПП $A^{IV}B^{VI}$ на подложках $BaF_2(111)$, выращенных в квазиравновесных термодинамических условиях методом фотостимулированной эпитаксии, показали, что использование светового воздействия на зону роста слоев сильно влияет на их структурные и электрические свойства, а также на квантовый выход фотолюминесценции слоев [21]. Механизм воздействия оптического излучения на рост этих слоев связан с диссоциацией осаждаемых молекул соединений $A^{IV}B^{VI}$ при облучении газовой фазы вблизи поверхности подложки, изменением заряда на поверхности подложки и адсорбционных свойств этой поверхности, а также с взаимодействием структурных дефектов между собой в процессе роста толстых (толщиной порядка нескольких микрометров) слоев [22]. Исследования влияния оптического излучения на процессы зарождения 3D-островков соединений $A^{IV}B^{VI}$, эволюцию их геометрической формы и коалесценцию этих островков на ранних стадиях формирования эпитаксиального слоя не проводились.

Исследования морфологии наноструктур $PbTe$, выращенных термическим осаждением из паровой фазы в квазиравновесных термодинамических условиях в вакууме при деформационном воздействии на подложку $BaF_2(111)$ внешней механической нагрузкой, показали, что пластическая деформация подложки приводит к возникновению на ней поверхностных дефектов. Деформации влияют на кинетические процессы, которые протекают при осаждении испаряемого материала на поверхности $(111) BaF_2$, на равновесную форму КТ и статистические параметры массивов этих КТ [15]. Разработанная концепция „defect engineering“ предполагает использование дефектов на поверхности подложки для формирования разных по морфологии наноструктур и когерентных „нанопьедесталов“ при выращивании КТ на поверхности полупроводников по ростовому механизму СК [23]. При такой технологии используется упругое взаимодействие между осаждаемым материалом и наноразмерной областью подложки, которая содержит дислокации. Оптические микроскопические исследования поверхности деформированных кристаллов BaF_2 показали, что при высоких температурах $T > 0.5T_m$ (где $T_m \sim 1553$ К – температура плавления BaF) наблюдается локализация пластической деформации в узких микрополосках сдвига, расположенных вдоль систем активного скольжения $\{001\}\langle 110 \rangle$ [24]. Известно, что поверхностный деформационный рельеф, который образуется при деформировании кристалла при разных температурах и

механических нагрузках, отражает процесс локализации деформации в кристалле на мезо-, микро- и наномасштабном уровне [25]. В результате проведенных ранее методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследований было установлено, что упорядоченная система поверхностных дефектов может быть сформирована на наномасштабном уровне на поверхности деформированных слоев $CaF_2(111)$ (выращенных на поверхности $Si(111)$ [12]), а также на поверхности (111) деформированных под действием внешней нагрузки монокристаллических подложек BaF_2 [15]. Если пластическую деформацию кристаллов осуществлять при разных температурах и нагрузках, то в результате самоорганизации дислокаций на их поверхности может быть сформирован различный по морфологии наномасштабный дислокационный рельеф [25]. Представляет интерес исследование морфологии наноструктур соединений $A^{IV}B^{VI}$, выращенных по механизму ФВ на деформированных подложках $BaF_2(111)$ с таким рельефом.

В настоящей работе представлены результаты проведенных АСМ-исследований морфологии наноструктур $PbTe$ и $SnTe$, выращенных на монокристаллических подложках $BaF_2(111)$ из паровой фазы в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Исследовано влияние термодинамических условий выращивания, рассогласования кристаллических решеток осаждаемых материалов и подложки $BaF_2(111)$ и их упругих свойств на равновесную форму и статистические параметры массивов КТ этих материалов. В работе представлены результаты исследований морфологии наноструктур $PbTe$ и $SnTe$, выращенных на деформированных при разных температурах подложках $BaF_2(111)$. Исследована морфология наноструктур $PbTe$, выращенных на недеформированных подложках $BaF_2(111)$ в условиях оптического облучения зоны роста наноструктур.

2. Образцы и методика эксперимента

Для выращивания КТ $PbTe$ и $SnTe$ использовался метод „горячей стенки“ [14]. КТ формировались осаждением материала из паровой фазы в вакууме на сколах $BaF_2(111)$. Рост КТ осуществлялся в квазиравновесных термодинамических условиях при молекулярном режиме протекания потока пара ($\sim 10^{12} - 10^{13}$ mol/cm² · s). При отсутствии внешних воздействий на зону роста скорость роста слоев составляла $\sim 0.01 - 1$ ML/s (для $PbTe$ 1 монослой (ML) = 3.23 \AA). При выращивании КТ использовались следующие температурные режимы: температура испарения материала составляла $\sim T_{ev} = 623 - 700$ К, температура стенки $\sim T_w = 673 - 743$ К, температура подложки $\sim T_s = 573 - 673$ К. При заданной температуре T_{ev} степень пересыщения пара в зоне конденсации определялась разностью температур T_{ev} и T_s , а также температурным градиентом вдоль „горячей стенки“ (ΔT_w).

Метод „горячей стенки“ позволяет эффективно исследовать влияние внешних воздействий на кинетические процессы, протекающие на подложке при росте наноструктур, и исключить влияние случайных факторов на результаты исследований [15]. Молекулы осаждаемого вещества, которые под действием внешних факторов могут покинуть поверхность подложки, при росте в квазизамкнутом объеме остаются в зоне конденсации, где устанавливается термодинамическое равновесие. Применение этой технологии выращивания позволяет также исключить влияние остаточной атмосферы в вакуумной камере на рост наноструктур. Избыточное давление, которое создается молекулами испаряющего материала в квазизамкнутом объеме, препятствует проникновению атомов и молекул остаточной атмосферы в зону конденсации и их адсорбции на подложке. Известно, что присутствие посторонних атомов и молекул на поверхности подложки влияет на диффузию осаждаемых молекул и атомов и ее поверхностную энергию. Это может приводить к изменению равновесной формы КТ и даже механизма роста КТ [26].

Деформирование подложки внешней механической нагрузкой производилось по методике, описанной в [15]. Сосредоточенная нагрузка прикладывалась перпендикулярно верхней поверхности подложки BaF_2 (111). Величина этой нагрузки (~ 20 МПа) превышала предел упругости для BaFe_2 при $T = 573$ К ($\sigma_T = 17$ МПа) [24]. Нагруженные подложки отжигались при различных температурах, выбранных из интервала $T_{\text{анн}} = 573\text{--}943$ К, в течение 30 мин. После проведения отжига температура подложки понижалась до значения T_s , при котором проводилось осаждение материала. Материал осаждался на нижнюю, подвергнутую растяжению поверхность деформированной подложки BaF_2 (111), которая располагалась на маске. В одном технологическом цикле осаждение одновременно производилось на две подложки. Одна из подложек свободно размещалась на маске, другая деформировалась сосредоточенной нагрузкой.

Оптическое облучение зоны роста в процессе формирования наноструктур проводилось через подложку по схеме, которая применялась при фотостимулированной вакуумной эпитаксии тонких слоев соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ в условиях, близких к термодинамическому равновесию [21]. В качестве непрерывного источника излучения использовалась лампа с кварцевой оболочкой КГМ-500, излучающая свет в широком диапазоне длин волн. Интегральная плотность оптического излучения, сфокусированного на прозрачной для оптического излучения в диапазоне длин волн $0.15\text{--}12.5$ μm подложке BaF_2 (111), не превышала 10 W/cm^2 .

Морфология поверхности наноструктур изучалась методом АСМ. Этот метод позволяет эффективно исследовать наноструктуры, которые выращены на непроводящих подложках [27]. Для проведения исследований использовался атомно-силовой микроскоп Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments). АСМ-измерения проводились в режиме периодического кон-

такта (tapping mode). Радиус острия зонда микроскопа не превышал 10 nm . Измерения проводились на воздухе (*ex situ*) после выращивания образцов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Морфология наноструктур PbTe и SnTe , сформированных без применения внешних воздействий на зону их роста. Энтальпии сублимации молекул PbTe и SnTe практически не различаются и составляют величину ~ 52.3 kcal/mol , а испарение этих материалов происходит без диссоциации молекул в газовой фазе [28,29]. Величина постоянной кристаллической решетки a для кубических кристаллов PbTe и SnTe при $T = 300$ К составляет 6.462 и 6.327 \AA соответственно, а для BaF_2 — 6.2 \AA . Величина параметра рассогласования по постоянной кристаллической решетки $m = \Delta a/a$ для слоев PbTe и SnTe на подложке BaF_2 (111) составляет $\sim 4.2 \cdot 10^{-2}$ и $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Латеральная плотность массивов КТ, выращенных на этой подложке в условиях, близких к термодинамическому равновесию, зависит от величины пересыщения газовой фазы. При постоянном значении температуры стенки T_w она увеличивается с ростом разности между значениями температуры испарения материала $T_{\text{ев}}$ и температуры подложки T_s . Максимальная латеральная плотность сформированных при $T_s = 573\text{--}613$ К массивов КТ PbTe составляет $\sim 5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} [14]. Латеральная плотность массивов КТ SnTe (рис. 1), сформированных при аналогичных термодинамических условиях, составляет $\sim (4\text{--}5) \cdot 10^{11}$ cm^{-2} . Отметим, что сформированные при $T_s < 623$ К КТ SnTe имеют округлую геомет-

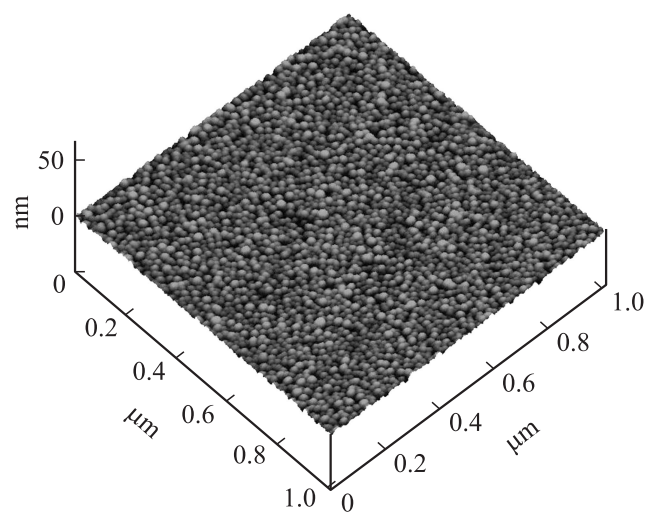


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение КТ SnTe , выращенных на поверхности подложки BaF_2 (111) при температуре подложки $T_s = 575$ К, температуре испарения материала $T_{\text{ев}} = 623$ К, температуре стенки $T_w = 740$ К. Подложка не подвергалась деформационному воздействию и оптическому облучению.

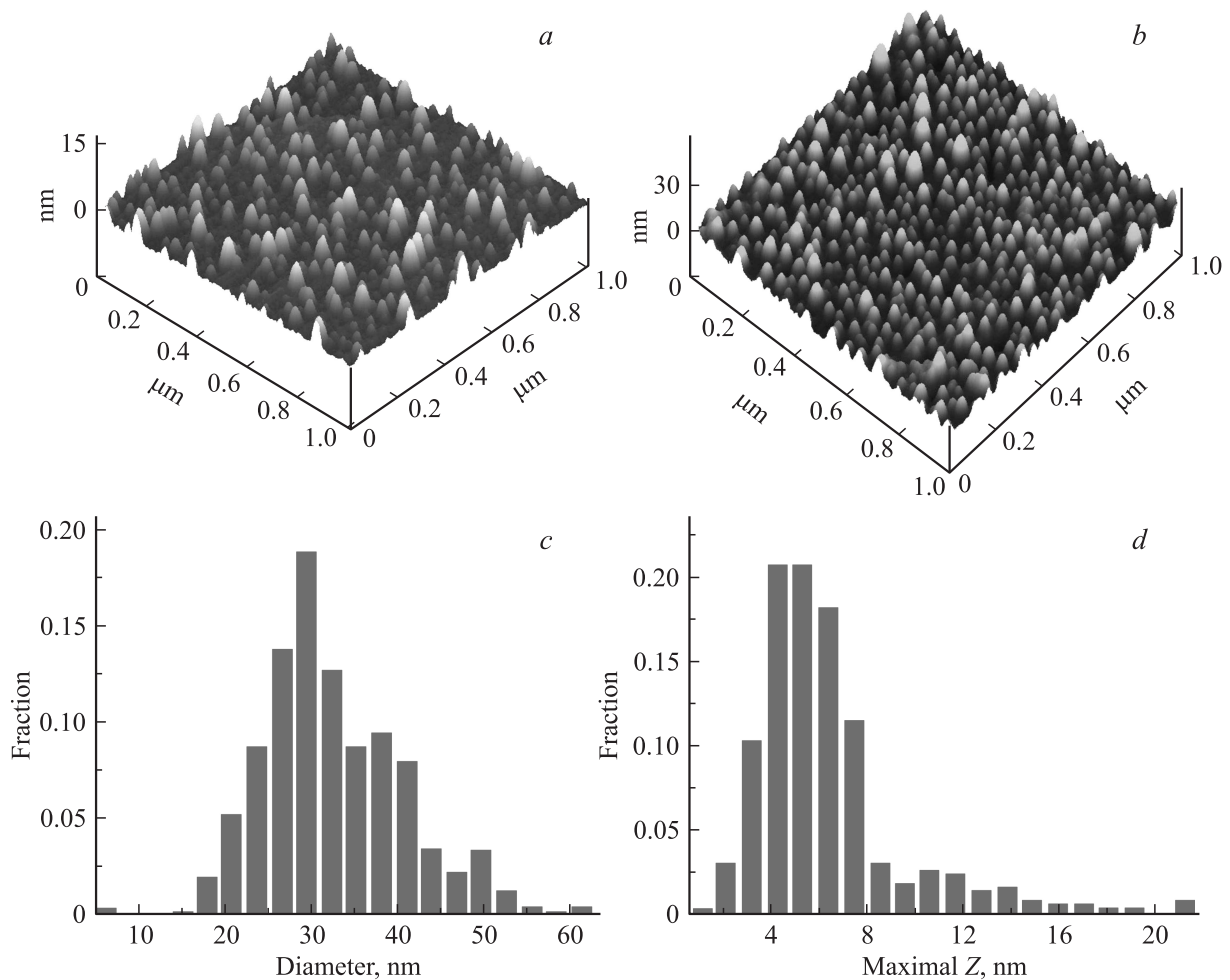


Рис. 2. Трехмерные АСМ-изображения (*a, b*) и гистограммы распределения по размерам (*c, d*) КТ PbTe, выращенных на поверхности подложки BaF₂(111) при температуре подложки $T_s = 643$ К, $T_{ev} = 673$ К, $T_w = 733$ К. Время осаждения материала $t = 1.5$ (*a*) и 3 min (*b-d*). Подложки не подвергались деформационному воздействию и оптическому облучению.

рическую форму, которая характерна для „коллоидных“ КТ $A^{IV}B^{VI}$ [10]. Отсутствие кристаллической огранки КТ наблюдалось для наноструктур PbTe, которые были выращены на подложках BaF₂(111) при низких температурах ($T_s < 623$ К) [13,14]. Свободная поверхностная энергия для PbTe(111) и SnTe(111) больше, чем для BaF₂(111). Поэтому рост КТ этих соединений на подложках BaF₂(111) проходит по механизму ФВ [11,17]. Выращенные при более высоких температурах подложки ($T_s > 623$ К) КТ PbTe имеют кристаллическую огранку уже на начальных стадиях формирования (при эффективной толщине d_{eff} осажденного материала ~ 0.8 ML) (рис. 2, *a*). Размеры этих КТ сильно различаются. Зарождение КТ при формировании массивов по механизму ФВ происходит непрерывно в процессе осаждения материала. С этим связана значительная по величине дисперсия их распределения по высоте. Она увеличивается с ростом количества осажденного на подложку материала. Об этом свидетельствуют гистограммы распределения КТ PbTe по геометрическим размерам для сформирован-

ного в течение 3 min массива ($d_{eff} \sim 2.7$ ML) (рис 2, *c, d*). Значения дисперсии латерального размера и высоты КТ при этом составляют ~ 23 и $\sim 24.5\%$ соответственно. Значение коэффициента r („aspect ratio“) для этих КТ составляет ~ 0.19 . Сравнение АСМ-изображений массивов КТ PbTe, сформированных при одинаковых термодинамических условиях в течение различного времени (1.5 и 3 min) (рис. 2, *a, b*), показывает рост коэффициента r от ~ 0.07 до ~ 0.19 при увеличении объема КТ. Такой характер изменения равновесной формы в процессе роста КТ по механизму ФВ согласуется с результатами теоретического исследования [18], а также с результатами АСМ-исследований массивов КТ PbTe, выращенных на BaF₂(111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии [13]. Наблюдаемое увеличение „aspect ratio“ КТ при увеличении их объема отражает противодействие энергии упругой деформации, накопленной в когерентных 3D-островках, смачиванию [18]. Исследование равновесной формы КТ PbTe проводилось по методике, которая применялась для КТ PbSe, выращенных по

механизму СК на поверхности PbTe [30]. При этом использовалось статистическое распределение углов наклона кристаллографических плоскостей (граней КТ) для разных точек АСМ-изображения анализируемого массива. В результате этих исследований установлено, что равновесной формой сформированных на подложках BaF₂ (111) КТ PbTe является трехгранная пирамида [16]. Основание этой пирамиды лежит в плоскости BaF₂ (111), а ее боковая поверхность образована пересечением плоскостей с минимальной поверхностной энергией {100} для PbTe. Такую равновесную форму имеют также КТ SnTe, которые сформированы при высоких температурах подложки $T_s > 623$ К (рис. 3). Следует отметить, что максимальная латеральная плотность для массивов ограниченных КТ SnTe составляет $\sim 1.23 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для массивов ограниченных КТ PbTe это значение $\sim 8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [14]. Выращенные на поверхности BaF₂ (111) ограниченные КТ SnTe и PbTe, которые имеют одинаковый объем, различаются по величине коэффициента r . Величина этого коэффициента для КТ SnTe выше, чем для КТ PbTe.

Равновесная форма КТ формируется в результате релаксации упругих напряжений в когерентно-напряженных островках. Напряжения связаны с рассогласованием кристаллических решеток материалов КТ и подложки. Для КТ, сформированных по механизму ФВ из материалов с изотропными упругими свойствами, величина коэффициента r возрастает с увеличением параметра рассогласования m кристаллических решеток материалов КТ и подложки [18]. Равновесная форма КТ также зависит от упругих постоянных материалов подложки и КТ [18]. Параметр m для КТ SnTe, сформированных на подложках BaF₂ (111), меньше, чем для выращенных на этой подложке КТ PbTe. Поэтому КТ SnTe, которые имеют одинаковый объем с КТ PbTe, должны обладать меньшими значениями „aspect ratio“. Однако на АСМ-изображениях это не наблюдается. Для объяснения различия в значениях коэффициента r для КТ, сформированных на основе разных материалов $A^{IV}B^{VI}$, необходимо учитывать анизотропию упругих свойств этих материалов. Она влияет на латеральное и вертикальное упорядочение КТ в сверхрешетках, сформированных на основе этих соединений [31], а также на физические свойства тонких эпитаксиальных слоев $A^{IV}B^{VI}$, выращенных на подложках BaF₂ (111) [32]. Коэффициент анизотропии упругих свойств A для кубической фазы материалов $A^{IV}B^{VI}$ практически отражает соотношение между значениями модуля Юнга E вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ [31]. В отличие от изотропных материалов (для которых $A = 1$) и полупроводников IV, III–V и II–VI групп (для которых $A > 1$) для материалов $A^{IV}B^{VI}$ коэффициент анизотропии $A < 1$. Кристаллографическое направление $\langle 111 \rangle$ для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ является „мягким“, а направление $\langle 001 \rangle$ — „твердым“ [31]. Это значит, что при одинаковых нагрузках деформация кристаллической решетки для этих полупроводников происходит легче в направлении $\langle 111 \rangle$ (вдоль высо-

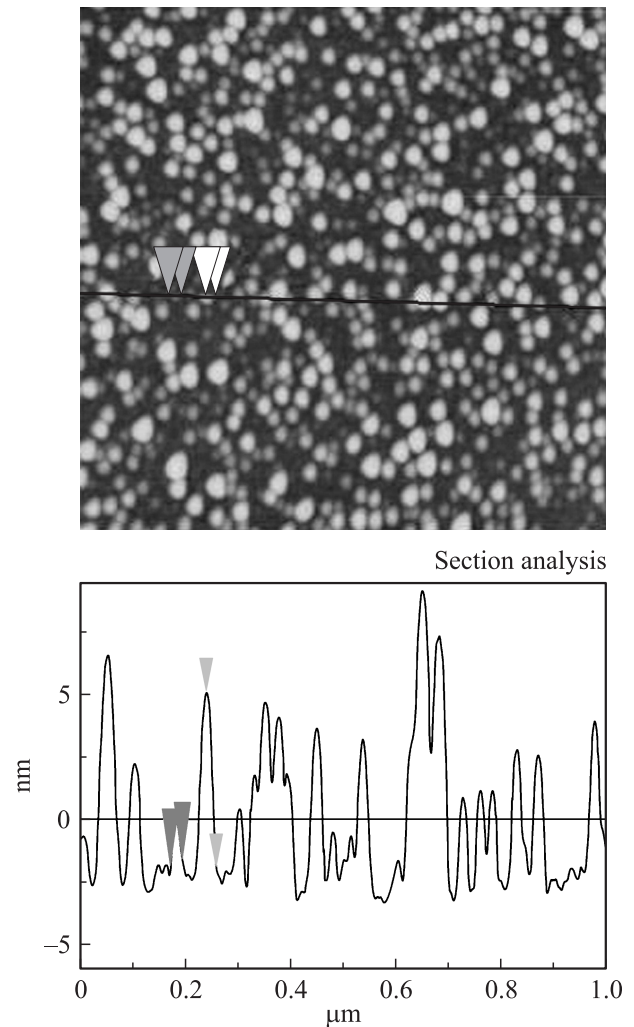
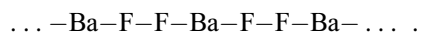


Рис. 3. Двумерное АСМ-изображение КТ SnTe, выращенных на поверхности подложки BaF₂ (111) при $T_s = 650$ К, $T_{ev} = 673$ К, $T_w = 730$ К. Подложка не подвергалась деформационному воздействию и оптическому облучению.

ты КТ), чем в направлении $\langle 001 \rangle$. Соединение SnTe ($A = 0.18$) обладает более выраженной анизотропией упругих свойств, чем PbTe ($A = 0.27$) [31]. При релаксации упругих напряжений в КТ, изготовленных из материалов $A^{IV}B^{VI}$ с высокой анизотропией упругих свойств, увеличение „aspect ratio“ КТ происходит за счет их преимущественного вытягивания в высоту. Необходимо также учитывать, что в подложке BaF₂ (111) в окрестности каждой КТ существует поле напряжений. При увеличении плотности массивов КТ поля этих напряжений перекрываются. Упругое взаимодействие между КТ, которое осуществляется в плотных массивах КТ SnTe через подложку, также может приводить к увеличению их „aspect ratio“ [18].

Латеральная плотность массивов КТ зависит от степени пересыщения газовой фазы в зоне их роста. Она связана с адсорбционными и диффузионными процессами, которые протекают на поверхности BaF₂ (111),

и не зависит от упругих свойств материалов подложки и КТ [18]. Флюориты BaF_2 и CaF_2 относятся к так называемым суперионным проводникам — кристаллам, которые обладают высокой ионной проводимостью ($\sim 100 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) [33]. Она наблюдается при температурах гораздо ниже температуры плавления BaF_2 и значительно превышает проводимость обычных ионных кристаллов ($\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Ионная проводимость BaF_2 связывается с подвижными дефектами в подрешетке анионов. Для этих кристаллов разупорядочение в дефектной подрешетке с ростом температуры возрастает, а подрешетка катионов остается стабильной. Монокристаллы BaF_2 состоят из слоев Ва и F, которые расположены параллельно плоскости (111) в последовательности



Поверхность BaF_2 (111) формируется в результате скола между соседними слоями атомов фтора [34]. Оборванные связи атомов F являются центрами адсорбции молекул SnTe и PbTe на этой поверхности. Формирование термодинамически устойчивых кластеров (критических зародышей) на поверхности ионного кристалла происходит при адсорбции молекул в местах локализации заряженных дефектов практически мгновенно [27]. Сформированные на этих поверхностях при низких температурах подложки КТ обычно имеют округлую (куполообразную) форму без кристаллической огранки [27]. Куполообразная геометрическая форма КТ наблюдается при самоорганизации островков в гетероэпитаксиальных системах. Например, для наноразмерных островков Ge, которые были сформированы путем самоорганизации на Si-подложке и имели объем, превышающий некоторое „критическое“ значение, геометрическая форма пирамидальных островков изменялась и становилась куполообразной [35]. Этот процесс связывался с остальдовским созреванием островков в процессе роста и объяснялся с точки зрения сохранения минимальной поверхностной энергии островков при изменении их равновесной формы. В отличие от [35] куполообразная форма КТ SnTe и PbTe наблюдается уже на начальных стадиях их роста на подложке BaF_2 (111) (рис. 1) и не изменяется в процессе роста наноструктур.

Адсорбция молекул на поверхности ионного кристалла может сопровождаться их диссоциацией или происходить без диссоциации [36]. При низких температурах подложки T_s диссоциация молекул SnTe и PbTe на поверхности BaF_2 (111) практически не происходит [22]. Химический состав КТ SnTe и PbTe , которые были сформированы на поверхности BaF_2 (111) в квазиравновесных условиях, соответствует составу испаряющегося материала. Это подтверждается результатами исследований состава КТ, проведенных методом EDX-спектроскопии (energy dispersive X-ray spectroscopy) [16]. Массивы куполообразных и ограненных КТ SnTe сильно различаются по морфологии и статистическим характеристикам. Выращенные при низких температурах

подложки ($T_s < 623 \text{ K}$) наноструктуры SnTe (рис. 1) в отличие от выращенных при более высоких температурах T_s массивов ограненных КТ характеризуются высокой латеральной плотностью и однородностью. Высокая однородность массивов КТ SnTe (рис. 1) может быть обеспечена при условии, если КТ зарождаются на подложках BaF_2 (111) практически одновременно. Коалесценция КТ в них практически не наблюдается. Отметим, что на АСМ-изображениях массивов ограненных КТ (рис. 3), которые имеют меньшую латеральную плотность по сравнению с массивами куполообразных КТ, наблюдается коалесценция отдельных КТ.

Сформированные при низких T_s на подложках BaF_2 (111) массивы КТ SnTe и PbTe имеют морфологию, характерную для массивов металлических КТ, выращенных на поверхности окислов или полупроводников. Морфология таких структур формируется в результате самоорганизации КТ при наличии двойного электрического слоя на границе раздела между КТ и подложкой [37]. Она определяется электрическим взаимодействием между молекулярными кластерами и подложкой, которое препятствует их коалесценции, и ван-дер-ваальсовым взаимодействием между кластерами [37]. При формировании КТ SnTe и PbTe на подложке BaF_2 (111) при низких температурах T_s двойной электрический слой может быть создан подвижными ионами F^- на поверхности этой подложки и электрическим зарядом носителей заряда, который индуцируется в адсорбированных молекулах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ при их контакте с заряженной поверхностью подложки [36]. Известно, что электрический потенциал на границе раздела между молекулярным кластером и подложкой сильно влияет на величину контактного угла между ними в сторону увеличения смачивания подложки [38]. Увеличение смачивания поверхности подложки способствует уменьшению эффективного барьера зародышеобразования на этой поверхности и обуславливает высокую латеральную плотность массивов КТ [18]. Можно предположить, что различие в значениях латеральной плотности для массивов КТ SnTe и PbTe связано с различным смачиванием поверхности BaF_2 (111) этими материалами, которое зависит от электрического взаимодействия между осаждаемыми молекулами и подложкой.

Вероятность диссоциации и скорость диффузии молекул соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ на поверхности BaF_2 (111) возрастают с увеличением температуры подложки T_s [22]. При высоких значениях T_s ($> 623 \text{ K}$) рост эпитаксиальных слоев происходит с участием „свободных“ атомов металла и халькогена [22], образовавшихся после диссоциации молекул $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ на поверхности подложки. Он начинается с образования химических связей между металлическими атомами осаждаемого вещества и оборванными связями фтора [34]. Сформированные при высоких температурах подложки с участием „свободных“ атомов металла и халькогена КТ $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ имеют форму трехгранной пирамиды [11,14–17]. При выращивании в квазизамкнутом объеме атомы халькогена, которые

образуются после диссоциации падающих на подложку молекул $A^{IV}B^{VI}$, остаются в зоне роста наноструктур. В определенном интервале температур T_s они могут присутствовать на поверхности подложки в виде тонкого слоя [26], который сильно влияет на процессы самоорганизации наноструктур (например, слой Te при росте КТ CdSe на ZnSe (001) [39]). Он влияет на соотношение между свободными энергиями поверхности подложки и растущего островка. Наличие этого слоя может инициировать переход от механизма 3D-роста наноструктур к псевдоморфному 2D-росту [26]. Такой процесс наблюдался при выращивании наноструктур PbTe на подложках BaF_2 (111) в условиях, близких к термодинамическому равновесию, в узком диапазоне значений температур подложки T_s ($623 > T_s > 613$ K) [16]. При более высоких значениях T_s наблюдался 3D-рост ограниченных КТ PbTe, равновесная форма которых хорошо описывается теорией [18].

3.2. Морфология наноструктур PbTe и SnTe, выращенных при деформационном воздействии на подложку BaF_2 (111) в процессе их формирования. Пластическая деформация кристаллов начинается с активизации объемных (дислокационных) источников [25]. Скорость движения дислокаций в объемных кристаллах флюоритов достаточно высокая. Она составляет $\sim 0.1-100 \mu\text{m/s}$ в температурном интервале 273–373 K при приложенных внешних нагрузках 1–100 МПа [40] и возрастает с ростом температуры кристалла. При деформировании кристалла BaF_2 устойчивый деформационный рельеф на его поверхности формируется в течение нескольких десятков минут [15]. Для кристаллов BaF_2 (CaF_2) плоскостями скольжения дислокаций являются кристаллографические плоскости $\{100\}$, наклоненные под углом 54.7° по отношению к поверхности (111) [12,23,40]. При пластической деформации кристалла BaF_2 на его поверхности (111) формируются прямые поверхностные ступеньки, расположенные вдоль направлений $\langle 110 \rangle$. В результате пересечения трех плоскостей скольжения на поверхности подложки BaF_2 (111) формируется террасная структура, которая имеет треугольную форму. Она наблюдалась на наномасштабном уровне при исследованиях морфологии поверхности деформированных слоев флюоритов методами локальной зондовой микроскопии [12,40].

Температурная зависимость предела упругости для кристаллов BaF_2 исследована в [24]. При $T < 573$ K его величина экспоненциально уменьшается с ростом температуры до величины $\sim 17-20$ МПа и практически не изменяется в интервале температур $T = 573-973$ K („атермической“ [24] области). В работе [24] методами оптической микроскопии исследована высокотемпературная локализация пластической деформации, которая проявляется на микроскопическом уровне при деформации кристаллов BaF_2 при $T > 773$ K. В настоящей работе исследована морфология наноструктур, выращенных на подложках BaF_2 (111), которые были деформированы при разных значениях температур T_{ann} из

„атермической“ [24] области. В этом диапазоне температур деформационный рельеф на поверхности кристалла формируется при пластическом течении деформации на наномасштабном уровне и может быть обнаружен при помощи методов АСМ и сканирующей туннельной микроскопии [15,25].

Морфология наноструктур SnTe и PbTe, выращенных на деформированных подложках, сильно зависит от температуры T_{ann} , при которой деформировалась подложка, и от температуры T_s , при которой формировались КТ. Сравнение АСМ-изображений наноструктур SnTe, выращенных в одном технологическом цикле на недеформированной (рис. 4, *a*) и деформированной (рис. 4, *b*) подложках BaF_2 (111) при низкой температуре $T_{\text{ann}} = T_s = 575$ K, показывает, что деформирование подложки при низкой температуре приводит к коалесценции островков SnTe и образованию сплошного слоя при толщине покрытия менее 5 nm. На рис. 4, *b* видны отдельные островки, высота которых не превышает 2 nm, на фоне поверхности сплошного слоя SnTe. Шероховатость этого слоя на участках между отдельными островками характеризуется средним квадратичным отклонением ~ 0.09 nm. Известно, что возникающие на поверхности деформированной подложки напряжения влияют на адсорбцию атомов и молекул из паровой фазы, их поверхностную диффузию и вероятность образования критических зародышей [41]. При используемой в настоящей работе схеме деформирования нижняя поверхность подложки BaF_2 (111), на которую осаждается материал, растягивается. При этом уменьшается параметр рассогласования m материалов КТ и подложки, а также увеличивается скорость поверхностной диффузии адсорбированных молекул и атомов [41], что способствует коалесценции островков. При растяжении поверхности подложки ионы фтора смещаются относительно друг друга и относительно ионов бария. Изменение конфигурации двойного электрического слоя на границе раздела между КТ и подложкой при деформировании подложки может влиять на величину энергетического барьера, который препятствует коалесценции кластеров осаждаемого материала [37]. С этим может быть связана коалесценция островков SnTe на ранних стадиях роста наноструктур (рис. 4, *b*). Отметим, что коалесценция островков PbTe на недеформированных подложках BaF_2 (111) наблюдается при толщине слоя $d > 100$ nm, а на подложке BaF_2 (111)/EuTe она происходит при толщине слоя PbTe $d > 30$ nm [11].

Возможность выращивания тонких (d порядка нескольких нанометров) слоев соединений $A^{IV}B^{VI}$ с высоким качеством поверхности на поверхностях BaF_2 (111) и CaF_2 (111) представляет интерес для формирования эпитаксиальных барьерных туннельных структур на Si (111) с целью их применения в спинтронных и оптоэлектронных устройствах. В таких структурах туннелирование электронов через тонкие слои флюоритов происходит с сохранением поперечной компоненты

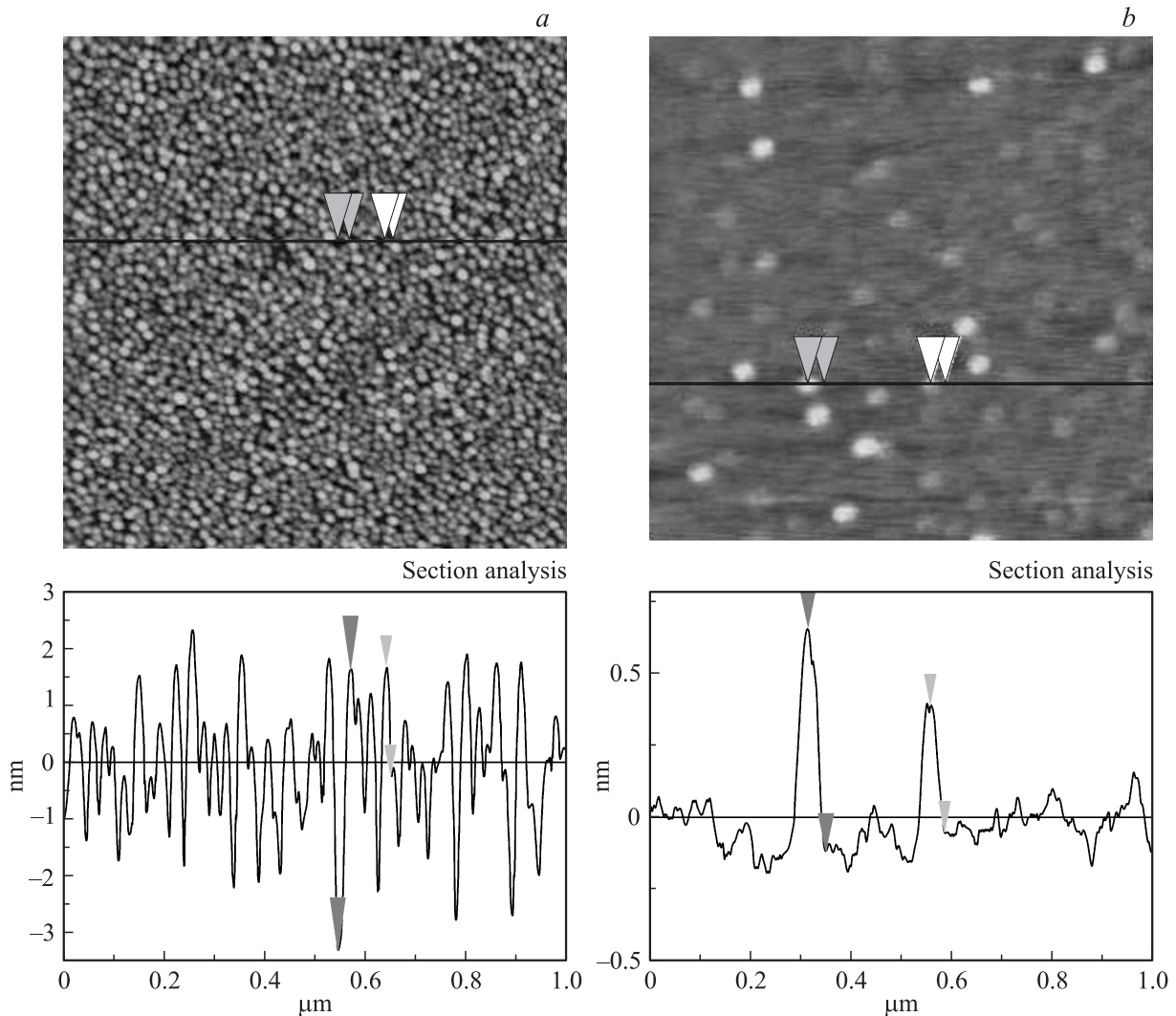


Рис. 4. Двумерные АСМ-изображения КТ SnTe, выращенных на поверхности подложки BaF₂ (111) при $T_s = 575$ К, $T_{ev} = 623$ К, $T_w = 740$ К. *a* — подложка не подвергалась деформационному воздействию, *b* — подложка деформировалась внешней нагрузкой при $T_{ann} = 575$ К.

импульса [42]. Режим 2D-роста является предпочтительным для выращивания тонких слоев (нанометровой толщины) ферромагнитных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ (Ge_{1-x}Mn_xTe [43], Ge_{1-x}Cr_xTe [44]) на поверхности BaF₂ (111). При таком механизме роста уменьшается магнитное разупорядочение в слоях и повышается их кристаллическое совершенство, что приводит к возрастанию их спонтанной намагниченности и к увеличению для них значения температуры Кюри T_c [43,44].

Массивы КТ PbTe, выращенные на деформированных при более высокой температуре ($T_{ann} = T_s = 675$ К) подложках, характеризуются высокой латеральной плотностью ($\sim 1.1 \cdot 10^{11}$ см⁻²) и однородностью (рис. 5). Эти КТ имеют высоту ~ 3.5 nm (среднее квадратичное отклонение $\sim 7\%$) и кристаллографическую огранку. Массивы КТ PbTe с кристаллографической огранкой, выращенные при аналогичных термодинамических условиях на недеформированных подложках, характеризу-

ются меньшей латеральной плотностью. Эти КТ имеют высоту ~ 15 nm и обладают большой дисперсией размеров ($> 20\%$) [14,15]. Высокой однородностью по геометрическим размерам (дисперсия $< 2\%$) характеризуются массивы КТ PbSe, которые были сформированы по механизму СК с участием дефектов на поверхности „квазиподложки“ PbTe (111)/CaF₂ (111)/Si (111) [12]. Высокая однородность этих массивов, как и массивов КТ PbTe (рис. 5), связана с зарождением КТ вблизи ступенек в местах выхода плоскостей скольжения на поверхности (111) флюоритов и с особенностями протекания диффузионных процессов на деформированной поверхности подложек [12,15]. Результаты АСМ-исследований массивов КТ PbTe, выращенных при $T_{ann} = T_s = 675$ К на деформированных подложках BaF₂ (111) и подвергнутых после этого термическому отжигу (созреванию по Оствальду), свидетельствуют об анизотропном характере поверхностной диффузии на

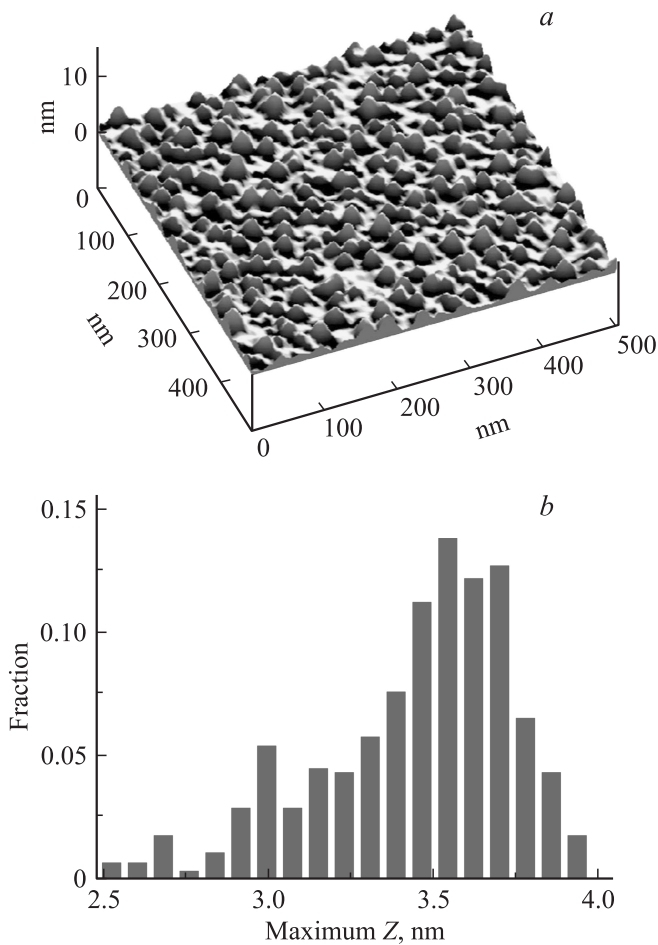


Рис. 5. Трехмерное АСМ-изображение (а) и гистограмма распределения по высоте (б) КТ РbTe, выращенных на деформированной при $T_{\text{ann}} = 675$ К поверхности подложки BaF_2 (111) при $T_s = 675$ К, $T_{\text{cv}} = 685$ К, $T_w = 733$ К.

деформированной поверхности [15]. Она имеет максимальное значение для направления $\langle 110 \rangle$ на поверхности (111) BaF_2 , вдоль которого расположены поверхностные ступеньки. Высота этих ступенек сравнима с размерами нескольких атомов. Сформированные после отжига КТ имеют в направлении $\langle 110 \rangle$ удлиненную форму и латеральные размеры $\sim 70\text{--}100$ nm. Расстояние между ступеньками, вдоль которых сформировались КТ, составляет $\sim 250\text{--}300$ Å [15]. Эти наноструктуры имеют морфологию, подобную морфологии КТ InGaAs (нанопроволокам), выращенным вдоль квазипериодических ступенек на вицинальных поверхностях (111) V GaAs [45]. Система квазипериодических ступенек, вдоль которых растут островки, формируется на поверхности (111) BaF_2 в результате самоорганизации дислокаций и локализации скольжения при пластической деформации этого кристалла. При заданной величине деформирующей нагрузки расстояние между ступеньками зависит от температуры, при которой деформируется кристалл [46].

При больших степенях пластической деформации в условиях множественного движения дислокаций в под-

ложке на поверхности кристалла может сформироваться сложный деформационный рельеф, который имеет упорядоченный характер [25]. На рис. 6, а, б приведены АСМ-изображения массивов КТ SnTe , которые были выращены при $T_s = 580$ К на предварительно деформированной при высокой температуре $T_{\text{ann}} = 943$ К подложке BaF_2 (111). АСМ-изображение массива КТ SnTe , сформированного при $T_s \approx 580$ К на недеформированной подложке, имеет вид, приведенный на рис. 1. Видно, что морфология этих наноструктур различная. На рис. 6, а наблюдаются скопления КТ, расположенные на отдельных участках поверхности деформированной подложки. Максимальная плотность КТ наблюдается внутри этих участков с латеральными размерами до 300 nm. Они имеют форму, близкую к треугольнику (рис. 6, б), которая характерна для „террасных“ деформационных структур на поверхности кристаллов BaF_2 и CaF_2 [12,40]. Скопления КТ упорядоченно распределены на поверхности BaF_2 (111). КТ имеют высоту до 10 nm и куполообразную форму. Коалесценция отдельных КТ в скоплениях практически не наблюдается (рис. 6, б). Коалесценция КТ имеет место на АСМ-изображении массива КТ SnTe , который был выращен при высокой температуре подложки ($T_s > 623$ К) на деформированной при $T_{\text{ann}} = 943$ К подложке BaF_2 (111) (рис. 6, с). На этом АСМ-изображении наблюдаются отдельные фрагменты сплошного слоя SnTe с толщиной до 20 nm и латеральными размерами менее 250 nm.

Массивы КТ SnTe (рис. 6, а, б) имеют морфологию, характерную для наноструктур, состоящих из скоплений („молекул“) отдельных КТ [47]. „Молекулы“ полупроводниковых КТ представляют интерес в связи с перспективой их применения в фотоэлектрических устройствах и квантовых информационных технологиях. Электронная структура таких молекул зависит от геометрической формы и размеров КТ, а также от количества КТ в „молекуле“ [48]. Известно, что латерально связанные „молекулы“ КТ могут быть выращены методом „капельной эпитаксии“ [49] и по ростовому механизму СК с использованием „инженерии поверхностных дефектов“ [23] или анизотропных полей упругих напряжений на поверхностях полупроводниковых сверхрешеток [47]. Из рис. 6, а, б видно, что такие наноструктуры могут быть выращены по механизму ФВ на поверхности подложки BaF_2 (111), на которой присутствует упорядоченный наноразмерный деформационный рельеф. При этом плотные массивы КТ растут на отдельных наноразмерных недеформированных участках поверхности подложки, сформировавшихся в результате самоорганизации дислокаций при их множественном движении в монокристаллической подложке при высоких температурах [25,46].

3.3. Морфология наноструктур РbTe, выращенных при оптическом облучении зоны роста КТ. При облучении зоны формирования КТ через подложку BaF_2 (111) фотоны воздействуют как на газовую фазу РbTe, так и на растущую в процессе

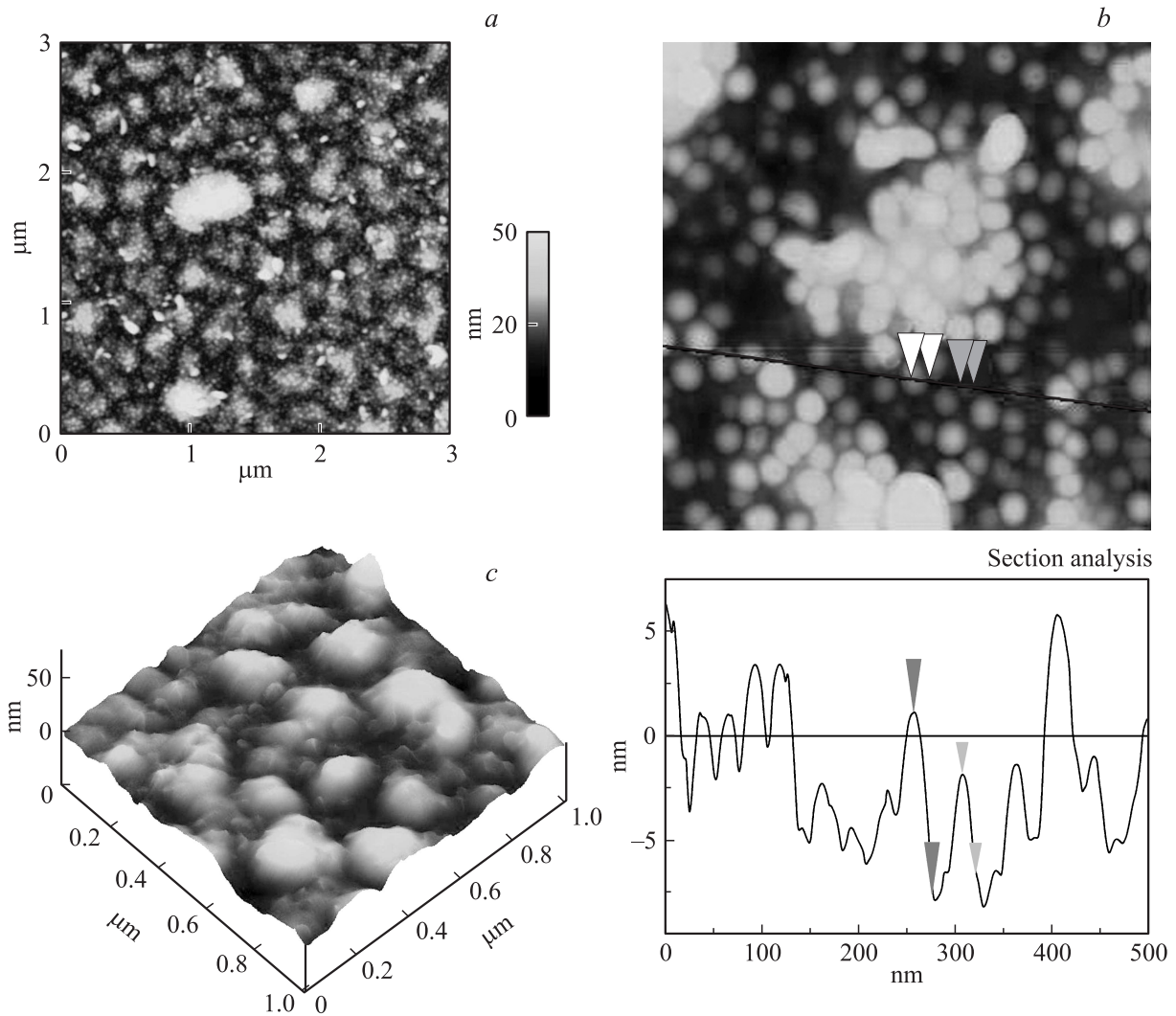


Рис. 6. АСМ-изображения КТ SnTe, выращенных на деформированной при температуре $T_{\text{ann}} = 943$ К поверхности подложки BaF_2 (111). Выращивание производилось при $T_{\text{ev}} = 685$ К, $T_w = 740$ К и $T_s = 580$ (a, b) и 640 К (c).

эпитаксии кристаллическую фазу этого соединения. Они также влияют на поверхность подложки. Воздействие светового излучения на газовую фазу заключается в диссоциации молекул PbTe ($E_{\text{diss}} = 2.7$ eV) и Te_2 ($E_{\text{diss}} = 2.8$ eV) под действием излучения с длиной волны менее $0.45 \mu\text{m}$ [21,22]. При этом также изменяется электрический заряд на поверхности подложки, который влияет на электрическое взаимодействие между осаждаемым материалом и подложкой. Свет сильно влияет на фазовые равновесия [50]. Это проявляется в явлениях конденсации и коалесценции, а также в процессах зародышеобразования при осаждении материала из газовой фазы в условиях оптического облучения [51]. Исследования свидетельствуют о существенной роли возбужденной электронной подсистемы в термодинамике фазовых переходов в твердом теле или при межмолекулярном взаимодействии в газовой фазе [50]. С механизмом электронных возбуждений (генерацией неравновесных

носителей тока) связывается также воздействие света на кристаллизацию при эпитаксии полупроводниковых слоев [22]. Фотоиндуцированные электронные возбуждения влияют на скорость протекания фазовых переходов в процессе формирования наноразмерных образований из большого количества зародышей твердой фазы на поверхности подложки [51]. Воздействие света на паровую фазу используется в нанотехнологиях для формирования элементов наноструктур с определенной кристаллической структурой. Например, оптическое облучение зоны роста при выращивании многослойного графена при определенных условиях приводит к росту углеродных нанокристаллов со структурой алмаза в результате агломерации маленьких кластеров [51].

Морфология наноструктур PbTe , выращенных на поверхности подложек BaF_2 (111) при оптическом облучении зоны роста, зависит от интенсивности падающего на поверхность молекулярного потока. Наноструктуры,

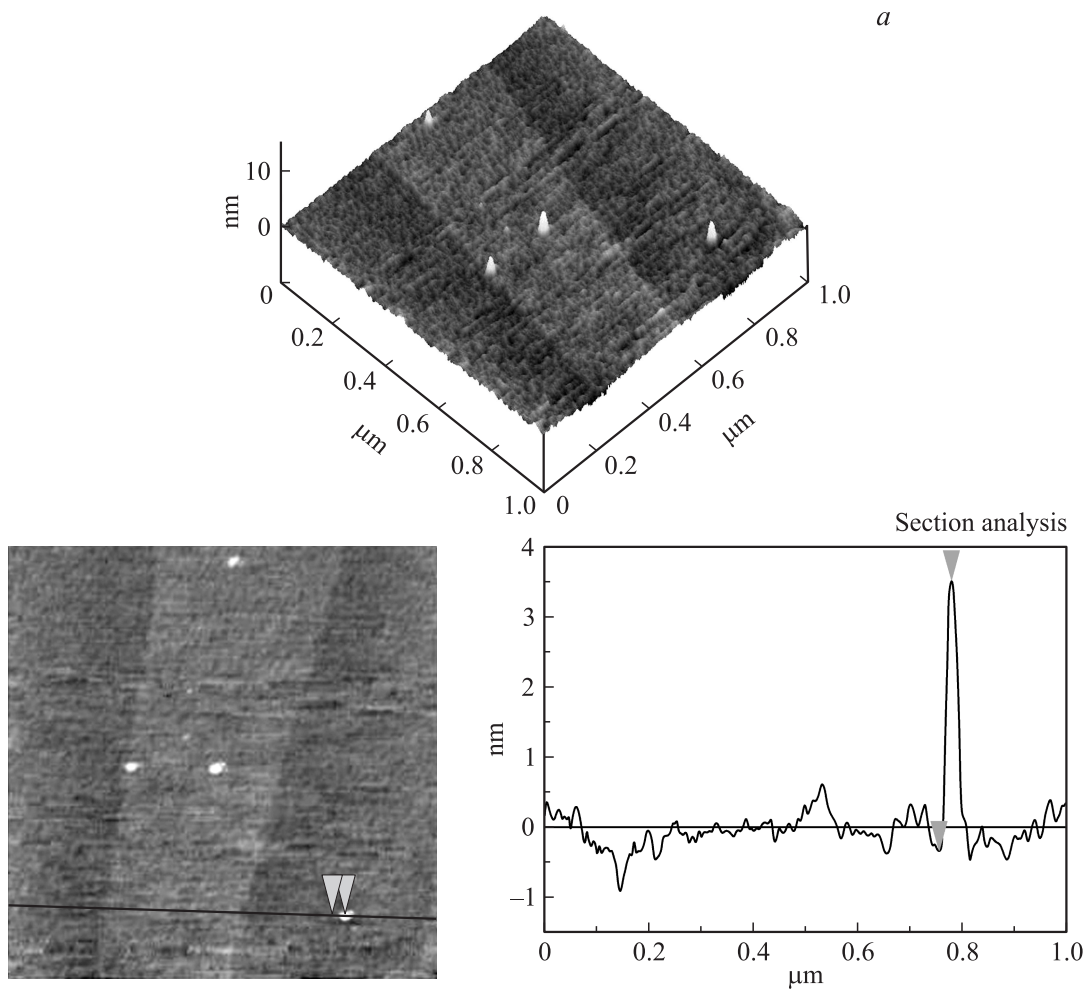


Рис. 7. АСМ-изображения КТ РbTe, выращенных на недеформированных подложках BaF₂ (111) при оптическом облучении зоны роста. Температура подложки $T_s = 580$ К. Время осаждения материала $t = 30$ s (a), 3 min (b), 1 min (c). Температура испарения материала $T_{ev} = 623$ (a, b) и 673 К (c). Температура стенки $T_w = 740$ К.

сформированные в течение 30 s при низкой температуре подложки ($T_s = 580$ К) и низкой интенсивности молекулярного потока (которая обеспечивается при $T_{ev} = 623$ К), состоят из одиночных КТ. Они имеют пирамидальную форму, высоту менее 4 nm и латеральный размер ~ 23 nm (рис. 7, a). При увеличении времени осаждения до 3 min латеральная плотность массивов КТ РbTe возрастает и составляет $\sim 10^9$ см⁻² (рис. 7, b). На этом рисунке наблюдаются как „одиночные“ с высотой ~ 3 –15 nm ограниченные КТ, так и „спаренные“ КТ. Выращенные при аналогичных термодинамических режимах без оптического облучения зоны роста КТ РbTe имеют куполообразную форму, их массивы характеризуются высокой латеральной плотностью ($\sim 5 \cdot 10^{10}$ см⁻² [14]). На рис. 7, c показано АСМ-изображение наноструктуры, которая была выращена на недеформированной подложке BaF₂ (111) при оптическом облучении зоны роста в течение 1 min при большом потоке падающих на подложку молекул РbTe ($T_{ev} = 673$ К) (в условиях

высокого пересыщения газовой фазы). На этом рисунке наблюдается большое количество ограниченных КТ. На отдельных участках поверхности подложки наблюдается их коалесценция.

При низких значениях T_s вероятность диссоциации молекул РbTe при их соударении с подложкой низкая [22]. Скорость поверхностной диффузии адсорбированных атомов и молекул при этом также низкая. Наблюдаемый при этих условиях рост отдельных КТ с кристаллографической огранкой (рис. 7) свидетельствует о диссоциации молекул РbTe в газовой фазе при поглощении света. КТ РbTe растут как за счет атомов, которые поступают в них непосредственно из пара, так и за счет адсорбированных на поверхности подложки атомов, которые перемещаются к границам островков посредством диффузии. В условиях ограниченного поступления материала из пара на подложку (при малых интенсивностях молекулярного потока) изменение геометрической формы КТ, уменьшение латеральной

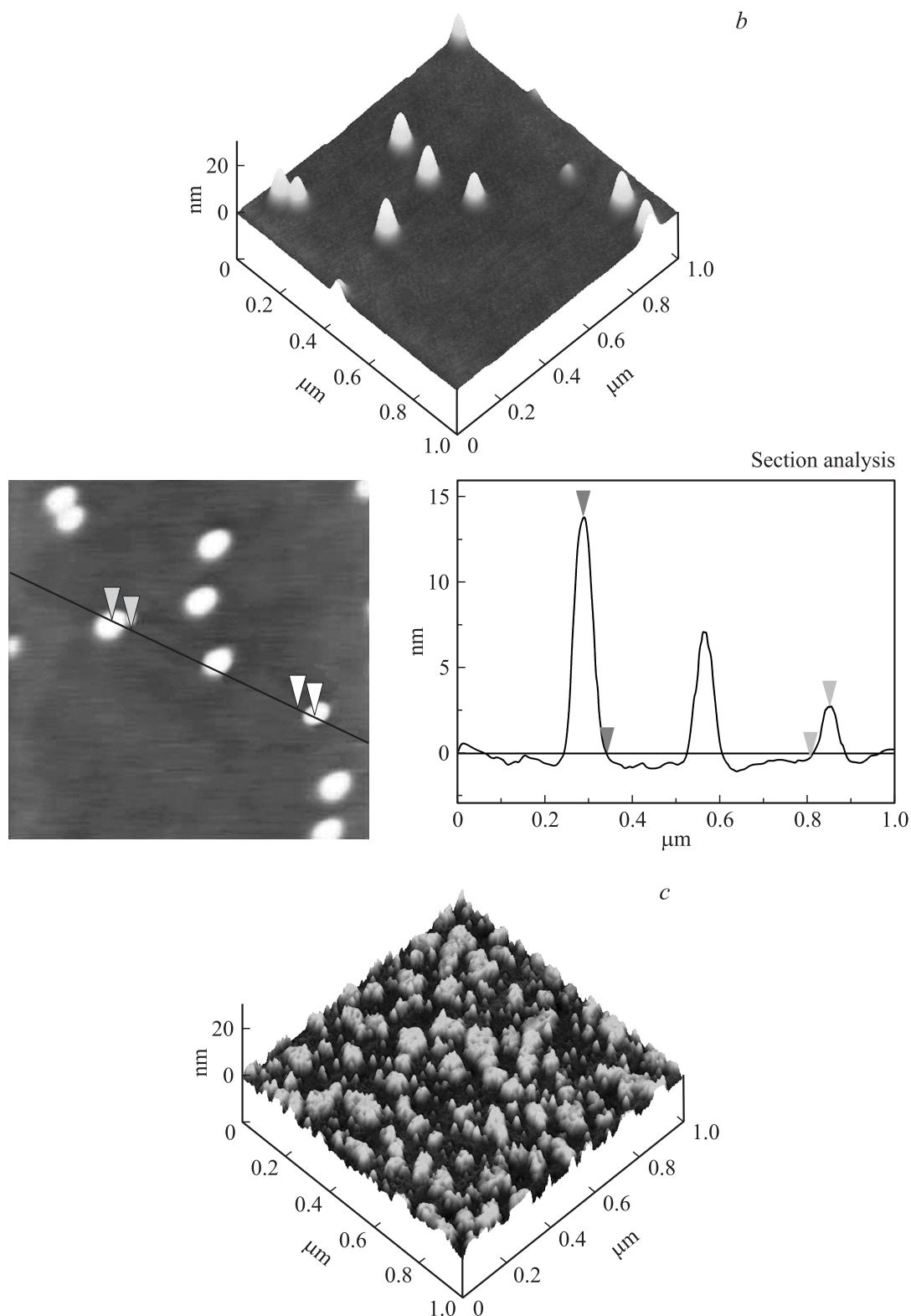


Рис. 7 (продолжение).

плотности массивов этих КТ, а также формирование „спаренных“ КТ могут происходить в результате процесса остwaldовского созревания, когда мелкие КТ поглощаются более крупными [19,35,52]. Этот эффект обычно

проявляется в процессе формирования плотных массивов КТ или при их отжиге при высоких температурах в течение длительного времени. Например, латеральная плотность массивов КТ PbSe на поверхности слоя PbTe

при их отжиге при 623 К в течение часа изменялась от $\sim 7.2 \cdot 10^{10}$ до $\sim 4.3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [52]. „Одиночные“ и „спаренные“ КТ РbTe с кристаллографической огранкой при оптическом облучении зоны роста (рис. 7) растут очень быстро (при осаждении в течение менее 3 min). Это свидетельствует о сильном влиянии света на процессы зародышеобразования, поверхностную диффузию атомов и коалесценцию КТ РbTe на поверхности ВаF₂(111). Соединения A^{IV}B^{VI} — узкозонные полупроводники (ширина запрещенной зоны для РbTe $E_g \sim 0.32 \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$). Они характеризуются высокой концентрацией носителей, связанной с дефектами в подрешетках металла и халькогена [29]. С этим связано сильное поглощение оптического излучения в кристаллах РbTe при энергиях фотонов $h\omega > E_g$. На подложке ВаF₂(111) при низкой температуре $T_s = 530 \text{ K}$ формируется большое число зародышей, из которых формируются КТ. Они сильно поглощают свет, которым облучается зона роста. Энергия, которая при этом выделяется в КТ в виде тепла, передается подложке. Кристаллы ВаF₂ характеризуются невысоким коэффициентом теплопроводности ($\sim 11.72 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Различие в значениях коэффициентов термического расширения для ВаF₂ и соединений A^{IV}B^{VI} увеличивается с ростом температуры [32]. Энергия, которая выделяется на границе раздела между КТ и подложкой, приводит к нагреву и деформации подложки в области этой границы, а также к коалесценции КТ (рис. 7, c). Эта наноструктура имеет морфологию, характерную для выращенных на деформированных подложках ВаF₂ наноструктур (рис. 6, c). Интерес к технологиям выращивания „одиночных“ и „спаренных“ в латеральной плоскости КТ связан с возможностью их использования в квантовых информационных технологиях [53] и оптоэлектронике [49]. Известно, что они могут быть сформированы путем самоорганизации на поверхности полупроводников методом „капельной эпитаксии“ [49] или по механизму СК при наличии на этой поверхности тонкого слоя халькогена [39]. В настоящей работе показано, что такие наноструктуры могут быть также сформированы по механизму ФВ на подложках ВаF₂(111) при оптическом облучении зоны роста.

4. Заключение

В работе исследована морфология наноструктур SnTe и РbTe, которые были выращены на поверхности ВаF₂(111) в квазиравновесных термодинамических условиях без применения внешних воздействий на зону роста КТ, а также при деформационном воздействии на подложку и оптическом облучении зоны роста КТ. Установлено, что равновесная форма КТ и статистические параметры массивов КТ зависят от термодинамических условий выращивания. Они обусловлены величиной рассогласования параметров кристаллических решеток материалов КТ и подложки, а также упругими свойствами этих материалов. Морфология наноструктур

SnTe и РbTe, выращенных при низких температурах подложки и при малой интенсивности потока падающих на подложку молекул (когда диссоциация молекул на поверхности подложки незначительная), определяется электрическим взаимодействием, которое имеет место между этими молекулами и поверхностью подложки ВаF₂(111). На поверхности подложки ВаF₂(111), деформированной при разных температурах и механических нагрузках, в результате самоорганизации дислокаций формируется различный по морфологии наноразмерный деформационный рельеф. При определенных термодинамических условиях на деформированных поверхностях ВаF₂(111) по механизму ФВ могут быть выращены наноструктуры с разной морфологией. При помощи этой технологии можно выращивать сплошные слои SnTe с толщиной менее 10 nm, плотные однородные массивы КТ SnTe и РbTe с кристаллографической огранкой, квазипериодические латеральные наноструктуры (нанопроволоки) и „молекулы“ КТ. Воздействие светового потока на зону роста КТ РbTe приводит к поглощению света молекулами газовой фазы и наноразмерной кристаллической фазой, которая формируется на поверхности ВаF₂(111). Оптическое облучение зоны роста КТ приводит к диссоциации падающих на подложку молекул и влияет на поверхностную диффузию адсорбированных атомов, на зародышеобразование и коалесценцию КТ. При определенных термодинамических режимах на поверхности подложки ВаF₂(111) в условиях оптического воздействия на зону роста по механизму ФВ могут быть выращены „одиночные“ и „спаренные“ КТ РbTe.

Список литературы

- [1] D.M.N.M. Dissanayake, R.A. Hatton, T. Lutz, C.E. Giusca, R.J. Curry, S.R.P. Silva. Appl. Phys. Lett. **91**, 133 506 (2007).
- [2] K. Szendrei, W. Gomulya, M. Yarema, W. Heiss, M.A. Loi. Appl. Phys. Lett. **97**, 203 501 (2010).
- [3] X.H. Yang, X.Y. Qin. Appl. Phys. Lett. **97**, 192 101 (2010).
- [4] K. Koike, T. Itakura, T. Hotei, M. Yano. Appl. Phys. Lett. **91**, 181 911 (2007).
- [5] A. Kigel, M. Brumer, G.I. Maikov, A. Sashchiuk, E. Lifshitz. Small **5**, 1675 (2009).
- [6] G. Springholz, T. Schwarzl, W. Heiss, G. Bauer, M. Aigle, H. Pascher, I. Vavra. Appl. Phys. Lett. **79**, 1225 (2001).
- [7] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi. Science **270**, 1335 (1995).
- [8] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer. Science **282**, 734 (1998).
- [9] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг. ФТП **31**, 385 (1998).
- [10] J.G. Tischler, T.A. Kennedy, E.R. Glaser, A.L. Efron, E.E. Foos, J.E. Boercker, T.J. Zega, R.M. Stroud, S.C. Erwin. Phys. Rev. B **82**, 245303 (2010).
- [11] A.Y. Ueta, G. Springholz, G. Bauer. J. Cryst. Growth **175/176**, 1022 (1997).
- [12] K. Alhalabi, D. Zimin, G. Kostorz, H. Zogg. Phys. Rev. Lett. **90**, 026104 (2003).

- [13] S.O. Ferreira, B.R.A. Neves, R. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, E. Abramof, M.S. Andrade. *J. Crystal Growth* **231**, 121 (2001).
- [14] В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько, Г.В. Лашкарев, В.М. Радченко, П.М. Литвин, О.С. Литвин. Письма в ЖТФ **31**, 16 88 (2005).
- [15] В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько. Письма в ЖТФ **32**, 4, 62 (2006).
- [16] T.I. Sheremeta, I.V. Prokopenko, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, V.N. Vodopyanov, A.P. Bakhtinov, E.I. Slyn'ko. *Functional Materials*. **14**, 86 (2007).
- [17] H. Clemens, E.J. Fantner, W. Ruhs, G. Bauer. *J. Crystal Growth* **66**, 251 (1984).
- [18] P. Müller, R. Kern. *J. Crystal Growth* **193**, 257 (1998).
- [19] A. Rastelli, M. Stoffel, J. Tersoff, G.S. Kar, O.G. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 026 103 (2005).
- [20] J.Y. Li, Q.G. Du, S. Ducharme. *J. Appl. Phys.* **104**, 094 302 (2008).
- [21] Г.А. Калужная, К.В. Киселева. В кн.: *Стехиометрия в кристаллических соединениях и ее влияние на их физические свойства*. Тр. ФИАН **177**, 5 (1987).
- [22] Г.М. Гуро, Г.А. Калужная, Т.С. Мамедов, Л.А. Шелепин. *ЖЭТФ* **77**, 2366 (1979).
- [23] N.N. Ledentsov, D. Bimberg, J. Cryst. Growth **255**, 68 (2003).
- [24] Н.П. Скворцова. *ФТТ* **48**, 70 (2006).
- [25] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **49**, 1392 (2007).
- [26] R. Kern, P. Müller. *J. Cryst. Growth* **146**, 193 (1995).
- [27] J.M. Mativetsky, S. Fostner, S.A. Burke, P. Grutter. *Phys. Rev. B* **80**, 045 430 (2009).
- [28] H. Holloway, I.N. Walpole. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **2**, 49 (1979).
- [29] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P–T–x-диаграммы состояния систем металл–халькоген*. Наука, М. (1987). 280 с.
- [30] M. Pinczolits, G. Springholz, G. Bauer. *J. Cryst. Growth* **201/202**, 1126 (1999).
- [31] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 356 (1999).
- [32] В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько, М.В. Радченко, В.И. Сичковский, Г.В. Лашкарев, W. Dobrowolski, R. Yakiela. *ФТТ* **48**, 1266 (2006).
- [33] K. Schmalzl. *Phys. Rev. B* **75**, 014 306 (2007).
- [34] D.K. Hohnke, H. Holloway, M.D. Hulley. *Thin Solid Films* **38**, 49 (1976).
- [35] F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 984 (1998).
- [36] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*. Наука, М. (1987). 431 с.
- [37] D. Salac, W. Lu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 073 105 (2006).
- [38] F. Mugele, J.-C. Baret. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, R705 (2005).
- [39] S. Mahapatra, K. Brunner, C. Bougerol. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 153 110 (2007).
- [40] S. Blunier, H. Zogg, C. Maissen, A.N. Tiwari, R.M. Overney, H. Haefke, P.A. Buffat, G. Kostorz. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3599 (1992).
- [41] H. Brune, K. Bromann, H. Roder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltse, K. Jacobsen, J. Norskov. *Phys. Rev. B* **52**, R14 380 (1995).
- [42] М.И. Векслер, Ю.Ю. Илларионов, С.М. Сутурин, В.В. Федоров, Н.С. Соколов. *ФТТ* **52**, 2205 (2010).
- [43] Y. Fukuma, M. Arifuku, H. Asada, T. Koyanagi, J. Appl. Phys. **97**, 073 910 (2005).
- [44] Y. Fukuma, H. Asada, N. Moritake, T. Irida, T. Koyanagi. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 092 501 (2007).
- [45] Y. Akiyama, H. Sakaki. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183 108 (2006).
- [46] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **37**, 3 (1995).
- [47] T. van Lippen, R. Notzel, G.J. Hamhuis, J.H. Wolter. *J. Appl. Phys.* **97**, 044 301 (2005).
- [48] S.-S. Li, J.-B. Xia. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 092 119 (2007).
- [49] M. Yamagiva, T. Mano, T. Kuroda, T. Tateno, K. Sakoda, G. Kido, N. Koguchi, F. Minami. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113 115 (2006).
- [50] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики–полупроводники*. Наука, М. (1976). 408 с.
- [51] K.H. Bennemann. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 073 202 (2011).
- [52] A. Raab, G. Springholz. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2991 (2000).
- [53] A. Imamoglu, D.D. Awsalhom, G. Burkard, D.P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin, A. Small. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4204 (1999).