

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  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) однородные массивы ограниченных НО  $\text{PbTe}$  высотой  $h_1 \sim 3.5 \text{ nm}$  (со средним квадратичным отклонением  $\sim 8 \div 9\%$ ). Такие параметры объясняются гетерогенным зарождением НО  $\text{PbTe}$  вблизи поверхностных моноатомных ступеней скольжения, ориентированных по  $\langle 110 \rangle$  на поверхности  $\text{BaF}_2$ , 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 наноэпитаксии [1]. Для соединений  $A^4B^6$  показана возможность формирования однородной периодической сети дислокаций в гетероэпитаксиальной системе  $\text{PbTe}$  на  $\text{PbSe}$  (100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2]. В работе [3] методом МЛЭ по режиму роста Странски–Крастанова (С–К) на „квазиподложках“  $\text{PbTe}$  (111) получен ансамбль КТ  $\text{PbSe}$  (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)–CaF<sub>2</sub>(111)–Si(111).

Процессы зарождения НО халькогенидов свинца с участием дефектов на поверхности BaF<sub>2</sub>(111) практически не изучены. Исследование этих процессов представляет интерес для определения условий синтеза сверхрешеток с плотными однородными массивами КТ полупроводниковых соединений A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> 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 BaF<sub>2</sub>(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 BaF<sub>2</sub> с размерами  $3 \times 3$  mm и толщиной  $\sim 1$  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 BaF<sub>2</sub>(111). Деформируемая подложка лежала на двух опорах — сторонах маски и

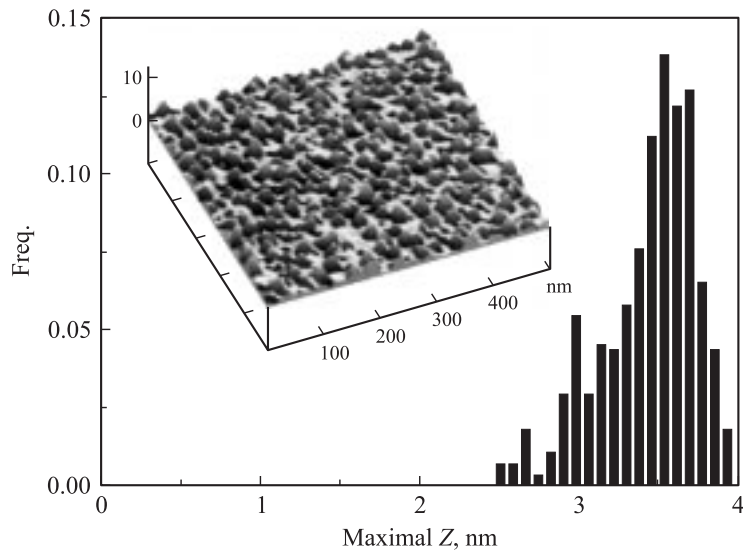
Параметры НО РbTe, выращенных на подложках BaF<sub>2</sub>(111)

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



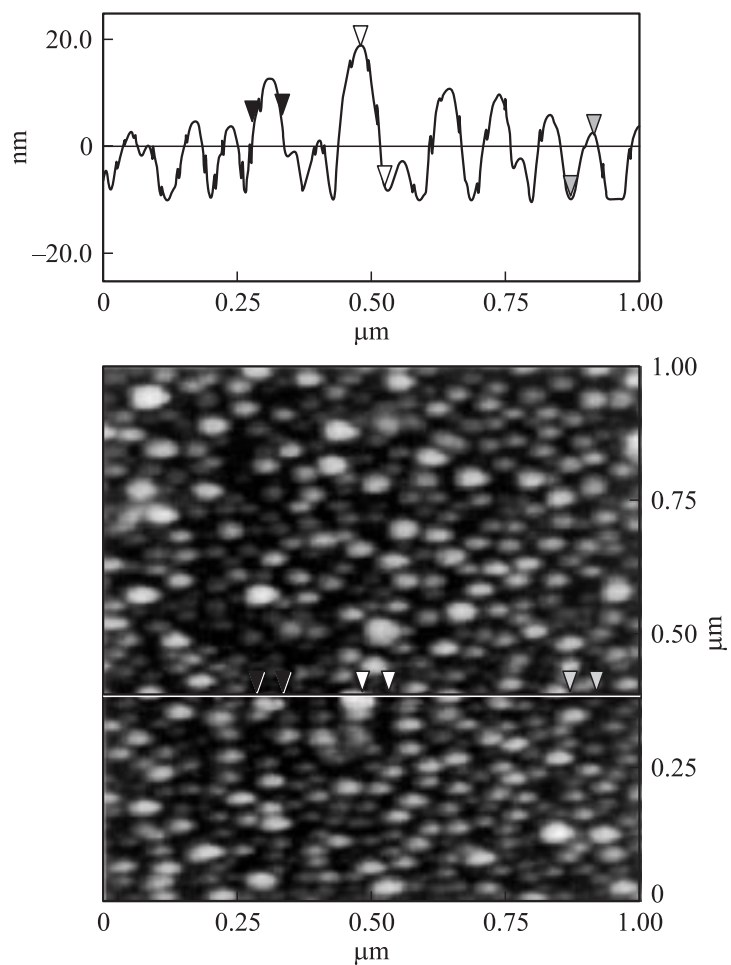
**Рис. 1.** Гистограмма распределения НО РbTe по высоте, выращенных на деформированной подложке ВаF<sub>2</sub>(111) при температуре подложки  $T_3 = 675$  К. Гистограмма получена статистической обработкой 1100 НО на участке поверхности площадью  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . В верхней части рисунка приведено трехмерное (3D) АСМ-изображение этих НО (площадь  $500 \times 500$  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<sub>2</sub> и ВаF<sub>2</sub> —  $\{100\}\langle 110\rangle$  исследована в [10]. Плоскости скольжения  $\{100\}$  наклонены под углом  $\sim 54.7^\circ$  к поверхности ВаF<sub>2</sub>(111). При приложении внешней нагрузки, превышающей по величине критическое напряжение сдвига  $\tau$ , под углом к плоскости скольжения (отличным от 0 или  $90^\circ$ ) начинается

движение и размножение дислокаций. Напряжение  $\tau$ , необходимое для начала пластической деформации, должно превышать предел текучести при сдвиге  $\tau_S$ . Для  $\text{BaF}_2$  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  $\tau_S$  для монокристаллов уменьшается [9]. Связанная со скольжением дислокаций пластическая деформация происходит со сравнительно высокими скоростями. Например, для монокристаллов  $\text{CaF}_2$  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  $\text{BaF}_2$  выдерживались в нагретом состоянии в течение  $\sim 30 \text{ min}$  перед нанесением  $\text{PbTe}$  на их поверхности. Мы допускали, что за это время система дислокаций в  $\text{BaF}_2$  приходит в равновесие, соответствующее заданным механическим напряжениям при заданной температуре  $T_3$ . При низких значениях  $T_3$  на нижнюю поверхность деформированного  $\text{BaF}_2$  выходят краевые дислокации, распределение которых обычно имеет неоднородный характер [9]. При увеличении  $T_3$  пластичность  $\text{BaF}_2$  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  $\text{\AA}$ , наблюдается в местах пересечения плоскостей скольжения  $\{100\}$  с поверхностью  $\text{BaF}_2(111)$  [10].

Полученные нами результаты АСМ-исследований ансамбля НО  $\text{PbTe}$ , 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  $\text{PbSe}$  на гладкой (без ступеней) поверхности  $\text{PbTe}(111)$  [8]. Нанобразования  $\text{PbTe}$  (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  $\text{PbSe}$ , 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  $\text{PbTe}$  (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 ВаF<sub>2</sub>(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 ВаF<sub>2</sub>(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  $\text{BaF}_2$  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  $\text{BaF}_2$  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 BaF<sub>2</sub>, 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.