

01;06;11;12

Самоорганизация трехмерных нанообразований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию

© В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько, Г.В. Лашкарев,
В.М. Радченко, П.М. Литвин, О.С. Литвин

Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины,
Черновицкое отделение

E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины,
Киев

E-mail: georgl@ipms.kiev.ua

Институт физики полупроводников им. Лашкарева НАН Украины, Киев

E-mail: olytvyn@isp.kiev.ua

Поступило в Редакцию 14 апреля 2005 г.

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности трехмерных наноразмерных образований теллурида свинца, выращенных на (111) подложках фторида бария из паровой фазы в вакууме в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Изучены начальные стадии зарождения нанобъектов, процессы эволюции их размеров и формы, проведен статистический анализ распределения геометрических размеров в зависимости от термодинамических условий выращивания. Показано, что данный способ выращивания позволяет формировать плотные ($\sim 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) массивы самоорганизованных квантовых точек теллурида свинца с параметрами, сравнимыми с таковыми для квантовых точек этого материала, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией по механизму Фолмера–Вебера.

Большой интерес к изучению самоорганизации квантовых точек (КТ) полупроводников A^4B^6 связан с созданием на их основе лазеров для средней инфракрасной области спектра [1]. Исследования процессов формирования трехмерных (3D) нанообразований (НО) этих полупроводников проводились для структур, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) по режиму роста Странского–Крастанова (С–К) [2–3] и Фолмера–Вебера (Ф–В) [4].

Распределение КТ по размерам связано с их зарождением и динамикой роста [3]. Эти процессы определяют качество буферного слоя теллурида свинца (PbTe) — „виртуальной“ подложки [5] или „квазиподложки“ [3], используемого для выращивания КТ селенида свинца [2,3], а также дисперсию размеров КТ PbTe на подложках (111) фторида бария (BaF₂) [4].

Вклад термодинамических и кинетических явлений в процессы формирования НО теллурида свинца по механизму Ф–В исследован недостаточно. Представляет интерес использование для таких исследований метода „горячей стенки“, который применяется для выращивания эпитаксиальных слоев A⁴B⁶ [6] и сверхрешеток на их основе [7]. Эта технология позволяет выращивать слои в условиях, близких к термодинамическому равновесию при малых пересыщениях паровой фазы, и осуществлять независимый контроль температуры выращивания и пересыщения в зоне конденсации. Такой метод выращивания КТ полупроводников A⁴B⁶ был предложен нами в [8].

В настоящем сообщении приводятся результаты анализа процессов роста и морфологических характеристик ансамбля НО PbTe, полученных на сколотых в плоскости (111) подложках BaF₂ методом „горячей стенки“ при различных термодинамических условиях выращивания. Морфология поверхности НО 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.

Выращивание НО PbTe проводилось модифицированным методом „горячей стенки“ с помощью устройства [6], помещенного в охлаждаемую вакуумную камеру в вакууме $\sim 1.3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Подложки имели блочную структуру с размерами блоков $\sim 1 \div 5$ mm. Для АСМ анализа использовались участки, расположенные внутри блоков, характеризующиеся плотностью дислокаций $(2 \cdot 10^4 \div 10^5) \text{ cm}^{-2}$. Исследовались наноструктуры, выращенные при различных температурах подложки $T_l = (573 \div 673 \text{ K})$. В отличие от [6,9], где методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследовались процессы зарождения эпитаксиальных слоев PbTe на BaF₂ при температурах испарения $T_{ev} = 800 \div 830 \text{ K}$, мы использовали более низкую температуру испарения $T_{ev} = 673 \text{ K}$. Согласно [10], давление насыщенного пара PbTe при уменьшении температуры испарения от 773 до 673 K уменьшается от значения $P_{\text{PbTe}} \sim 6.5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ до $P_{\text{PbTe}} \sim 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$.

Для применяемого нами кварцевого реактора („горячей стенки“), который рассматривался как короткая труба ($L/d < 30$, L — длина реактора, d — диаметр трубы), значений $P_{\text{PbTe}} \sim 4.6 \cdot 10^{-5}$ Па и вязкости двухкомпонентного пара $\mu \sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па · с [10] число Кнудсена $N_K \gg 1$. При таком испарении теллурида свинца реализуется молекулярный режим протекания пара в „горячей стенке“ и обеспечивается скорость выращивания $v \sim (0.01-0.1)$ монослоя/с (1 монослой (МС) $\sim 3.73 \text{ \AA}$ для PbTe). Эти значения скорости сравнимы с применяемыми в методе МЛЭ $v \sim (0.05-0.15)$ МС/с [2,3,4]. В качестве источника пара использовался предварительно синтезированный материал PbTe стехиометрического состава, который соответствует минимальному общему давлению паров компонентов при температуре сублимации. Известно, что PbTe при таких условиях испаряется конгруэнтно [10]. Выбор значений T_i проводился с учетом реиспарения теллура с поверхности подложки, которое существенно проявляется при $T_i > 673 \text{ K}$ [4,7].

В настоящем сообщении не анализируются процессы зарождения НО с участием дефектов поверхности (111) BaFe_2 — ступеней скола, малоугловых границ, следов плоскостей скольжения дислокаций (100).

АСМ исследования показали, что в условиях термодинамического равновесия, как и в случае использования МЛЭ [4,5], рост НО PbTe происходит по механизму Ф–В. Прямое зарождение 3D островков PbTe на поверхности (111) BaF_2 (без присутствия двухмерного смачивающего слоя) [2,3] при рассогласовании параметров решеток $\sim 4\%$ и частичном смачивании обусловлено тем, что удельная свободная энергия поверхности (111) для PbTe больше, чем для BaF_2 [5,6]. Этот критерий выполняется, если атомы остаточной атмосферы из камеры, попадающие на подложку в процессе роста, существенно не изменяют ее смачивания. Мы наблюдали 3D рост при толщине покрытия $d < 1$ МС, тогда как спонтанное формирование 3D островков A_4B_6 по механизму С–К наблюдается обычно при толщине смачивающего слоя $d > 1.5$ МС [2,3]. Плотность НО PbTe, полученных при $T_i = 608 \text{ K}$ и температуре стенки $T_w = 763 \text{ K}$, возрастает с увеличением количества осажденного на поверхность материала от значения $\sim 2.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ($d = 0.8$ МС) до $\sim 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ($d = 2.7$ МС). Образование новых 3D зародышей происходит постоянно в процессе их роста (в течение 3 min). Коэффициент формы („aspect ratio“) НО, характеризующий отношение их вертикального размера (h) к латеральному (l), возрастает при этом от $r \sim 0.07$ ($d = 0.8$ МС) до $r \sim 0.19$ ($d = 2.7$ МС). Такое изменение равновесной формы квантовых точек PbTe наблюдалось также в [4] и

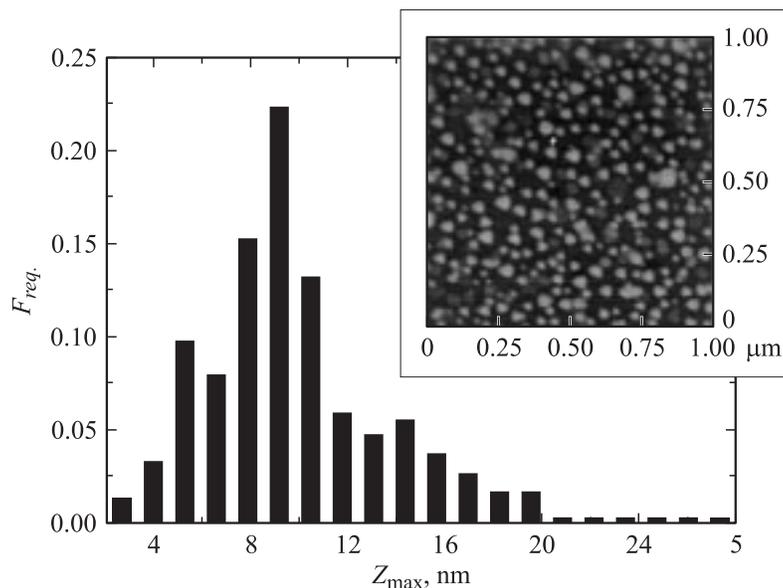


Рис. 1. Гистограмма распределения НО РbTe по высоте после осаждения 4 МС РbTe на поверхности (111) ВаF₂. Гистограмма получена статистической обработкой расположенного в правом верхнем углу АСМ изображения участка поверхности (вид сверху, площадь $1 \times 1 \mu\text{m}$). Осаждение проводилось при $T = 673 \text{ K}$, $T = 623 \text{ K}$, $T = 763 \text{ K}$.

объяснялось противодействием аккумулирующей в 3D когерентных островках энергии деформации смачиванию [11].

При отсутствии дефектов на поверхности (111) ВаF₂, которые являются центрами зарождения [3], формирование 3D зародышей носит случайный характер и сопровождается преодолением активационного барьера зародышеобразования. Величина устойчивого критического размера НО и активационного барьера зависит от пересыщения [11]. При низких пересыщениях ($T_l = 623 \text{ K}$, $T_w = 718 \text{ K}$) образуется малое количество зародышей (менее 10^{10} cm^{-2}), характеризующихся большим разбросом по высоте ($h = 6 \div 10 \text{ nm}$) и коэффициентом формы $r = (0.06 \div 0.15)$ [8]. Изменение температуры стенки от $T_w \sim 718 \text{ K}$ до $T_w \sim 763 \text{ K}$ приводит к возрастанию молекулярного потока РbTe

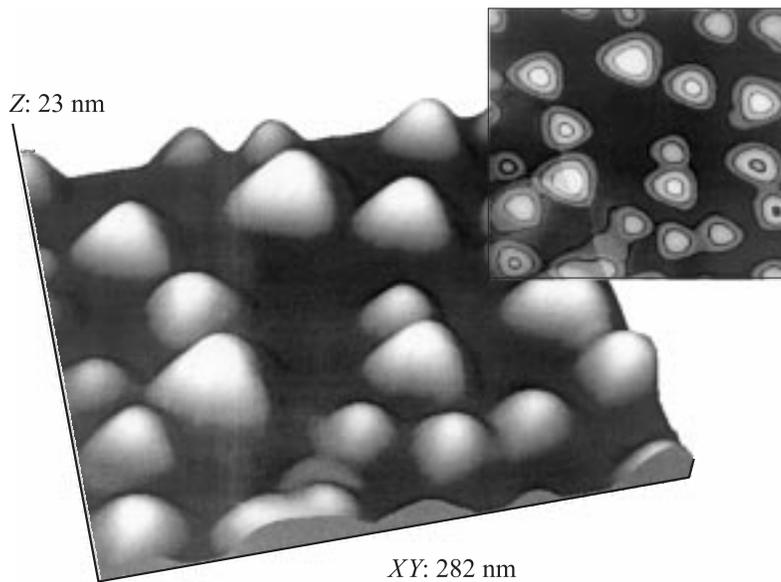


Рис. 2. Трехмерное (3D) и двухмерное (вид сверху) АСМ изображения участка (площадь 282×282 nm), приведенного на рис. 1. Масштаб измерения по вертикали указан на оси Z.

и увеличению пересыщения паровой фазы в зоне конденсации. Активационный барьер зародышеобразования при этом уменьшается [11], плотность НО увеличивается до значений $\sim 2.9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 1). Как видно из приведенной на этом рисунке гистограммы распределения НО по высоте для 290 точек, сформировавшийся ансамбль НО становится более однородным ($h = 8.9 \pm 2.3$ nm), среднее квадратичное отклонение $\sim 26\%$, $r = (0.28 \div 0.32)$.

Согласно теореме Вульфа, равновесная форма 3D НО РbТе на (111) ВаF₂ представляет собой трехгранную пирамиду с треугольником в основании. Боковые грани пирамиды образованы пересечениями плоскостей (100), соответствующих минимальным значениям свободной поверхностной энергии для солей свинца [5]. Мы наблюдали рост таких ограниченных НО при достижении определенной величины покрытия ($d > 2$ монослоя) и температурах выращивания $T_i > 600$ К (рис. 2).

Поскольку зарождение НО по механизму Ф–В при наличии свободных мест на подложке происходит непрерывно в процессе роста, то дисперсия их распределения по размерам будет больше, чем для КТ A_4B_6 , выращенных по механизму С–К [2,3]. Распределение 3D НО по размерам при гетероэпитаксиальном зарождении определяется соотношением между их латеральными размерами (l) и расстоянием между ними (D) [11], а также процессами адсорбции и десорбции молекул на поверхности подложки. Изменяя T_w (пересыщение в зоне конденсации) при заданной температуре T_l , которая определяет поверхностную диффузию молекул PbTe, можно достигнуть такого соотношения между длиной поверхностной диффузии λ_α и D , при котором дисперсия НО будет минимальна [3]. Падающие на поверхность молекулы PbTe легче адсорбируются НО, чем поверхностью BaF_2 [4], что подтверждается увеличением скорости осаждения материала при увеличении объема НО. Поэтому если зарождение большого числа зародышей происходит за время, гораздо меньшее общего времени формирования ансамбля НО, то падающие на подложку молекулы легче встраиваются в НО, чем образуют новые зародыши. Упругое взаимодействие между НО через подложку при гетерогенном зарождении при $l \sim D$ должно приводить к увеличению коэффициента r [11]. Действительно, плотные ($\sim 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) массивы 3D НО с высотой $h = 10.1 \pm 2.1 \text{ nm}$, сформированные в условиях, близких к термодинамическому равновесию, характеризуются значениями $r = 0.4 \div 0.45$.

Список литературы

- [1] Springholz G., Schwarzl T., Heiss W. et al. // *Physica E*. 2002. V. 13. P. 876–880.
- [2] Pinczolits M., Springholz G., Bauer G. // *J. Crystal Growth*. 1999. V. 201/202. P. 1112–1130.
- [3] Alchalabi K., Zimin D., Kostorz G., Zogg H. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. N 2. P. 026104.
- [4] Ferreira S.O., Neves B.R.A., Magalhaes-Paniago R. et al. // *J. Crystal Growth*. 2001. V. 231. P. 121–128.
- [5] Ueta A.Y., Springholz G., Bauer G. // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 175/176. P. 1022–1027.
- [6] Clemens H., Fantner E., Ruhs W., Bauer G. // *J. Crystal Growth*. 1984. V. 66. P. 251–256.
- [7] Bauer G. // *Surf. Sci.* 1986. V. 168. P. 462–472.

- [8] *Лашкарев Г.В., Водопьянов В.Н., Бахтинов А.П.* и др. // Тез. докл. V Международн. семин.: Нанопизика и наноэлектроника. ФТИ им. Иоффе РАН. С.-Петербург, 17–19 июня 2004. С. 18–19.
- [9] *Pongratz P., Sitter H.* // J. Crystal Growth. 1987. V. 80. P. 73–78.
- [10] *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // *P–T–x* диаграммы состояния систем металл–халькоген. М.: Наука, 1987. С. 280.
- [11] *Muller P., Kern R.* // J. Crystal Growth. 1998. V. 193. P. 257–270.