

Я.П. Салій

## Кристалографічні особливості наноструктур SnTe на поліїміді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [saliyyaroslav@gmail.com](mailto:saliyyaroslav@gmail.com)

Виконано статистичний аналіз кристалографічних кутів елементів поверхні плівок телуриду олова, осаджених на підкладки з поліїміді методом відкритого випаровування у вакуумі. Аналіз зображень, одержаних атомно-силовим мікроскопом, виявив вплив технологічних факторів на особливості форми та просторової орієнтації поверхневих острівців. Показано, що острівці є куполоподібними зі змінюваним відношенням їх висоти до латерального діаметру. Виявлено слабку залежність симетрії острівців від використаних умов осадження.

**Ключові слова:** телурид олова, атомно-силова мікроскопія, кристалографія.

*Стаття постуила до редакції 14.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Ідентичні періодично розташовані на поверхні твердого тіла кластери використовують для створення джерел когерентного випромінювання інфрачервоного діапазону. Ансамбль квантових точок, у вигляді правильних тригранних  $\{100\}$  пірамід PbSe, було сформовано на поверхні PbTe [1]. Змінюючи розмір часток SnTe зі структурою кам'яної солі варіювали ширину забороненої зони [2].

Метод відкритого випаровування у вакуум дозволяє змінюючи умови осадження матеріалу на підкладку управляти розмірами острівців. Застосування сучасних технологій вимагає аналітичних методів отримання достовірних кількісних характеристик поверхневих структур і об'єктів. Атомно-силова мікроскопія (АСМ) високої роздільної здатності надає дані для статистичного аналізу поверхневих утворень.

У роботі досліджували вплив температури і часу осадження на однорідність, симетрію і форму острівців SnTe осадженого на поліїмід використовуючи АСМ зображення поверхні.

### I. Матеріали і методи

Плівки SnTe осаджували на поліїміді марки ПМ-1 методом відкритого випаровування у вакуумі за температур підкладки 140 і 200 °С. Технологічні параметри для кожного зразка окремо подано у табл. 1. Зупинку процесу росту здійснювали за допомогою заслінки розташованої між джерелом і підкладкою.

Для дослідження морфології поверхні шарів SnTe

на поліїміді застосовувався метод ACM Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проводились в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ зображень в Excel виконана статистична обробка.

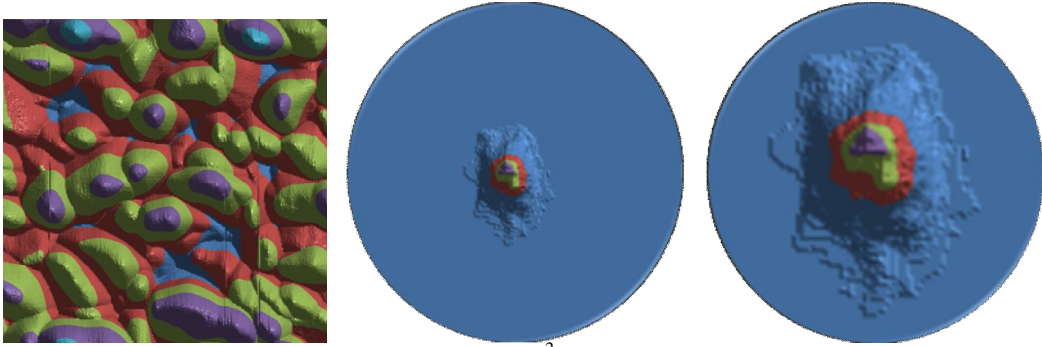
### II. Результати експерименту

На АСМ зображенні поверхні плівки спостерігаємо масив тривимірних острівців (рис. 1) куполоподібної форми різного розміру. Зі збільшенням часу осадження при температурі підкладки 140 °С зменшуються як відношення висоти до латерального діаметру об'єктів з 0,4 до 0,1, так і їх концентрація з  $10^9$  до  $5 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>. Однак при температурі підкладки 200 °С зі збільшенням часу осадження навпаки збільшується як відношення розмірів з 0,1 до 0,3, так і концентрація об'єктів з  $10^9$  до  $5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>.

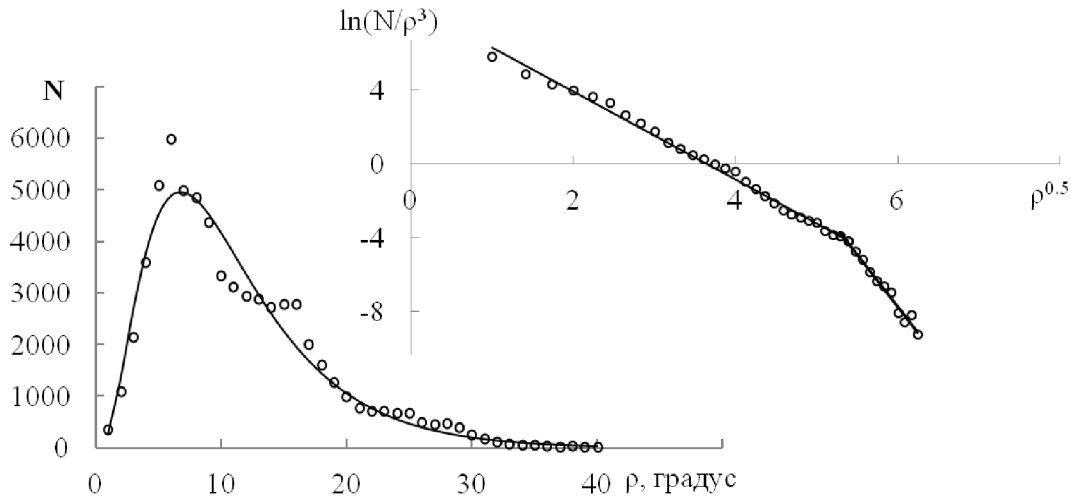
**Таблиця 1**

Технологічні параметри осадження плівок SnTe на поліаміді

Зразок	Температура випарника, °С	Температура підкладки, °С	Час осадження, хв.
1	590	140	10
5	590	140	28
13	650	200	4
16	650	200	19



**Рис 1.** АСМ – зображення поверхні площею 1 мкм<sup>2</sup> плівки SnTe на полііміді та гістограма гномо-стереографічних проєкцій елементів поверхні, поряд центральна частина цієї гістограми. Зразок 16



**Рис. 2.** Розподіл полярного кута для плівки SnTe вирощеної на полііміді, зразок 13. На вставці графік для залежності у лінеаризованих координатах

Форму об’єктів описує також гістограма гномо-стереографічних проєкцій елементів поверхні (рис. 1). Вона демонструє локалізацію проєкцій біля полюсу і присутність вертикальних осей порядку 3 і 4 для елементів на краю розподілу. Отже поверхню цієї плівки формують пологі піраміди тригональні і тетрагональні в основі.

Гіпотезу про пірамідальну форму об’єктів перевіримо за розподілом полярного кута  $\rho$  нормалі до ділянки поверхні плівки (рис. 2), який відображає кількість значень  $N$  кута, що потрапляють у інтервал  $1^\circ$ . Зазначимо, що зміна часу і температури осадження, а також температури випарника суттєво не впливає на найбільш ймовірний кут рівний  $\sim 10^\circ$ . Однак збільшення обох температур на  $60^\circ\text{C}$  звужує розподіл у  $\sim 2$  рази, а от зміна часу осадження на ширину розподілу не впливає. Отже, острівці мають пологу форму і при збільшенні температури вона стає виразнішою. Вузкий розподіл відповідає однаковому куту нахилу елементів поверхні сукупності пірамід до площини плівки.

Щоб порівняти розподіли полярного кута, їх апроксимували плавною функцією виду

$$N(\rho) = N_{\max} \rho^\alpha \exp(-\lambda\rho^\beta). \quad (1)$$

В табл. 2 наведено отримані коефіцієнти функції (1). Зауважимо, що апроксимовані точки для певних кутів систематично відхилилися від плавної кривої.

**Таблиця 2**

Коефіцієнти апроксимації розподілу полярного кута функцією (1)

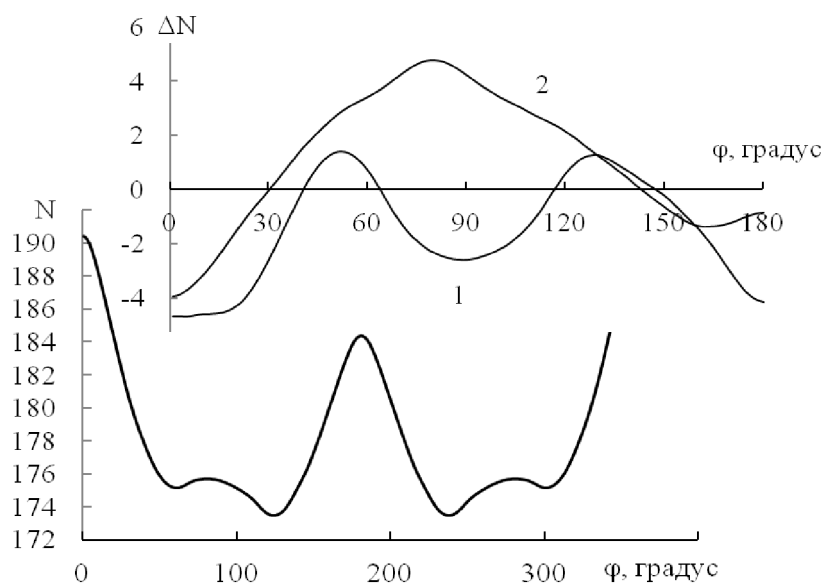
Зразок	$N_{\max}$	$\alpha$	$\lambda$	$\beta$
1	720	2,9	1,6	0,54
5	1700	2,8	1,7	0,54
13	3600	3,9	2,5	0,54
16	1900	5,3	3,4	0,52

З табл. 2 видно, що коефіцієнт  $\beta$  для всіх залежностей приблизно однаковий і рівний  $\sim 0.5$ . Для першої пари зразків коефіцієнти  $\alpha$  і  $\lambda$  також приблизно однакові. Припускаючи що  $\alpha = 3$ , одержимо можливість лінеаризації експериментальної кривої у координатах  $\ln(N/\rho^3)$  від  $\rho^{0.5}$

$$\ln(N/\rho^3) = \ln(N_{\max}) - \lambda\rho^{0.5}. \quad (2)$$

На вставці рис. 2 наведено залежність (2). Виявилось, що в цих координатах експериментальні точки можна наблизити двома прямими. Ділянка, яка відповідає малим кутам, у 2 рази більш пологою ніж ділянка, яка відповідає великим кутам. Ці ділянки відображають різні площини багатогранників на поверхні плівки.

Для виявлення порядку осі симетрії перпендикулярної до площини плівки скористаємося авто-кореляційною функцією розподілу азимутального кута і Фур’є перетворенням розподілу



**Рис. 3.** Авто-кореляційна функція розподілу азимутального кута для плівки SnTe вирощеної на поліїміді, зразок 1. На вставці зміна авто-кореляційної функції азимутального кута для плівок при збільшенні часу осадження для температур осадження 140 °C (1) і 200 °C (2)

цього кута. На рис. 3. зображена така функція для зразка 1. Зауважимо, що для всіх зразків на куті 180° є максимум, який вказує на переважання у об'єктів осі симетрії порядку 2.

У першій парі зразків (рис. 3, вставка, крива (1)), отриманих при нижчій температурі підкладки, зі збільшенням часу осадження ослаблюється пік на куті 90°, що вказує на зникання осі порядку 4, але з'являються піки на 60° і 120°, що відповідають осям 6 і 3 порядків. Зауважимо, що у зразку 1 кути між нормаллями чотирьох граней окремих об'єктів становлять 60°, це відповідає граням системи {110}. Фур'є перетворення розподілу азимутального кута також дає переважання осі 4 над осями вищого порядку у ~ 3 рази. Кути між трьома гранями деяких об'єктів зразка 5 становлять 45°, 45°, 60°. Це вказує на додаткову присутність площин системи {100}. За перетворенням Фур'є розподілу азимутального кута залишається переважання осі 4 над віссю 3, але сумірною з віссю 4 стають осі вищих порядків. На авто-модальній функції це відображено піком на куті ~ 45°.

Для зразків другої пари (рис. 3, вставка, крива (2)), отриманих при вищій температурі підкладки збільшення часу осадження підсилило піки для всіх згаданих осей симетрії. Фур'є перетворенням вказує на деяке переважання осі порядку 3, а на авто-модальній функції їй відповідає кут 120°. Зауважимо, що кути між нормаллями 4 граней окремих об'єктів становлять ~ 16°, що відповідає системі {105}. Кут між нормаллями до площин (105) і (015) становить 15,9°, а полярний кут  $\rho$  між площинами (105) і (001) – 11,3°.

Підвищення температури на 60 °C призводить до розмивання піка на куті 180°.

### III. Обговорення результатів

Присутність осі симетрії порядку 4 перпендикулярної до поверхні плівки вказує на те, що атомна площина (001) кристалів SnTe із структурою типу NaCl паралельна поверхні підкладки із поліїмідом. При збільшенні температури підкладки домінування одних куполоподібних стрімких форм {110} переходить до інших пологих форм {105}.

Куполоподібні форми острівців відзначалася в [3] при осадженні парів германію на поверхні (001) кремнію за атмосферного тиску і температурі 600 °C, коли утворювалися два сімейства менших і більших об'єктів. За умов надвисокого вакууму, при осадженні парів приблизно за тієї ж температури підкладки і темпу росту спостерігався аналогічний бімодальний розподіл розмірів. Тунельна мікроскопія показала, що дрібніші піраміди квадратні в основі різко перетворюються під час росту у значно більші багатогранні купола.

Методом молекулярної динаміки [4, 5] продемонстровано, що в умовах гетеро-епітаксії острівці можуть мати куполоподібну форму. У процесі росту плівки, особливо при коалесценції, відбуваються помітні зміни орієнтації острівців. Виявлено, що під час зрощення відбувається рекристалізація, так що розмір зерен у готовій плівці багато більший середньої відстані між початковими зародками. Отже, чинником, що визначає розмір зерен у готовій плівці, є не первинна концентрація зародків, а процес рекристалізації, що відбувається при коалесценції зародків або острівців.

Форма острівця, що утворюється, залежить від поверхневої рухливості атомів чи молекул. Якщо вона низька, то острівці з'єднуються без істотної

зміни своєї форми. Однак часто рухливість атомів достатня для того, щоб утворений острівець зміг змінити рівноважну форму.

## Висновки

Запропоновано статистичні методи, що розширюють можливості і підвищують достовірність кількісного аналізу АСМ зображень поверхневих об'єктів.

Показано, що об'єкти, які формують поверхню SnTe на підкладці полііміду, є анізотропними і

куполоподібної форми. При температурі підкладки 140 °С переважають форми {110} і {100}, а при температурі 200 °С – {105}. При малих часах осадження об'єкти є більш ізотропними.

Встановлено, що просторова орієнтація острівців для зазначених умов вирощування є однаковою, атомна площина (001) утворених об'єктів паралельна до площини підкладки.

*Салій Я.П.* – доктор фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри.

- [1] K. Alchalabi, D. Zimin. G. Kostorz and H. Zogg Phys. Rev. Lett. 90, 026104 (2003).
- [2] Xu Ying, Al-Salim Najeh, M. Hodgkiss Justin and D. Tilley Richard Cryst. Growth Des. 11 (7), 2721 (2011).
- [3] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, A.A. Ohlberg, R.S. Williams. Science. 279, 353 (1998).
- [4] V.M. Samsonov, S.S. Harechkin, R.P. Barbasov Izvestija RAN, Serija fizicheskaja tom 70(7), 1004 (2006).
- [5] V.M. Samsonov, S.D. Murav'ev, M.Ju. Pushkar' Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija (11), 40 (2005).

Ya.P. Saliy

## Crystallographic Features of Nanostructures SnTe on Polyimide

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

It is done the statistical analysis of crystallographic angles of surface elements of tin telluride films deposited on a substrate of polyimide by open evaporation in a vacuum. Analysis of images obtained by atomic force microscope revealed the influence of technological factors on the features of shape and spatial orientation of surface islands. It is shown that the islands are a dome-shaped with changing the ratio of the width to the lateral diameter. Weak dependence of symmetry islands on the deposition conditions is revealed.

**Keywords:** tin telluride, atomic force microscopy, crystallography.