

Я.П. Салій, Н.І. Бушков, І.С. Біліна, В.І. Маковишин

Габітус, симетрія і орієнтація поверхневих структур парофазних конденсатів SnTe:Bi на ситалі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: bushkovnazar@gmail.com

Проаналізовано, одержані методом атомно-силової мікроскопії, топограми наноструктур на поверхні парофазних конденсатів SnTe:Bi, осаджених відкритим випаровуванням у вакуумі на підкладках з ситалу. З розподілу азимутального та полярного кутів вектора нормалі до елементів поверхні конденсату виявлено об'єкти з плоскими гранями з переважуючою орієнтацією в просторі та симетрією.

Ключові слова: станум телурид, парофазний конденсат, орієнтація, поверхневі об'єкти.

Стаття поступила до редакції 12.11.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Станум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв оптоелектроніки інфрачервоної області спектра і термоелектрики середнього діапазону температур 500-850 К. Легування SnTe домішками р'ятої групи (Sb, Bi) періодичної системи зумовлює модифікацію електронної та фононної підсистем кристала, знижуючи концентрацію носіїв струму.

У бінарній системі Sn-Te існує тільки одна хімічна сполука SnTe, область гомогенності якої цілком зміщена відносно стехіометричного складу на бік надлишку телуру, а максимальна її протяжність від 50,0 до 50,85 ат.%. Те спостерігається при 1100 - 1200 °С. При кімнатній температурі і нормальному тиску станум телурид кристалізується в структурі типу NaCl (просторова група Fm3m) з параметром ґратки, який змінюється в межах області гомогенності і зменшується із ростом вмісту телуру [1].

Відомо, що ситали містять велику кількість дрібних (< 1 мкм) кристалів, пов'язаних між собою скловидним міжкристалічним прошарком, тому епітаксійні об'єкти на їх поверхні здатні формуватися на площинах окремих кристалітів полікристалічної підкладки. В структурі ситалу відсутні пори, пустоти і інші об'ємні дефекти. Вони характеризуються задовільною термостійкістю, яка

зумовлена температурним коефіцієнтом лінійного розширення (5 - 10) · 10⁻⁷ К⁻¹, а також досить високою теплопровідністю 2,1-5,5 Вт/(м К). Зауважимо, що встановлено 12 поліморфних модифікацій кристалічного SiO₂, основні з них: α-кварц (тригональна сингонія, клас 32), β-кварц (гексагональна сингонія, клас 622), β₂-тридиніт, β-кристобаліт.

В роботі [2] встановлено, що епітаксійні парофазні структури PbTe:Bi на поверхні ситалу наслідують у певній мірі орієнтацію граней систем окремих кристалітів підкладки: {0010} – гексагональної призми, {101} – ромбоедра, {0001} – монокристалічної призми.

Кристали SnTe як і PbTe відносяться до речовин з переважаним іон-іонним зв'язком, а електрично-нейтральними шарами з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем {100} і {110}. Саме шість площин систем {100} і дванадцять – системи {110} за певних умов будуть утворювати наноб'єкти на поверхні конденсату. Що стосується кутів між нормальми до граней цих простих кристалічних форм, то вони, як встановлено в роботі авторів [3], можуть набувати наступних величин: 45⁰, 60⁰, 90⁰, 120⁰ і 135⁰ [2, 4].

У даній статті досліджено поверхню парофазних конденсатів SnTe легованих Bi осаджених на ситалі, з метою виявлення впливу вмісту домішки на закономірності орієнтації і симетрії поверхневих структур кристалічного габітусу.

Table 1

Technological parametersto obtain vapor-phase condensation SnTe:Bi

Змінний параметр	Матеріал	Значення змінного параметра	№ зразка
τ, с	SnTe-2%Bi	15	40
		60	38
		420	36
	SnTe-1.5%Bi	15	1
		60	12
		480	15
	SnTe-0.3%Bi	45	13
		60	12
		240	3
360		2	

Table 2

Factors approximation of probability density ρ polar angle

Вміст Bi, ат. %	№ зразка	τ, с	f _{max} , градус ⁻¹	ρ _{max} , градус	α	β
0,3	2	360	0,079±0,002	7,3±0,3	0,9±0,2	2,0±0,3
	3	240	0,074±0,002	6,5±0,3	0,8±0,2	1,6±0,2
	12	60	0,16±0,01	2,6±0,2	1,1±0,4	1,1±0,3
	13	45	0,18±0,01	2,7±0,2	1,2±0,5	1,3±0,5
1,5	1	480	0,029±0,001	26,4±0,3	0,8±0,1	3,6±0,1
	12	60	0,054±0,001	6,8±0,1	1,4±0,2	0,8±0,1
	15	15	0,041±0,001	8,3±0,2	0,9±0,1	0,9±0,1
2	36	420	0,061±0,001	9,0±0,2	0,7±0,1	2,2±0,2
	38	60	0,120±0,005	4,1±0,3	0,9±0,3	1,6±0,4
	40	15	0,120±0,004	4,3±0,2	0,9±0,2	1,7±0,3

I. Методика експерименту

Парофазні наноструктури на підкладках із ситалу отримували методом відкритого випаровування у вакуумі наперед синтезованої сполуки SnTe:Bi із вмістом 0,3; 1,5; 2 ат.% Bi. Температура випарника складала 600 °С, а температура конденсації T_п = 200 °С. Товщину конденсату задавали часом осадження пари τ від 15 до 480 с (табл. 1) та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Морфологічні особливості наноструктур у конденсатах досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм.

За результатами АСМ-досліджень у програмі Gwyddion визначено розподіл полярних та азимутальних кутів для граней наноструктур, а також методом водорозділу проведено вимірювання латеральних розмірів D та висот окремих поверхневих об'єктів. Апроксимацію та Фур'є - фільтрування проводили у програмі Origin.

II. Результати дослідження та їх аналіз

На АСМ- зображеннях поверхні конденсату SnTe на ситалі з вмістом легування 0,3; 1,5 та 2 ат. % Bi при часах осадження до 60 с на поверхні конденсату не виявлено об'єктів кристалічного габітусу кубічної сингонії (рис. 1). Згідно шкал на топограмах та величин одержаних методом водорозділу висота поверхневих структур становить менше 20 нм, а поперечний переріз біля 70 нм.

При збільшенні тривалості осадження з'являються утворення з плоскими гранями, у подальшому з часом кількість огранених об'єктів зростає. На поверхні конденсатів, осаджених понад 300 с, спостерігаємо кристалографічні форми з плоскими гранями (рис. 1). Спостерігаємо грані паралельні площині підкладки. Максимальні висоти об'єктів становлять 50 – 130 нм залежно від вмісту домішки. Збільшення вмісту Bi в SnTe зменшує поперечний розмір структур.

Розподіли азимутального кута згладжені пороговим фільтром Фур'є (рис. 2). З розподілу кута φ при часах осадження до 60 с (рис. 2 а)

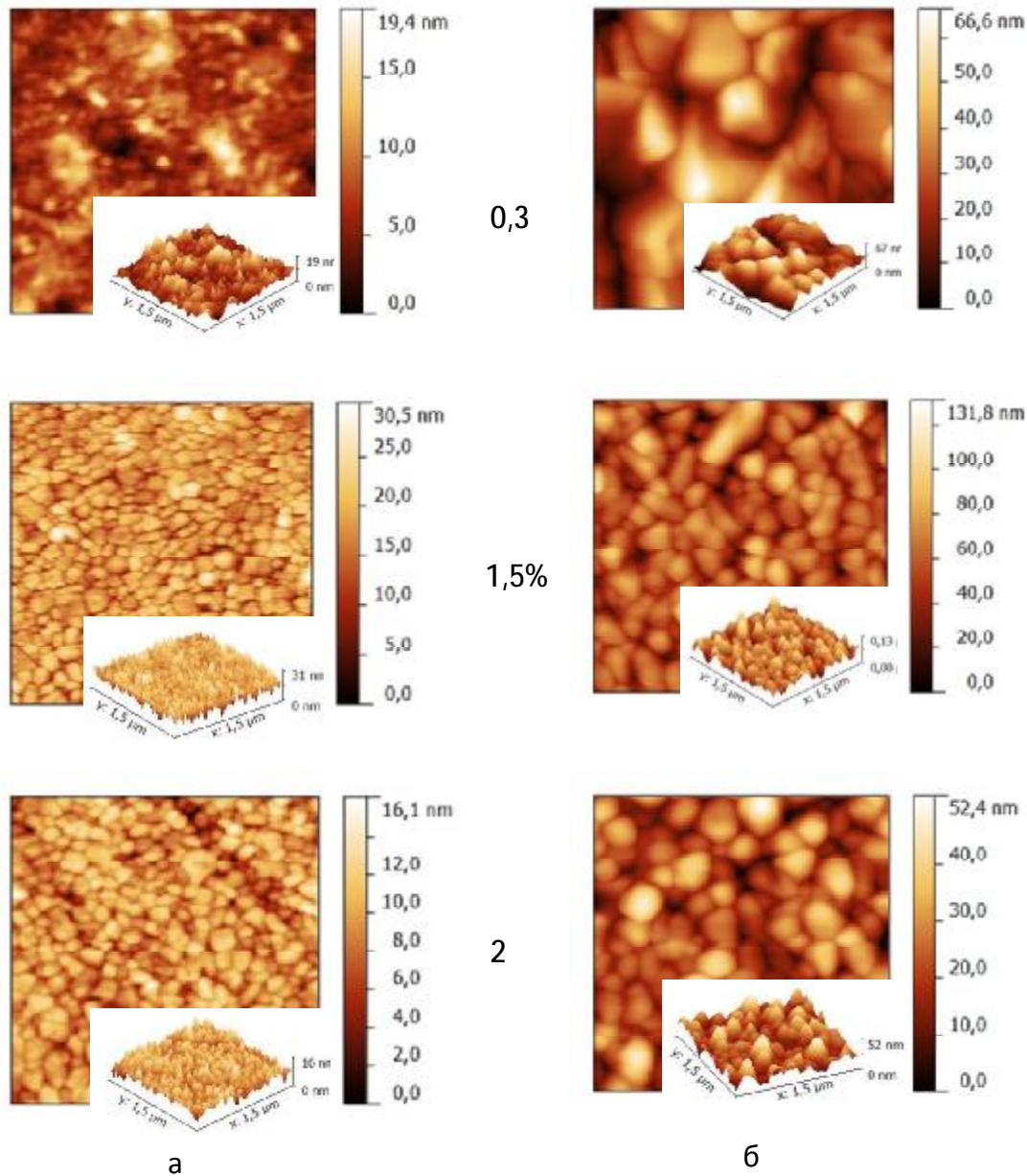


Fig. 1. AFM-image condensate SnTe:Bi_{0.3}; a) time for the deposition 60 s та б) – over 300 s. The content of Bi, % indicated at the pictures.

спостерігаємо переважаючу симетрію структур з віссю 2, із збільшенням тривалості осадження від 300 с (рис. 2 б) переважає симетрія з віссю 3.

Також як при збільшенні тривалості осадження, так і при збільшенні вмісту Bi максимум розподілу кута ρ розміщується від 3 до 10 градусів, тобто об'єкти стають стрімкішими (рис. 2).

Густина ймовірності $f(\rho)$ полярного кута ρ вектора нормалі до поверхні елементів конденсату (рис. 2) апроксимована запропонованою в [10] плавною одно-модальною функцією виду:

$$f(\rho) = f_{\max} (\rho/\rho_{\max})^{\alpha} \exp(\alpha/\beta (1 - (\rho/\rho_{\max})^{\beta})).$$

Коефіцієнти f_{\max} і ρ_{\max} вказують на положення максимуму розподілу, а α і β – на стрімкість зростання і спадання відповідно. В (таблиці 2) наведено коефіцієнти апроксимації, розраховані методом найменших квадратів.

Згідно даних таблиці для часу осадження до 60 с

при вмісті Bi 0,3; 1,5 і 2 ат. % ρ_{\max} набуває наступних приблизних значень 2,6; 7,5 і 4,2 градуса відповідно. Для вмісту 0,3% і часу 240 – 360 с $\rho_{\max} \approx 6,9$ градуса. Особливу поведінку спостерігаємо для вмісту 1,5% і часу 480 с – $\rho_{\max} \approx 26,4$ градуса, що вказує на утворення великої кількості пірамід.

Зі збільшенням часу осадження спостерігаємо збільшення як нормальних, так і латеральних розмірів об'єктів (рис. 3). Однак слід зауважити, що процес росту висот h наноструктур відбувався інтенсивніше у сполуках SnTe+1,5 ат. % Bi. В цих зразках спостерігалися більші значення висот (рис. 3. б), але одночасно менші латеральні розміри D для даної сполуки (рис. 3. а). Можливо це пов'язано з тим, що для сполуки SnTe+1,5 ат. % Bi переважає електронний (вагнерівський) процес росту, а для сполук SnTe+0,3 ат.% Bi та SnTe+2 ат. % Bi переважає дифузійний процес росту наноструктур.

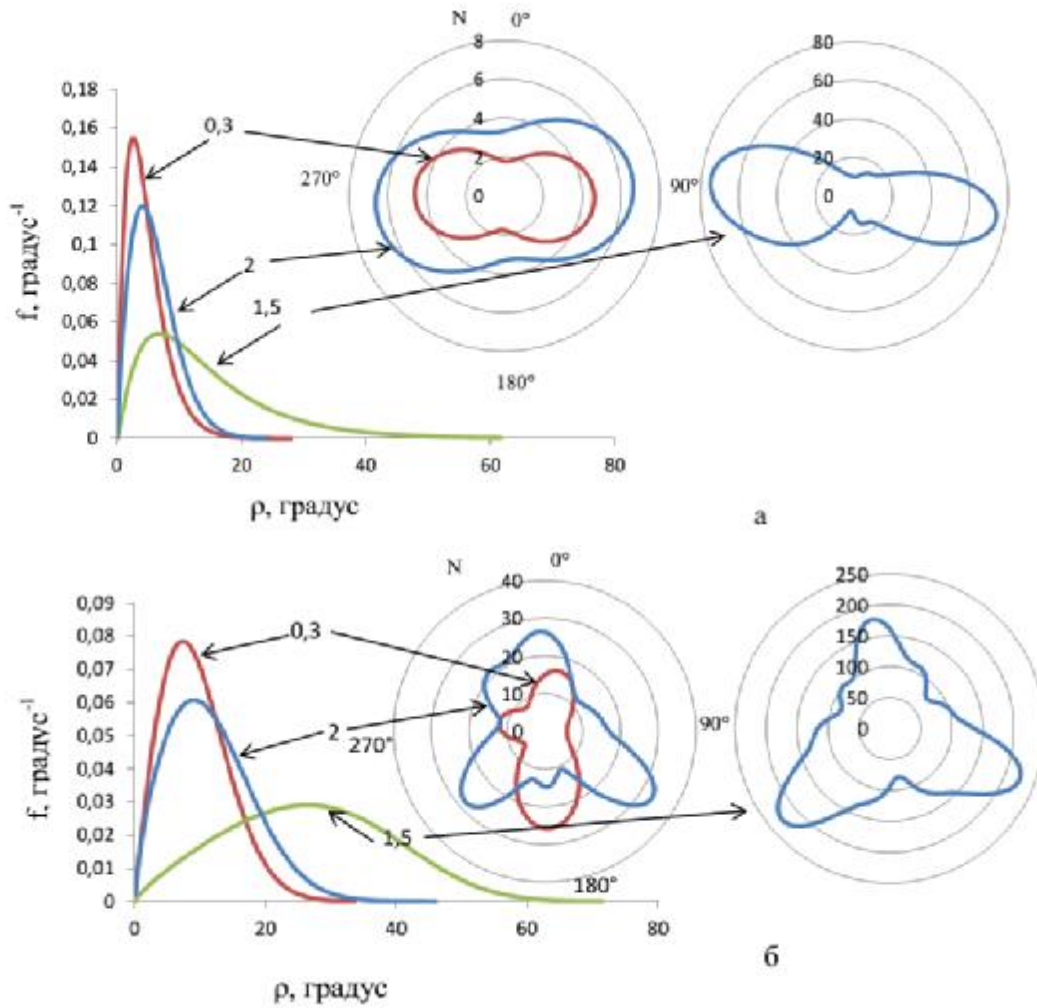


Fig. 2. Distribution polar ρ and azimuth angle ϕ (circular diagram tabs) vector normal to the surface elements condensate SnTe: Vie for ceramics; a) deposition time of 60 s and b) - 300 s. The content of Bi at. % Indicated at the pictures.

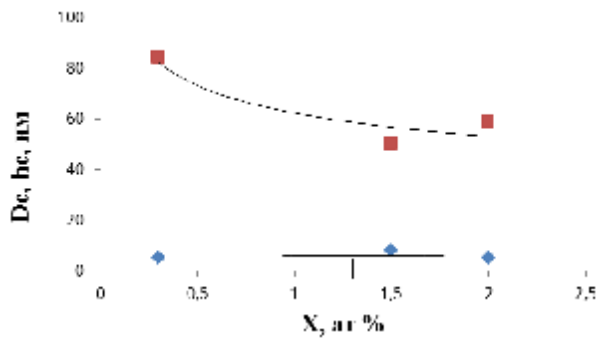


Fig. 3. Dependence of a veragelateral size and the average height of nanostructures at

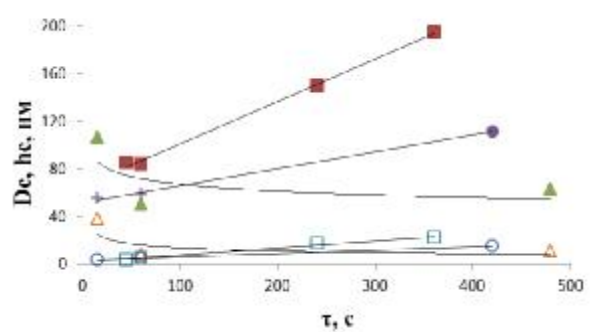


Fig. 4. Dependence of a veragelateral size and medium heights of nanostructures from time of depositoin.

На (рис. 4) зображено залежність значень середніх латеральних розмірів D_c та середніх висот h_c наноструктур від вмісту Bi при сталому часі $\tau = 60$ с. Бачимо, що діаметр об'єктів зі збільшенням вмісту зменшується, а висота об'єктів майже не змінюється.

Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур SnTe:Bi/ситал, отриманих відкритим

випаровуванням наважки синтезованої сполуки у вакуумі за різних технологічних факторів.

2. Проаналізовано залежність азимутальних ϕ та полярних ρ кутів від різних технологічних факторів, а саме від часу τ осадження та від відсоткового вмісту Bi. Виявлено що як при збільшенні тривалості осадження, так і при збільшенні відсоткового вмісту Bi максимум розподілу кута ρ зміщується в область більших значень, тобто об'єкти стають стрімкішими.

3. Вважаємо, що для сполуки SnTe+1,5at% Bi переважає вагнерівський процес росту, а для сполук SnTe+0,3at% Bi та SnTe+2at% Bi переважає дифузійний процес росту наноструктур.

Салій Я.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Бушков Н.І. – аспірант;
Биліна І.С. – аспірант;
Маковишин В.І. – аспірант.

- [1] V.M. Shperun, D.M. Freyik, V.V. Prokopiv, Telurydolova. Fyzyko-khimichnivlastyvoli. (Play, Ivano-Frankivs'k, 2002).
- [2] D.M. Freyik, Ya.S. Yavors'kyu, I.I. Chav"yak, V.I. Makovyshyn, O.M. Matkivs'kyu, R.Ya. Yaremiv. Napiivovidnyukovi materialy, informatsiyni tekhnolohiyi ta fotovol'tayika (Kremenchuk, 2014). С. 106.
- [3] R.D. Venhrenovych, B.V. Ivans'kyu, A.V. Moskalyuk. Fyzyka ikhimiyatverdohotila, 10(1). 19, (2009).
- [4] M.O. Galushcak, D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, A.V. Lysak, M.V. Pyts, JournalofThermoelectricity, #1, 43 (2000)
- [5] V.L. Kuznetsov, Neorhanycheskye materyaly, 32(3), 261 (1996).
- [6] O.M. Matkivs'kyu, I.V. Horichok, D.M. Freyik, H.Ya. Hurhula, Fyzyka i khimiya tverdoho tila. 15(3), 469 (2014).
- [7] D.M. Freyik, B.S. Dzunza, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, O.Yu. Kal'ka, Fyzyka i khimiyatverdoho tila. 15(3), 510 (2014).
- [8] D.M. Freyik, B.S. Dzunza, I.I. Chav"yak, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, Fyzychna inzheneriya poverkhni, 12(3), 405 (2014).
- [9] Ostwald W. Js. Physics Chemistry. 34, 495, (1900).
- [10] Ya.P. Saliy, D.M. Freyik, I.S. Bylina, I.M. Freyik, Nanostrukturnoe materyalovedenye, 12, (1), 34, (2015).

Ya.P. Saliy, N.I. Bushkov, I.S. Bylina, V.I. Makovyshyn

Habit, Symmetry and Orientation of Surface Structures Vapor-Phase Condensation SnTe: Bi on Ceramics

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

The analysis was obtained by atomic force microscopy method of topograms nanostructures on the surface of vapor-phase condensation of SnTe: Bi, that were opened deposited by evaporation in a vacuum on substrates of ceramics. With the distribution of polar and azimuthal angles of the normal vector to the surface elements of condensate was found objects with flat faces with dominant orientation in space and by symmetry.