

Р.І. Никируй

Структура та фізико-хімічні властивості плівок халькогенідів п्लомбуму, отриманих із газодинамічного потоку пари

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі проведених розрахунків параметрів газодинамічного потоку пари халькогенідів п्लомбуму у випадку розхідної дії у циліндричній камері встановлено технологічні фактори вирощування плівок і наноструктур з метою одержання конденсату із наперед заданими властивостями: структурна досконалість, тип провідності, концентрація носіїв струму, оптичні характеристики.

Досліджено структуру, термоелектричні та спектральні характеристики отриманих парофазними методами (газодинамічний потік, гаряча стінка) самоорганізованих наноструктур та тонких плівок халькогенідів п्लомбуму із різною топологією на монокристалічних (сколи (0001) слоуди-мусковіт), аморфних (поліамідна стрічка ПМ-1, поліроване скло) підкладках, оксидних гель-плівках SiO_2 , GeO_2 , HfO_2 , на монокристалах кварцу, а також на кремнію із оксидною плівкою SiO_2 . Визначено, що формування таких структур здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера.

Виявлено осциляційний характер зміни профілів кінетичних параметрів наноструктур халькогенідів п्लомбуму, зумовлений квантово-розмірними ефектами. Показано, що ці ефекти визначаються топологічними особливостями наноструктур, характером їх самоорганізації.

Встановлено особливості оптичних характеристик (спектри пропускання, поглинання і відбивання) наноструктур IV-VI, які визначаються як природою конденсату, так і його топологічними особливостями. Зокрема, показано що для наноструктур PbTe на полірованому склі характерне спектрально-селективне послаблення випромінювання видимого діапазону, а топологія наноструктур PbTe на оксидних гель-плівках SiO_2 , GeO_2 та HfO_2 визначається як температурою осадження, так і величиною теплопровідності підкладок.

Ключові слова: структура, плівка, халькогеніди, газодинамічний потік, пара, монокристал, наноструктура.

R.I. Nykyruy

Structure and Physical Properties of Films of Lead Chalcogenides Obtained from Gas-Dynamic Stream of Steam

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Based on the calculations of gas-dynamic stream parameters of lead chalcogenides steam in the case of expenditures in a cylindrical chamber of the technological factors of thin films and nanostructures growing in order to receive condensate from preset properties: structural perfection, type of conductivity, carriers concentration, and optical performance.

The structure, thermoelectric and spectral characteristics obtained by vapor methods (gas-dynamic stream, "hot wall") the self-organized nanostructures and thin films of lead chalcogenides with different topology on monocrystalline (chips (0001) mica-muscovite), amorphous (polyamide film PM-1, polished glass) substrates, oxide gel films of SiO_2 , GeO_2 , HfO_2 on single crystals of quartz and on substrate of the silicon oxide film of SiO_2 . Determined that the formation of such structures is the mechanism Volmer-Weber.

There oscillation nature of the profiles of lead chalcogenides nanostructures kinetic parameters caused by quantum size effects. Shown that these effects are deter-mined by topological features of nanostructures, and nature of their self-organization.

Detected and the peculiarities of optical properties (absorption spectra, absorption and reflection) of IV-VI nanostructures are defined as natural of condensate, and its topological features. In particular, we show that PbTe nanostructures on the polished glass characterized spectrally selective relaxation of visible radiation and the topology of PbTe nanostructures on oxide gel films of SiO_2 , GeO_2 and HfO_2 is defined as the deposition temperature and size of substrate thermal conductivity.

Key words: structure, film, chalcogenides, gas-dynamic stream, steam, single crystal, nanostructure.

Стаття постуила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Халькогеніди металів четвертої підгрупи Періодичної системи первнів (Ge, Sn, Pb) уже більше століття привертають увагу дослідників через свої особливі фізико-хімічні властивості та їх широке застосування у різних галузях напівпровідникової техніки: детектори і джерела когерентного випромінювання в інфрачервоній ділянці оптичного спектра, середньотемпературні термоелектричні матеріали для температур $T = 500-850 \text{ K}$ [1-5]. Висока зацікавленість тонкими плівками і наноструктурами на основі халькогенідів п्लомбуму спричинена теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного покращення термоелектричних характеристик внаслідок зміни електронної густини станів, зумовленої пониженням їх розмірності, а також використанням в оптоелектронних пристроях нового покоління та інжекційних лазерах терагерцевого діапазону [1, 3-5].

Аналітичний огляд літературних джерел інформації, присвячених вивченню особливостей Р-Т-х-діаграм фазової рівноваги у системах Pb-Te, Pb-Se, Pb-S дозволив звернути особливу увагу на ділянку гомогенності бінарних сполук PbX ($X = \text{Te, Se, S}$) та на їх основні фізико-хімічні властивості, способи отримання тонких плівок з парової фази квазірівноваговими методами, вплив технологічних умов на структуру та фізичні властивості плівок і наноструктур сполук IV-VI. На основі узагальнення літературних результатів досліджень сформульовано завдання роботи.

Отож, актуальними залишаються питання як розробки нових методів отримання, так і аналітичного опису впливу технологічних факторів на весь спектр процесів, пов'язаних із механізмами росту, топологією, на комплекс фізичних властивостей тонкоплівкового конденсату та наноструктур різного характеру самоорганізації на основі сполук IV-VI.

Робота присвячена розгляду фізико-технологічних проблем вирощування халькогенідів п्लомбуму з парової фази у різному конденсованому стані (тонкі плівки, наноструктури) та пов'язаному із ними комплексному дослідженню особливостей формування структури, електричних й оптичних властивостей.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала у встановленні загальних закономірностей впливу умов вирощування з парової фази методами газодинамічного потоку пари та гарячої стінки на структуру, електричні і оптичні властивості тонких плівок і наноструктур халькогенідів п्लомбуму, а також визначення технологічних факторів та хімічного складу, що забезпечують наперед задані оптимальні параметри для потреб мікро- й наноелектроніки.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити **наступні завдання:**

- реалізувати технології осадження з парової фази (газодинамічний потік пари, гаряча стінка) для вирощування тонких плівок і наноструктур PbX ($X = \text{S, Se, Te}$);

- здійснити розрахунок основних термодинамічних параметрів профілів газодинамічного потоку пари халькогенідів п्लомбуму для різних технологічних факторів вирощування тонких плівок і наноструктур;

- розробити моделі для математичного планування й оптимізації багатофакторного експерименту в парофазних способах вирощування тонких плівок IV-VI;

- провести комплексне дослідження структурних, топологічних характеристик тонких плівок та наноструктур на основі PbX, вирощених за різних технологічних умов з парової фази;

- з'ясувати вплив технологічних факторів вирощування та хімічного складу конденсатів на основі сполук IV-VI на комплекс їх електричних та оптичних властивостей;

- провести аналізу теоретичних й експериментальних даних для визначення умов отримання досліджуваних тонких плівок і наноструктур із оптимальними характеристиками для вирішення практичних завдань.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження – закономірності у процесах формування тонких плівок і наноструктур напівпровідникових бінарних сполук та змінах їх фізичних властивостей під час парофазного осадження.

Предмет дослідження – структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок і наноструктур халькогенідів п्लомбуму PbX, вирощених з парової фази на монокристалічних та аморфних підкладках у наближенні газодинамічного потоку пари та гарячої стінки.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань дослідження використано комплекс наступних методів: плівки і наноструктури вирощували парофазними методами за різних технологічних умов осадження. Хімічний склад досліджували методами Оже-електронної спектроскопії, а структуру – методами металографії, електронної та атомно-силової мікроскопії, X-променевої дифрактометрії. Електричні параметри конденсатів вимірювали компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях, а спектральні характеристики досліджували методами Фур'є-спектроскопії в інфрачервоному діапазоні спектра. Моделювання фізичних процесів здійснювали у рамках реалізації газодинамічного потоку пари (розхідна та

геометрична дія), а технологічні процеси описували методом математичного планування та оптимізації багатофакторного експерименту. Комп'ютерне моделювання й обробку результатів експериментів виконано в середовищі пакету прикладних програм Maple 8.

Плівки й наноструктури отримували з парової фази із наперед синтезованих сполук методами газодинамічного потоку пари, гарячої стінки на підкладках із сколів (0001) слюди-мусковіт марки СТА, поліамідної стрічки ПМ-1, полірованого скла, монокристалів кремнію із оксидною плівкою SiO₂, гель-плівок SiO₂, GeO₂, HfO₂ на кварці за різних технологічних факторів: температури осадження, градієнта температури вздовж стінок камери, температури випаровування, геометричних розмірів камери тощо.

Структуру конденсату досліджували на атомно-силовому мікроскопі Nanoscope III a Dimension 3000 (Digital Instruments, США) у режимі періодичного контакту із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 (компанія "НТ-МДТ", Росія), а також ІЧ-мікроскопа Continuum компанії Thermo Fisher Scientific у відбитому світлі.

Зразки для вимірювання ефекту Холла й електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили за постійного струму в сталому магнітному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів за різних напрямків струму і магнітного поля. Струм, який проходив через зразок, складав ~ 1 мА, а магнітне поле ~ 2,0 Тл. Похибки вимірювань не перевищували 5%.

Оптичні параметри плівок і наноструктур вивчали методами Фур'є-спектроскопії в інфрачервоному діапазоні спектра з використанням ІЧ – Фур'є-спектрометра FT-IR NEXUS.

Розрахунок термодинамічних параметрів газодинамічного потоку пари, математичне моделювання багатофакторного експерименту, обробку результатів досліджень здійснювали в середовищі пакету прикладних програм Maple 8.

II. Результати та обговорення

1. Розрахункова частина. Основними параметрами процесів росту та формування структури плівок халькогенідів плюмбуму, отриманих методом газодинамічного потоку пари та гарячої стінки є: коефіцієнт конденсації (α), нормовані значення густини (ρ/ρ_1), результуючої швидкості конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступеня пересичення (ψ) потоків пари за ізольованої витратної та геометричної дії. За умови розхідної дії в циліндричній камері (рис. 1) основні параметри газодинамічного потоку пари

визначаються наступними співвідношеннями [6]:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp \left(- \frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right); \quad (1)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}; \quad (2)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}; \quad (3)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}; \quad (4)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3; \quad (5)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}; \quad (6)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp \left(- \frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right]; \quad (7)$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_C)}; \quad (8)$$

тут M – число Маха, ξ – безрозмірна координата $\xi = (x - x_{кр}) / (L - x_{кр})$, x , $x_{кр}$ – довільний і критичний перерізи, L – довжина камери, індекс „1” вказує на значення відповідного параметру у початковому перерізі, ρ_H – густина насиченої пари при температурі стінки камери у цьому ж перерізі (рис. 1).

За результатами представлених розрахунків та їх аналізу визначено технологічні фактори: температура випаровування (T_B), градієнт температури (dT/dx), геометричні розміри камер (L , d), що забезпечують задані умови осадження пари.

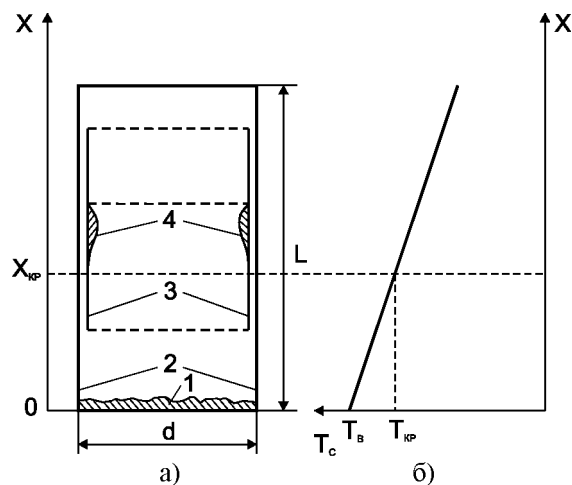


Рис. 1. Схема реалізації газодинамічного потоку пари у циліндричній камері (а) і розподіл температури T_C вздовж стінки камери (б): 1 – наважка для випаровування; 2 – стінки камери; 3 – підкладка; 4 – конденсат.

Так, зокрема, для PbTe при постійному градієнті температури вздовж стінок камери (dT/dx) ступінь пересичення (ψ) зростає із зменшенням випаровування (T_B) (рис. 2, д). Коефіцієнт конденсації (α), навпаки, зростає при збільшенні температури випаровування T_B (рис. 2, б). Зменшення dT/dx зміщує криві $\alpha(\xi)$ у ділянку малих значень ξ (рис. 2, б). Це призводить до відповідного зсуву ξ_{\max} , що відповідає максимуму величини ω_{\max}^* (рис. 2, в). Таким чином, зменшення dT/dx діє на параметри подібно збільшенню T_B . Довжина ділянки підкладки, на якій відсутній шар конденсату, $x_{кр}$ зростає із збільшенням температури випаровування T_s та зменшенням градієнта температури (рис. 2, а). Причому, більш різкому зростанню $x_{кр}$ сприяє насамперед зменшення градієнта dT/dx , ніж зростання температури T_B .

Аналогічні розрахунки отримано і для пари сполук PbS, PbSe.

2. Вплив технологічних факторів на зародження і ріст конденсатів сполук IV–VI на монокристалічних, аморфних і діелектричних підкладках, розміщених паралельно та нормалью до напрямку газодинамічного потоку пари.

Так, зокрема, на підкладах із сколів (0001) слюди-мусковіт, розміщених паралельно потоку пари в ділянці критичного перерізу за градієнтом температури $dT/dx = -5 \cdot 10^3$ К/м, $\psi = 1,8 \dots 6,2$; $\alpha = 0,1 \dots 0,2$; $\omega^* = 0,2 \dots 0,4$, відбувається ріст тривимірних наночастинок халькогенідів плумбу-

му – тетраєдрів. Ріст нанокристалів відбувається за механізмом Фольмера-Вебера шляхом багатопозиційного зародження паралельних, антипаралельних (двійникових, симетрично орієнтованих) форм, а також фігур, повернутих одна відносно одної на кут 30° . Це пояснюється тим, що у площині (0001) слюди є три симетричні напрямки $\{11\bar{2}0\}$, розташовані під кутами 120° , тому рівноймовірним є зародження й ріст окремих кристалографічних форм у цих трьох позиціях. У міру з віддаленням від поверхні випарника вздовж осі камери і росту пересичення пари, значно збільшується густина кристалів-зародків, зменшуються їх лінійні розміри. У таких умовах кристалізації змінюється топологія пірамід росту, їх симетрія знижується. Переважно проявляється трансформація основ пірамід. При значних пересиченнях ($\psi > 10^2$, $\alpha = 0,9 \dots 1,0$, $\omega^* = 0,9$) їх симетрія ще більше знижується і вони втрачають тригональну форму. Подальше формування наноструктур без їх злиття викликає появу дефектів на межах розділу вздовж напрямків $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Показано, що такі топологічні особливості обумовлені зміною співвідношення швидкостей росту граней в різних напрямках. Результати, наведені для телуриду плумбуму, відображають загальну закономірність процесів росту наноструктур сполук IV-VI, отриманих у квазізамкненому об'ємі з температурно-градієнтними стінками.

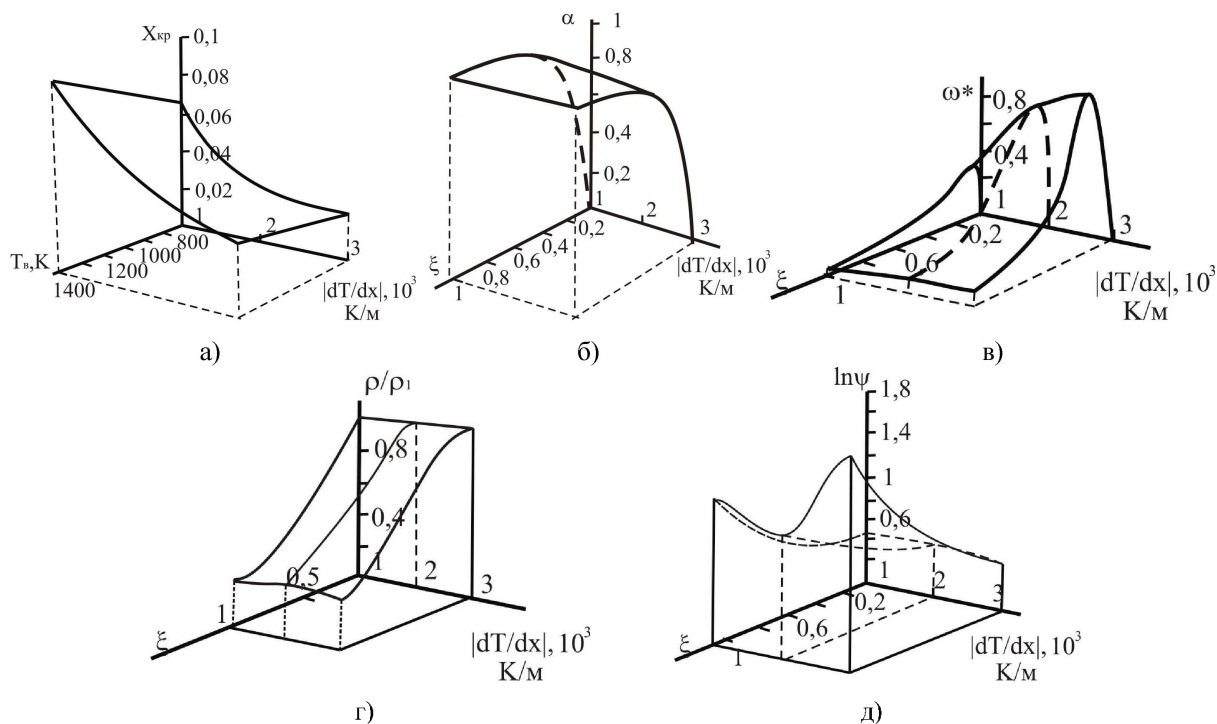


Рис. 2. Залежність розрахованих значень критичного перерізу $x_{кр}$ (а), коефіцієнта конденсації α (б), результуючої швидкості конденсації ω^* (в), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (д), та ступеня пересичення ψ (д) від температури випарування T_B (а), градієнта температури dT/dx та безрозмірної координати ξ (б – д) (при фіксованих технологічних режимах: $T_s = 923$ К, $L = 0,08$ м, $d = 0,05$ м).

На підкладках, розміщених нормально до потоку пари у методі гарячої стінки, формування наноструктур суттєво залежить від їх роду, температури та часу осадження. Так, у випадку наноструктур PbTe/(0001) слюда-мусковіт низькі температури осадження $T_n=353$ К сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. Підвищення температури росту до $T_n=(380-408)$ К призводить до формування більш однорідних нанокристалів як за формою, так і за лінійними розмірами в азимутальному та нормальному напрямках до поверхні підкладки.

Для наноструктур PbTe – поліроване скло отримано щільноупаковані шари тонких (< 100 нм) пластинок, орієнтованих переважно гранями (100) паралельно до поверхні підкладок. У міру підвищення температури осадження $T_n=(373-498)$ К поперечні розміри збільшуються з (0,1-1,5) мкм до (5-10) мкм, а краї обплавляються. При цьому контури нанокристалів втрачають відносно правильну прямокутну форму.

Для наноструктур PbTe – діелектричні підкладки SiO₂, GeO₂, HfO₂ показано, що надмолекулярна структура плівок PbTe для всіх видів підкладок є різною. Отримана відмінність пов'язана не лише із структурним станом підкладок, але й обумовлена їх теплопровідність, яка зростає у ряді SiO₂→GeO₂→HfO₂. Так, якщо на пластинках кварцу, покритих плівками гелю SiO₂ при $T_n=473$ К, наноструктури PbTe становлять собою переважно чотиригранні пірамідки, то при $T_n=423$ К їх розмір зменшується і поверхня плівок буде покрита мікронними прямокутними пластинами із нерегулярними пірамідальними включеннями. На кварцових пластинках із гелю-плівками GeO₂ і HfO₂ при $T_n=473$ К, подібно до полірованого скла, структури PbTe становлять собою порівняно регулярні пластинки прямокутної форми. Незначне пониження температури осадження до $T_n=423$ К призводить до зменшення розмірів цих утворень і росту пірамідальних частинок.

Результати атомно-силової мікроскопії показали, що PbTe на поліаміді має чітку острівну структуру. При цьому збільшення часу осадження (товщини конденсату) призводить до зростання розмірів наноструктур у латеральному і вертикальному напрямках.

Наноструктури PbTe – монокристали кремнію із оксидною плівкою SiO₂ формуються у вигляді окремих стовпчатих утворень, які статистично рівномірно покривають поверхню підкладок. Їх розміри певною мірою залежать від технологічних факторів отримання (температура, час осадження) і змінюються від декількох одиниць до десятків нанометрів. При цьому із збільшенням діаметра

наноструктур їх висота лінійно зростає, діаметр наночастинок завжди переважає їх висоту.

3. Термоелектричні властивості тонких плівок і наноструктур на основі халькогенідів п्लомбуму. Методами математичного планування й оптимізації багатофакторного експерименту описано залежності рухливості носіїв заряду (μ), їх концентрації (n), коефіцієнта термо-Е.Р.С. (S), електропровідності (σ), характеристики термо-ефективності ($S^2\sigma$), а також величини:

$$Z = \frac{\mu}{\mu_{\max}} + \left(\frac{n}{n_{\min}} \right)^{-1} + \frac{(S^2\sigma)}{(S^2\sigma)_{\max}}, \quad (9)$$

де Z комплексний параметр оптимізації, від технологічних факторів для плівок PbTe, вирощених з парової фази (гаряча стінка) на BaF₂.

Технологічними факторами, які варіюються ($k=3$), вибрано: температури підкладки (T_n), випарника (T_b) і стінок камери (T_c), технологічно припустимі ділянки зміни яких, відповідно, рівні: $473\text{K} < T_n < 623\text{K}$, $758\text{K} < T_b < 878\text{K}$, $833\text{K} < T_c < 983\text{K}$.

Залежності електричних параметрів описано поліноміальними рівняннями другого порядку:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2, \quad (10)$$

$$\text{де } x_1 = \frac{(T_n - 548)K}{45K}, \quad x_2 = \frac{(T_b - 818)K}{35K}, \\ x_3 = \frac{(T_c - 908)K}{45K}.$$

Отримані розраховані на основі експерименту результати представлено на рис. 3.

Параболічний характер залежності μ від T_n , T_b і T_c (рис. 3, б) значно впливає на характер залежності параметру оптимізації Z від технологічних факторів (рис. 3, д). За оптимальних умов отримання ($T_n=549$ К, $T_b=818$ К, $T_c=908$ К – центр факторного простору) параметр Z набуває максимальних значень, а епітаксійні плівки (враховуючи концентраційну залежність рухливості носіїв заряду (рис. 3, а)) характеризуються порівняно низькими (у цьому дослідженні) концентраціями ($n = 8,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) і, відповідно, високими значеннями рухливості ($\mu \approx 4 \cdot 10^4 \text{ см}^2\text{V}^{-1}\text{c}^{-1}$) носіїв заряду.

Визначено, що залежності провідності, коефіцієнта термо-Е.Р.С. і термоелектричної потужності від товщини для наноструктур на базі сполук IV-VI демонструють немонотонну, осциляційну поведінку, яка пов'язана із розмірним квантуванням спектру енергії носіїв заряду в квантових ямах, утворених бар'єрами на межах нанокристалітів й оксидним шаром на їх поверхні (рис. 4).

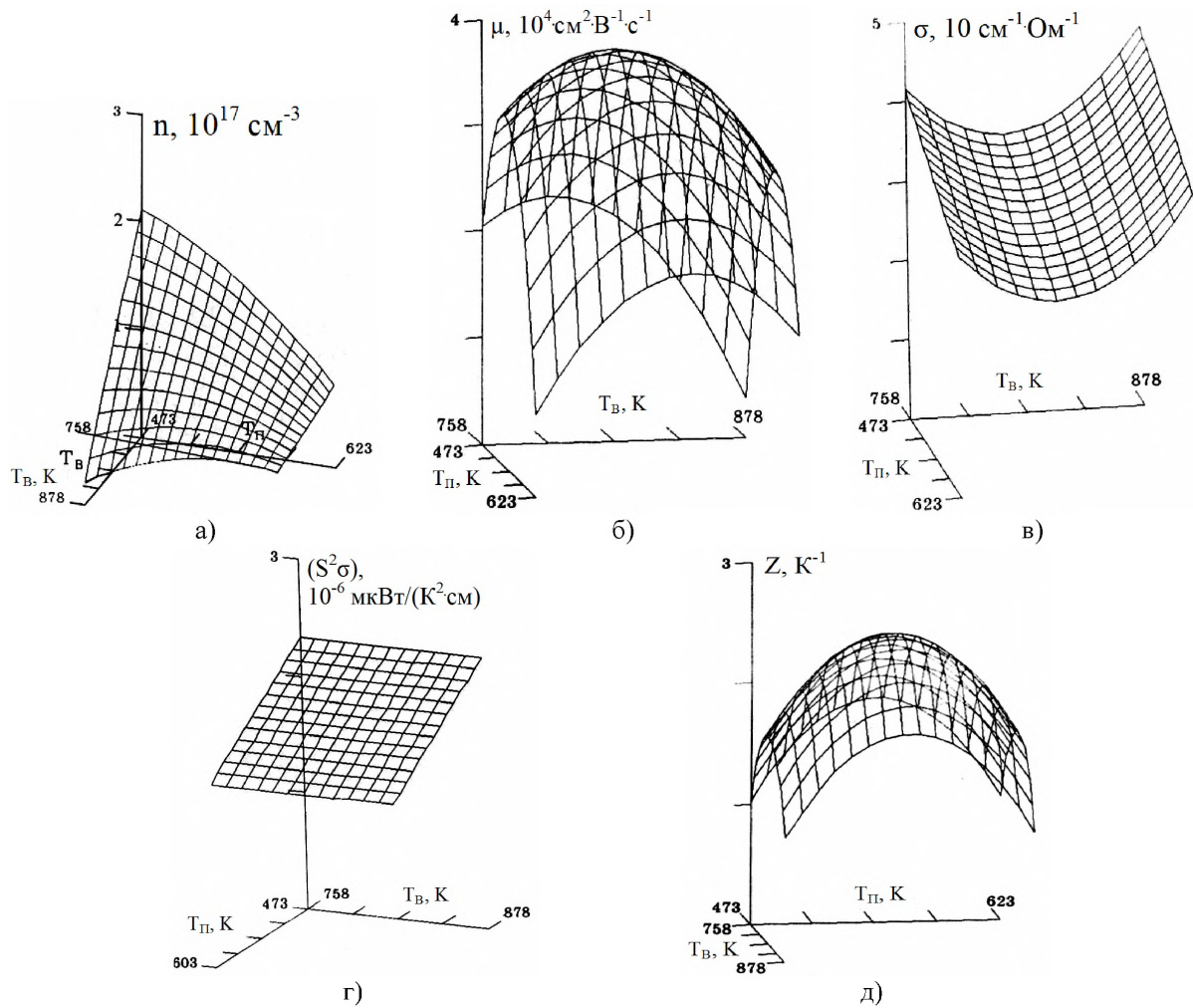


Рис. 3. Просторові залежності для концентрації (n – а) і рухливості (μ – б), носіїв заряду, питомої електропровідності (σ – в), термоелектривності ($S^2\sigma$ – г), та параметра (Z – д) епітаксійних плівок $\text{PbTe}/(111)\text{BaF}_2$, отриманих методом гарячої стінки від температури випаровування ($T_{\text{в}}$) і підкладки ($T_{\text{п}}$) при $T_{\text{с}} = 908 \text{ K}$.

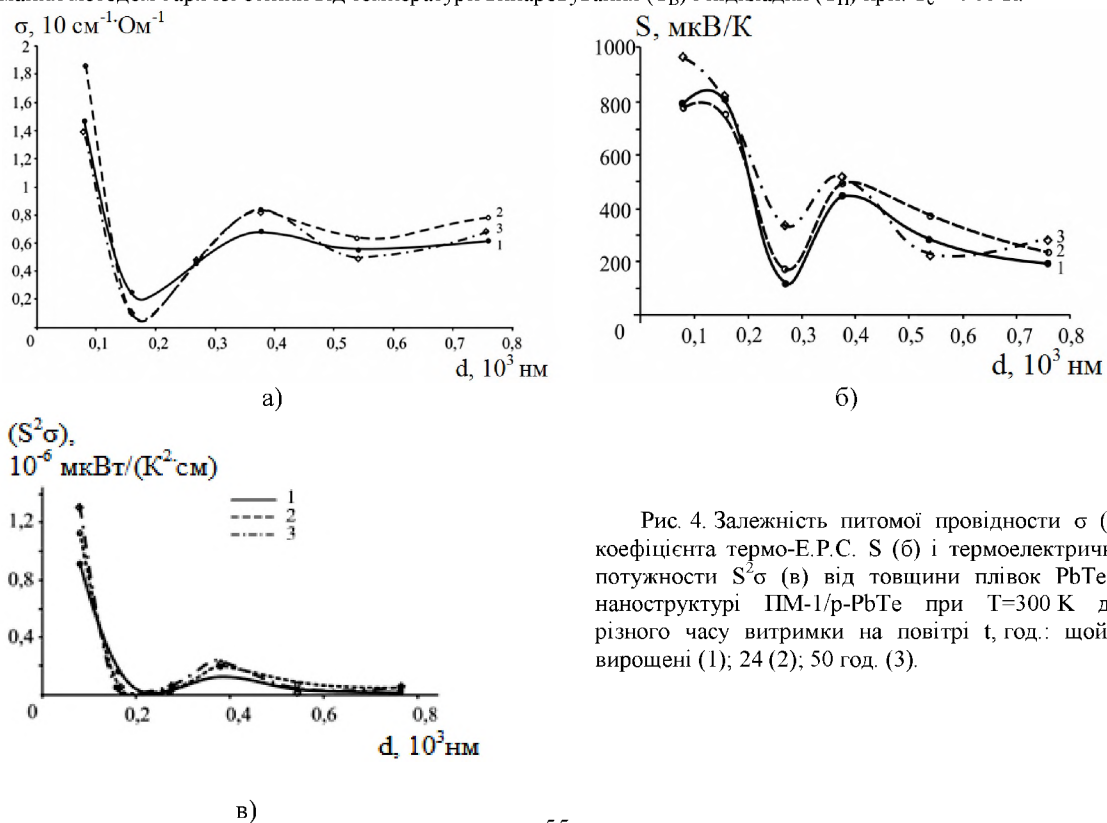


Рис. 4. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнта термо-Е.Р.С. S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини плівок PbTe у наноструктурі ПМ-1/p-PbTe при $T=300 \text{ K}$ для різного часу витримки на повітрі t , год.: шойно вирощені (1); 24 (2); 50 год. (3).

За експериментально визначеним періодом осциляцій термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики бар'єрних структур на основі халькогенідів пловбу та телуриду олова.

4. Особливості оптичних властивостей тонких плівок та наноструктур на основі халькогенідів пловбу. Оптичні характеристики визначаються як природою конденсату, так і його топологічними особливостями. Так, наноструктури PbTe/(0001) слюда-мусковіт, товщиною (8,3–8,5) мкм характеризуються вікном прозорості за частотою $\nu \leq 2750 \text{ см}^{-1}$, а максимум їх пропускання лежить при $\nu \approx 1500 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, б – крива 6). Причому, з погіршенням якості упаковки нанокристалітів, стрімкість кривої пропускання з високочастотної сторони спектра помітно послаблюється, знижується й інтегральне пропускання (рис. 5, б – крива 4). Для плівки з товщиною 4,3 мкм високочастотна межа пропускання значно зсувається у сторону великих ν (рис. 5, б – крива 3). Стрімкість смуги оптичного поглинання конденсату із сформованими нанокристалітами (рис. 5, а – крива 2) набагато більша, ніж плівок, для яких частина цих мікрочастин розташована паралельно поверхні і топологія не є періодичною (рис. 5, а – крива 4).

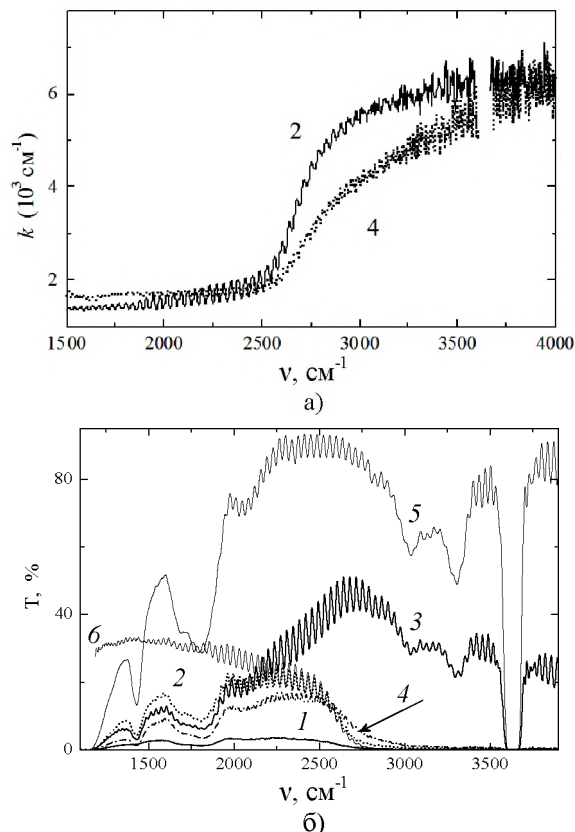


Рис. 5. Спектри оптичного поглинання (а) і пропускання (б) наноструктур PbTe/(0001) слюда-мусковіт, товщиною конденсату, мкм: 8,5 (1), 8,3 (2), 4,3 (3), 8,4 (4); 5 – спектр підкладки слюди, 6 – спектр зразка 2 з врахуванням спектру підкладки.

Спектри оптичного відбивання PbTe – поліроване скло визначаються характерною смугою у ділянці $(1250 - 1000) \text{ см}^{-1}$, інтенсивність якої різко зростає під час зменшення температури осадження і товщини конденсату (рис. 6).

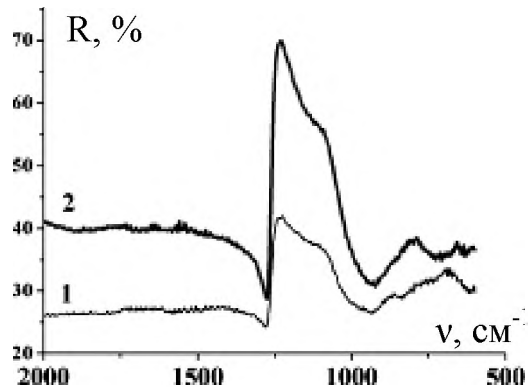


Рис. 6. Спектри оптичного відбивання наноструктур PbTe, осаджених на скляних підкладках при $T_p, \text{ К}$: 1 – 498; 2 – 413. Товщина плівок $d, \text{ мкм}$: 1 – 10; 2 – 0,3.

Після опромінення одинарним лазерним моноімпульсом потужністю $P \approx 20 \text{ мДж/мм}^2$ для спектрів відбивання плівок PbTe – поліроване скло має місце помітне зменшення відбивання для ділянки $\nu \sim 4000-2500 \text{ см}^{-1}$ за рахунок оплавлення мікрочастин росту та аморфізації опроміненої поверхні. Причому, в низькочастотній ділянці $(600-2500 \text{ см}^{-1})$ хід спектральної кривої прикривається інтерференцією. При стаціонарному відпалі цих наноструктур ($T = 723 \text{ К}$ протягом 5 хв.) інтенсивність відбитого світла у ділянці $1350 \text{ см}^{-1} \leq \nu \leq 3850 \text{ см}^{-1}$ значно знижується і спостерігається помітне зміщення мінімуму відбивання у низькочастотну сторону (рис. 7). Це обумовлено зміщенням краю міжзонного поглинання за рахунок суттєвого погіршення однорідності конденсату.

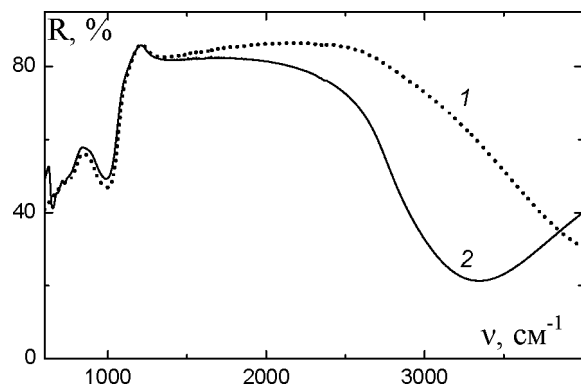


Рис. 7. Спектри відбивання плівки PbTe товщиною 0,1 мкм до (1) і після (2) термообробки при $T = 723 \text{ К}$ протягом 5 хв.

Спектри відбивання наноструктур PbTe на оксидних гель-плівках SiO_2 , GeO_2 та HfO_2 мають схожий вигляд і характеризуються значним збільшенням для обернених довжин хвиль

менших за 1000 см^{-1} . Деякі відмінності у спектрах спричинено із поглинанням оксидами підкладок. Спостережувані піки при 1250 см^{-1} пов'язані із коливаннями Si-O-Si кварцових підкладок.

Висновки

Проведені комплексні експериментальні дослідження, теоретичні розрахунки та фізичне моделювання дозволили виявити загальні закономірності впливу парофазних технологічних параметрів газодинамічного потоку пари та гарячої стінки на процеси структуроутворення, термоелектричні та оптичні властивості тонких плівок і наноструктур на основі сполук IV – VI.

При цьому:

1. Уперше розраховано та побудовано просторові діаграми профілів газодинамічного потоку пари (пересичення (ψ), коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*), а також нормовані значення густини, тиску, витрат та швидкості потоку) для халькогенідів п्लомбуму від безрозмірної координати (ξ), градієнта температури вздовж стінок камери (dT_C/dx), температури випаровування (T_B) та розмірів циліндричної камери (L, d) за умов витратної дії та визначено фізико-технологічні умови вирощування плівок із наперед заданими структурними характеристиками.

2. Показано, що на сколах (0001) слюді-мусковіт у ділянці критичного перерізу ($x = x_{кр}$) при $dT_C/dx = -5 \cdot 10^3 \text{ К/м}$, $\psi = 1,8 \dots 6,2$; $\alpha = 0,1 \dots 0,2$; $\omega^* = 0,2 \dots 0,4$, відбувається ріст окремих структурно-досконалих тривимірних наночастинок халькогенідів п्लомбуму – тетраєдрів. При значних пересиченнях $\psi > 10^2$, $\alpha = 0,9 \dots 1,0$, $\omega^* = 0,9$ симетрія пірамід знижується і можливе утворення суцільного конденсату.

3. Встановлено, що самоорганізованим наночастинок сполук IV-VI, отриманих осадженням з парової фази (метод гарячої стінки), відповідають чітко сформовані наноструктури пірамідальної форми, висотою $h \approx 30\text{-}38 \text{ нм}$ із максимальною густиною наночастинок $(3,5\text{-}2,7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (PbTe – поліамідна стрічка); щільноупаковані шари тонких ($< 100 \text{ нм}$) пластинок, орієнтованих переважно гранями (100) паралельно до поверхні підкладок (PbTe – поліроване скло); нанокристали висотою 5-20 нм та латеральними розмірами 40-80 нм (PbTe – монокристали кремнію із оксидною плівкою SiO_2).

4. Показано, що топологія наноструктур PbTe – діелектричні підкладки $\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{HfO}_2$ пов'язана із теплопровідністю, яка зростає у ряді $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{HfO}_2$. Причому, якщо на пластинках кварцу, покритих плівками гелю SiO_2

наноструктури PbTe, формуються переважно чотиригранної пірамідальної форми, то на гелі-плівках GeO_2 та HfO_2 – регулярні пластинчасті структури прямокутної форми за температур осадження $T_{II} > 473 \text{ К}$ та пірамідальної за нижчих температур.

5. Методами математичного планування та оптимізації багатофакторного експерименту отримано поліноміальні рівняння другого порядку, які описують залежність термоелектричних параметрів тонких плівок монохалькогенідів п्लомбуму від операційних технологічних факторів (температур випаровування ($T_B = 760\text{-}880 \text{ К}$) та осадження ($T_{II} = 420\text{-}620 \text{ К}$), температур стінок камери ($T_C = 830\text{-}980 \text{ К}$), парціального тиску парів халькогену ($P_x = 10^{-8}\text{-}1,0 \text{ Па}$)) при вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки та визначено умови отримання тонкоплівкового матеріалу із наперед заданими характеристиками.

6. Встановлено, що спостережувані профілі осциляцій електропровідності (σ), коефіцієнта термо-Е.Р.С. (S) та термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) для наноструктур на основі халькогенідів п्लомбуму пов'язані із розмірним квантуванням спектру енергії носіїв заряду і визначаються топологічними особливостями наноутворень та процесами їх самоорганізації. За експериментально визначеними періодами осциляцій товщинних залежностей термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики квантових ям у цих наноструктурах.

7. Показано, що оптичні характеристики (спектри пропускання, поглинання і відбивання) тонких плівок і наноструктур IV-VI визначаються як природою конденсації, так і його топологічними особливостями. Зокрема, стрімкість високо-частотного краю поглинання і величина смуги пропускання більші для впорядкованих структур PbTe на (0001) слюді-мусковіт. Для наноструктур PbTe на полірованому склі виявлено спектрально-селективний характер послаблення випромінювання видимого діапазону та різне відбивання для ділянки $(1250\text{-}1000) \text{ см}^{-1}$, а топологія наноструктур PbTe на оксидних гелі-плівках $\text{SiO}_2, \text{GeO}_2$ та HfO_2 визначається як температурою осадження, так і величиною теплопровідності підкладок, спектри відбивання характеризуються значним збільшенням для обернених довжин хвиль менших за 1000 см^{-1} .

8. Розроблені пакети прикладних програм для комп'ютерного моделювання газодинамічного потоку пари, математичного планування та оптимізації багатофакторного експерименту, експериментальні результати складають наукову основу прогнозованого отримання тонких плівок і наноструктур на основі напівпровідникових сполук IV-VI для потреб мікро- та наноелектроніки.

Наукова новизна отриманих результатів

1. На основі вперше розрахованих параметрів газодинамічного потоку пари (пересичення (ψ), коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*), тощо) і математичного планування багатofакторного експерименту визначено технологічні фактори (температура випаровування T_B , температура осадження T_P , градієнт температури вздовж стінок камери dT_C/dx , геометричні розміри камери (L , d)), що забезпечують наперед задані структурні типи та фізичні характеристики тонких плівок і наноструктур халькогенідів пльомбуму PbX ($X = S, Se, Te$), отриманих з парової фази.

2. Уперше визначено умови формування самоорганізованих наноструктур і тонких плівок халькогенідів пльомбуму із різною топологією методами газодинамічного потоку пари і гарячої стінки на монокристалічних (сколи (0001) слюди-мусковіт), аморфних (поліамідна стрічка ПМ-1, поліроване скло) підкладках, оксидних гелі-плівках SiO_2 , GeO_2 , HfO_2 на монокристалах кварцу та на кремнію із оксидною плівкою SiO_2 , досліджено їх структуру, термоелектричні та спектральні характеристики.

3. Встановлено, що на досліджуваних підкладках, розміщених як паралельно, так і нормально потоку пари реалізується самоорганізований ріст конденсату PbX за механізмом Фольмера-Вебера, а топологія окремих наноутворень, їх розміри у латеральному і нормальному напрямках та поверхнева густина визначаються технологічними факторами вирощування.

4. Показано, що у наноструктурах на основі сполук IV–VI, вирощених парофазними методами, мають місце квантово-розмірні ефекти, які зумовлюють осциляційний характер зміни

профілів кінетичних параметрів і визначаються топологічними особливостями наноутворень та характером їх самоорганізації при рості.

5. Уперше виявлено особливості спектральних характеристик наноструктур, які пов'язані із зміною стрімкості високочастотного краю поглинання і величини смуги пропускання та характеризуються вікном прозорості за частотою $\nu \leq 2750 \text{ cm}^{-1}$ з максимумом пропускання $\nu \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ ($PbTe/(0001)$ слюди-мусковіт), спектрально-селективним характером послаблення випромінювання і різким відбиванням у ділянці $(1250-1000) \text{ cm}^{-1}$ ($PbTe$ – поліроване скло) та менше, ніж 1000 cm^{-1} для $PbTe/SiO_2(GeO_2, HfO_2)$.

Практичне значення отриманих результатів

1. Встановлено такі технологічні фактори вирощування плівок і наноструктур з метою одержання конденсату з наперед заданими властивостями: структурна досконалість, тип провідності, концентрація носіїв струму, оптичні характеристики.

2. Складено програму для комп'ютерних розрахунків профілів термодинамічних параметрів пари халькогенідів пльомбуму, побудовано просторові діаграми їх залежностей від технологічних факторів, які відкривають нові шляхи розв'язку проблем оптимізації процесів вирощування конденсату.

3. Отримано математичні моделі у вигляді поліномів другого порядку з незалежних факторів (температури випаровування (T_B), температури підкладок (T_P), температури стінок (T_C)), які визначають наперед задані електричні параметри (концентрація (n_H) рухливості (μ_H) носіїв, термоелектрична ефективність ($S^2\sigma$) плівок $PbTe$, $PbSe$, PbS .

Література

1. **Находкін М.Г.** Елементи функціональної електроніки / Находкін М.Г., Сизов Ф.Ф. – К.: УкрІНТІ, 2002. – 324 с.
2. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV} B^{VI}$ / Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. – М.: Наука, 1975. – 196 с.
3. **Pichanusakorn P.** Nanostructured thermoelectrics / P. Pichanusakorn, Bandaru P. // Materials Science and Engineering R. – 2010. – №67. – P. 19–63.
4. **Шпак А.П.** Парофазні методи отримання наноструктур / А.П. Шпак, Д.М. Фреїк, Ю.А. Куницький, І.І. Чав'як // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, №4. – С. 1089–1111.
5. **Rogacheva E.I.** Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films / E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Croninaab // Thin Solid Films. – 2003. – №423. – P. 115–118.
6. **Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме** / [Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А.]. – Л., 1975. – С. 161.
7. **Фреїк Д.М.** Особливості формування топології та оптичні властивості наноструктур IV-VI (Огляд) / Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, Г.Є. Малашкевич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010 – Т.11, 3 – С. 539–551.

8. **Freik D.M.** Technology of nanostructures of thermoelectric semiconductor compounds IV-VI / D.M. Freik, M.A. Lopjanko, B.S. Dzundza, R.I. Nykyruy // *Thermoelectricity*. – 2010. – №3. – P. 52–61.
9. **Фреїк Д.М.** Наноструктури на основі сполук IV–VI для термоелектричних перетворювачів енергії (Огляд) / Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.М. Чобанюк, Р.І. Никируй, Ю.В. Лисюк // *Сенсорна і мікросистемна техніка*. – 2011. – Т.2(8), №1. – С. 3–12.
10. **Harbachova A.N.** Surface microstructure and optical properties of PbTe films on semiconductor and dielectric substrates / A.N. Harbachova, G.E. Malashkevich, D.M. Freik, R.I. Nykyruy, G.P. Shevchenko // *Chemistry Metals and Alloys*. – 2010. – V.3. – №3/4. – P. 45–51.
11. **Никируй Р.І.** Газодинамічний потік пари сполук АІВVI та АІVВVI за умови розхідної і геометричної дії / Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 2 – С. 325–331.
12. **Фреїк Д.М.** Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, А.К. Школьнік, Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005 – Т.6, №1. – С. 28–33.
13. **Фреїк Д.М.** Параметри газодинамічного потоку пари халькогенідів свинцю у циліндричному каналі / Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'янка, М.Я. Гриджук // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2008. – Т.9, №2. – С. 261–269.
14. **Никируй Р.І.** Параметри газодинамічного потоку пари халькогенідів кадмію і свинцю за умови геометричної дії / Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 101–105.
15. **Никируй Р.И.** Физика и инженерия технологии наноструктур полупроводниковых материалов АІВVI и АІVВVI методом газодинамического потока пара / Р.И. Никируй // *Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи* – 2008. – Т. 2. – С. 81–86.
16. **Лоп'янка М.А.** Парофазне осадження тонких плівок телуриду свинцю. І. Планування та оптимізація технології / М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, А.І. Ткачук // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т.11, №4. – С. 876–884.
17. **Фреїк Д.М.** Технологічні аспекти вирощування нанокристалів телуриду свинцю методом осадження газодинамічного потоку пари / Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, М.Я. Гриджук // *Нові технології*. 2008. – №3. – С. 3–9.
18. **Фреїк Д.М.** Топологія поверхні і оптичні властивості наногранульованих плівок телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, Б.С. Дзундза, І.М. Ліщинський, Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 529–533.
19. **Пат. 79638 Україна**, МПК6 С 30В 11/02. Спосіб одержання нанокристалів напівпровідників / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, В.В. Борик, Р.І. Никируй (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200503893; заявл. 25.04.2005; опубл. 10.07.2007, Бюл. № 10.
20. **Пат. 39122 Україна**, МПК (2009) С 30В 11/00. Спосіб отримання наноструктурних напівпровідникових матеріалів / Д.М. Фреїк, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, Р.І. Никируй (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200809335; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 3.
21. **Пат. 39127 Україна**, МПК (2009) С 30В 11/02. Спосіб отримання нанокристалів A^{IV}B^{VI} на скляних підкладках / Д.М. Фреїк, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, Р.І. Никируй (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200809362; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 3.
22. **Пат. 46030 Україна**, МПК (2009) H 01F 41/00. Спосіб отримання квантово-розмірних структур телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський, Р.І. Никируй, І.І. Чав'як, В.В. Бачук (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200904831; заявл. 18.05.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23.
23. **Никируй Р.І.** Структура плівок PbTe, вирощених із газодинамічного потоку пари / Р.І. Никируй // *Конференція молодих науковців. Хімія і сучасні технології – Дніпропетровськ, 26-28 квітня*. – 2005. – С. 62.
24. **Фреїк Д.М.** Вплив структури на транспортні явища у тонких плівках халькогенідів свинцю / Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'янка // *II Міжнародна конференція “Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” (НАНСИС-2007)*. – Київ, 21-23 листопада 2007 р. – С. 110–111.
25. **Фреїк Д.М.** Механізми формування наноструктур телуридов свинцю і кадмію в методі газодинамічного потоку пара / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, Г.Є. Малашкевич // *3-я Міжнародна конференція по фізиці електронних матеріалів ФІЕМ'08 – Калуга, 1-4 жовтня 2008*. – С. 118–122.
26. **Никируй Р.І.** Механізм масопереносу газодинамічного потоку пари халькогенідів кадмію і свинцю та їх вплив на процеси росту плівок і фізичні властивості / Р.І. Никируй // *XII Міжнародна конференція Фізика і технологія тонких плівок і наносистем*. – Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009. – Т.2. – С. 77–79.

27. **Lopyanko M.A.** The nanostructures of combinations AlVbVI obtained presipitation of vapour gasedynamic flow / Lopyanko M.A., V.V. Bachuk, I.I. Chaviak, R.I. Nykyruy // NEET, 6-th International Conference: New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. – Poland, Zakopane, June 23-26 2009. – P. 29.
28. **Фреїк Д.М.** Топологічні типи і оптичні властивості наноструктур халькогенідів свинцю / Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'яно // 4-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-4) (з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів) “СЕМСТ-4” – Одеса, – 28 червня – 2 липня 2010. – С. 119.
29. **Никируй Р.І.** Оптичні властивості наноструктур телуриду свинцю / Никируй Р.І. // Тринадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська Політехніка” з проблем електроніки – Львів, 13-15 квітня 2010. – С. 46.
30. **Harbachova A.N.** Surface microstructure and optical properties of PbTe films on semiconductor and dielectric substrates / A.N. Harbachova, G.E. Malashkevich, D.M. Freik, R.I. Nykyruy, G.P. Shevchenko // XI Міжнародна конференція з кристалохімії інтерметалічних сполук. – Львів, 30 травня – 2 червня 2010. – С. 156.
31. **Юрчшин И.К.** Особенности термоэлектрических свойств наноструктур на основе соединений AlVbVI / И.К. Юрчшин, Л.Т. Харун, Р.И. Никируй, Б.С. Дзундза, И.В. Горичок // II Международная научная конференция Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина – Киев, 19-22 октября 2010. – С. 222.
32. **Горбачева А.Н.** Надмолекулярная структура и оптические свойства пленок PbTe на полупроводниковых и диэлектрических подложках с наночастицами серебра и золота / А.Н. Горбачева, Г.Є. Малашкевич, Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, Г.П. Шевченко // 9-я всероссийская конференция с элементами молодежной научной школы “Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение” – Россия, Саранск, 5–8 октября 2010. – С. 106.

Никируй Р.І. – викладач катедри соціально-економічних та природничих дисциплін Коломийського інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.