

Я.П. Салій , М.А. Рувінський , Л.І. Никируй

Особливості розподілу нанооб'єктів на поверхні парофазних конденсатів напівпровідників IV-VI

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, saliyyaroslav@gmail.com

Досліджено вплив технологічних факторів отримання: часу та температур випарника та підкладки на статистику об'єктів на поверхні плівок PbTe легованого Ві, осаджених з пари у вакуумі на підкладки з ситалу. Використано атомно-силову мікроскопію, методи обробки зображення та перевірки статистичних гіпотез. Проаналізовано вплив технологічних факторів на статистику розмірів поверхневих кристалітів та їх кореляцію між собою.

Ключові слова: статистичні розподіли, поверхневі об'єкти, фактор форми.

Стаття поступила до редакції 14.09.2016 ; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Властивості тонких плівок у значній мірі залежать від морфології поверхні і електронних процесів в об'ємі [1]. При витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений дірками, що перешкоджає отриманню стабільного матеріалу п-типу на основі чистого телуриду свинцю. Однак легування домішками донорами дозволяє отримати такий стабільний матеріал.

У роботі досліджено вплив технологічних факторів отримання на статистику об'єктів на поверхні плівок, осадженого на ситалі PbTe легованого Ві.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на ситалові підкладки із наперед синтезованого телуриду свинцю легованого вісмутом. Температура випарника під час осадження складала $T_B = 650 - 750$ °С, а температура підкладок $T_{II} = 150 - 250$ °С, що забезпечувало різну швидкість осадження та дозволило отримувати плівки з різною морфологією поверхні.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) 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 (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні за допомогою програми Gwyddion методом водорозділу визначені розміри окремих нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.

II. Морфологія поверхні

АСМ-зображення структур PbTe:Ві наведено на рис. 1. Видно, що одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. За допомогою програми Gwyddion методом водорозділу встановлено, що середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку для тонких плівок складають 5 - 10 нм, а у латеральному 30 - 40 нм (рис. 1, а) і є значно меншими ніж для товстих, які мають розміри 30 - 40 нм і 60 - 100 нм відповідно, а також об'єкти на поверхні тонких плівок характеризуються більш пологими вершинами.

Розглянемо відхилення експериментального розподілу розмірів об'єктів – діаметрів основи D і висот h об'єктів на поверхні плівки осадженої за різних температур випарника T_B підкладки T_{II} – від теоретичних нормального і логарифмічного нормального розподілів. Таке відхилення описують асиметрією і ексцесом. Чим ближчі коефіцієнти, що їх характеризують, до нуля, тим більше розподіл наближається до нормального.

Величина коефіцієнта асиметрії $A_S = \mu_3/\sigma^3$ дозволяє встановити симетричність розподілу

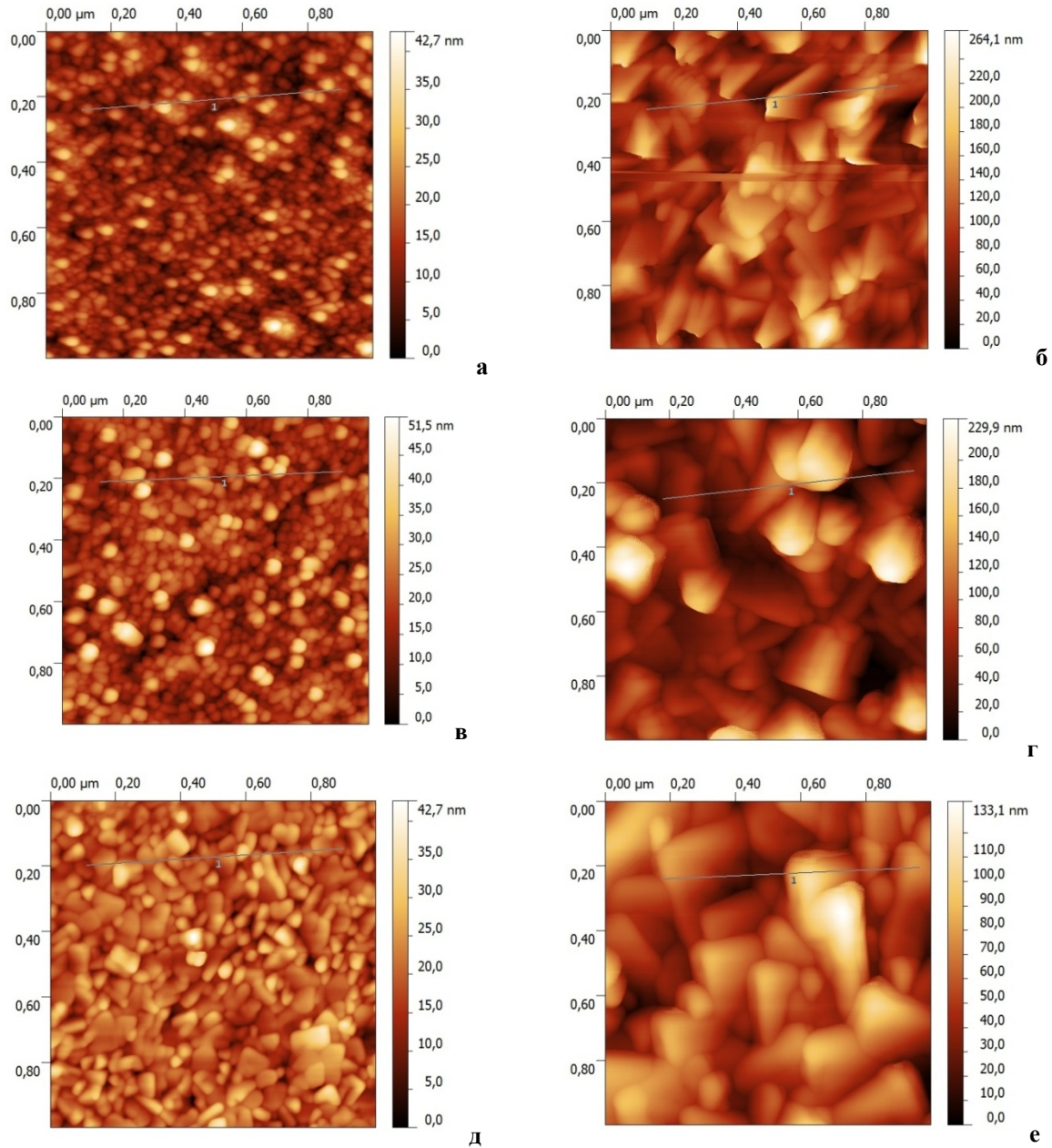


Fig. 1. AFM-images of the surface of PbTe:Bi films deposited on sital substrates for the following technology modes: T_s , K, τ , sec: 423, 15 (a); 423, 120 (b); 473, 15 (c); 473, 120 (d); 523, 15 (e); 523, 120 (f). The temperature of evaporate is $T_E = 973$ K.

Table 1

Coefficient of asymmetry A_S and excess E_S of distribution of diameter D and height h of objects on the surface of film deposited at different temperatures of evaporator T_E and temperatures of substrate T_s . The letter 'N' indicates 'normal' and 'L' indicates for 'logarithmic normal' distribution. The average characteristics are presented for the different deposition time

T_s , K	T_E , K	Type of distribution	$A_S(E_S)$ for D	$A_S(E_S)$ for h
200	750	L	$-0,6 \pm 0,1(0,6 \pm 0,2)$	$-0,8 \pm 0,2(1,1 \pm 0,5)$
150	700	L	$-0,5 \pm 0,2(0,2 \pm 0,4)$	$-1,2 \pm 0,3(2,0 \pm 0,4)$
175	700	L	$-0,5 \pm 0,3(0,5 \pm 0,4)$	$-1,0 \pm 0,3(2,5 \pm 0,5)$
200	700	L	$-0,5 \pm 0,2(0,6 \pm 0,4)$	$-1,2 \pm 0,2(2,3 \pm 0,6)$
225	700	N	$0,2 \pm 0,1(-0,4 \pm 0,1)$	$0,7 \pm 0,1(1,4 \pm 0,6)$
250	700	N	$0,5 \pm 0,2(-0,1 \pm 0,3)$	$0,4 \pm 0,2(0,1 \pm 0,4)$

випадкової величини з дисперсією σ^2 відносно математичного сподівання μ , де μ_3 – третій центральний момент, який характеризує асиметрію розподілу випадкової величини. Якщо $\mu_3 = 0$, то

випадкова величина симетрично розподілена відносно математичного сподівання.

Центральний момент четвертого порядку μ_4 використовують для визначення ексцесу, що

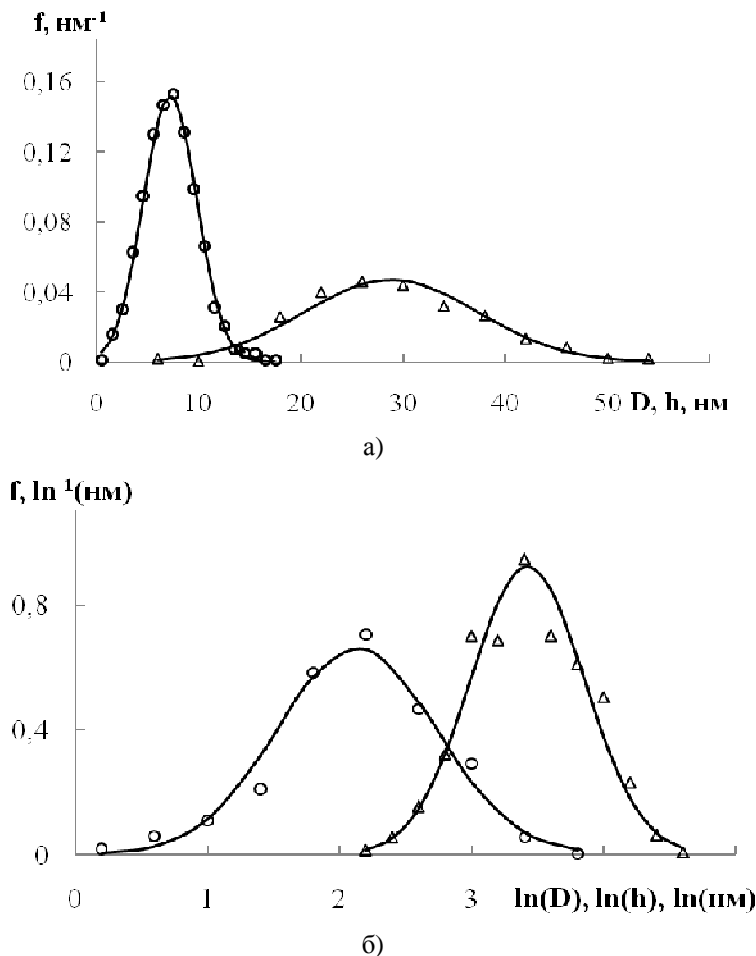


Fig. 2. The distribution of diameter (Δ) and heights (\circ) of objects on the surface of condensate obtained by next technology factors: a) $T_E = 973$ K, $T_S = 473$ K, $\tau = 7$ sec – normal distribution, b) $T_E = 973$ K, $T_S = 423$ K, $\tau = 15$ sec – logarithmic normal distribution.

характеризує гостроту вершини щільності ймовірності $f(x)$. Екссес відносно нормального закону розподілу обчислюється за формулою $E_S = \frac{m_4}{S^4} - 3$, для якого $E_S = 0$. Якщо

$E_S > 0$, то на графіку функція розподілу має вершину гострішу, ніж у нормального розподілу, якщо $E_S < 0$ – то більш полого.

Коефіцієнти асиметрії і екссесу експериментальних розподілів розраховано в Excel і наведено в табл. 1.

З табл. 1 видно, розподіли діаметрів мало відрізняються від зазначених у таблиці розподілів. Асиметрія розподілів висот так само відповідає вказанім у таблиці розподілам, однак екссеси для деяких розподілів є достатньо великими > 2 , що вказує на їх значу стрімкість в області максимуму.

Представимо, для прикладу, розподіли висот h і діаметрів D об'єктів для конкретних плівок, які найближчі до нормального ($T_B = 700$ °C, $T_{II} = 200$ °C, $\tau = 7$ c; 0,3(0,02) для діаметру і 0,3(0,3) для висоти) і логарифмічного нормального ($T_B = 700$, $T_{II} = 150$, $\tau = 15$ c; -0,07(-0,5) і -0,5(0,4)) розподілу (рис. 2).

Розглянемо, чи існують кореляції між висотою об'єкта і його радіусом основи $r = D/2$. На рис. 3 подано точки, які відповідають середнім висотам і

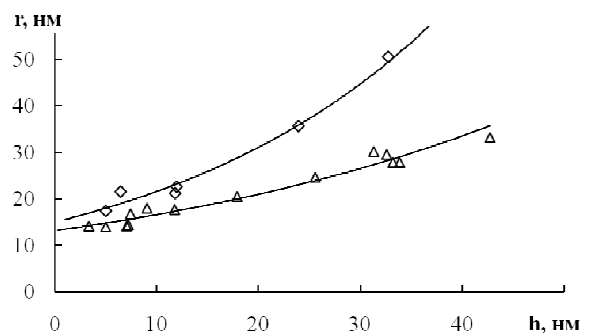


Fig. 3. Dependence of radius r due height h of the pyramid of medium sizes. Technology modes: $T_S = 498, 523$ K, $T_E = 973$ K and $T_S = 473$ K, $T_E = 923$ K with distribution N (\diamond), and $T_S = 448, 473$ K, $T_E = 973$ K and $T_S = 473$ K, $T_E = 1023$ K with distribution L (Δ).

радіусам по ансамблю об'єктів на поверхні конкретної плівки. Спостерігаємо при зменшенні середньої висоти об'єктів поріг для середнього радіуса основи об'єктів біля 10 нм, що відповідає радіусу вістря кремнієвого зонда. Зі збільшенням висоти виявлено асимптотичне наближення до прямої пропорційності.

Виходячи з викладеного, виконаємо апроксимацію експериментальних залежностей

гіперболою $r = r_0((h/h_0)^2 + 1)^{1/2}$, асимптоти, якої проходять через початок координат. Виявилось, що залежності розпалися на два класи – стрімкий і пологий. Кутові коефіцієнти асимптот стрімкої і пологої гіпербол r_0/h_0 складають $2^{1/2}$ і $1/2^{1/2}$ відповідно. Це розбиття по кореляції між радіусом і висотою на два класи співпало з розбиттям за типами розподілів на нормальний і логарифмічний нормальний.

Фактор форми залежить від орієнтації того ж самого за формою об'єкта на поверхні підкладки, на що вказують пряме і обернене відношення катетів – висоти і радіусу. Зі зміною технологічних факторів змінюється переважаюча орієнтація об'єктів на поверхні.

Зазначимо, що зв'язок розподілу з часом осадження, а отже з товщиною плівки відсутній.

III. Обговорення результатів

Аналогічна технологія описана в роботах [2-3] використовує метод випаровування і конденсації для отримання нанокристалічних частинок, осаджених на холодну поверхню циліндра, що обертається, випаровування і конденсація проводяться в атмосфері розрідженого інертного газу, зазвичай гелію (He); при однаковому тиску газу перехід від гелію до ксенону, тобто від менш щільного інертного газу до більш щільного, супроводжується зростанням розміру часток в кілька разів. Частинки поверхневого конденсату, як правило, мають обмеження. При однакових умовах випаровування і конденсації метали з більш високою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру. Осаджений конденсат спеціальним скребком знімається з поверхні циліндра і збирається в колектор. Після відкачування інертного газу в вакуумі проводиться попереднє (під тиском ~ 1 ГПа) і остаточне (під тиском до 10 ГПа) пресування нанокристалічного порошку. В результаті отримують циліндричні пластинки.

Отримані у такий спосіб компактні нанокристалічні матеріали в залежності від умов випаровування і конденсації складаються з частинок із середнім розміром d від 1-2 до 80-100 нм. Розподіл часток за розмірами є логарифмічно

нормальним і описується функцією

$$F(d) = \frac{1}{\sqrt{2p} \ln s_g} \cdot e^{-\frac{(\ln d - \ln d_g)^2}{2 \ln^2 s_g}}, \quad (1)$$

де d - діаметр частинки; d_g - середній геометричний діаметр; σ_g - дисперсія:

$$\ln s_g = \sqrt{\frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2}{\sum n_i}}, \quad (2)$$

Аналіз показує, що більшість розподілів наночастинок металів, отриманих методом випаровування та конденсації, описується формулою (1) з $\sigma_g = 1,4 \pm 0,2$ нм [4].

IV. Обґрунтування розподілу нанооб'єктів

$W(A_i) = e^{\Delta S/k}$, де k - стала Больцмана, а $\Delta S = S(A_i) - S(\langle A_i \rangle)$ - відхилення ентропії системи об'єктів з характеристикою A_i і середнім значенням $\langle A_i \rangle$. Нехай

$$A_i = \langle A_i \rangle + (A_i - \langle A_i \rangle) \text{ і } A_i - \langle A_i \rangle = \langle A_i \rangle.$$

Нехай характеристикою є розмір об'єкта r , тоді

$$A_i = r, \Delta S = S(r) - S(\langle r \rangle)$$

Розкладемо ентропію в ряд Тейлора

$$S(r) = S(\langle r \rangle) + S_r(\langle r \rangle)(r - \langle r \rangle) + \frac{1}{2} S_{rr}(\langle r \rangle)(r - \langle r \rangle)^2 + \dots$$

В області рівноваги $S_r(\langle r \rangle) = 0$, $S_{rr}(\langle r \rangle) < 0$, введемо

заміну $S_{rr}(\langle r \rangle) = -\alpha_1$, $\alpha_1 > 0$; $W(r) = C_1 e^{-\frac{1}{2}\alpha_1(r-\langle r \rangle)^2}$, де C_1 - стала нормування.

Нехай характеристикою є натуральний логарифм розміру об'єкта $\ln(r)$, тоді:

$$A_i = \ln(r), \langle A_i \rangle = \ln(\langle r \rangle) \text{ і}$$

$$A_i - \langle A_i \rangle = \ln(r) - \ln(\langle r \rangle) = \ln(r / \langle r \rangle)$$

$$\Delta S = S(\ln(r)) - S(\ln(\langle r \rangle))$$

Розкладемо ентропію в ряд Тейлора:

$$S(\ln(r)) = S(\ln(\langle r \rangle)) + S_{\ln(r)}(\ln(\langle r \rangle))(\ln(r) - \ln(\langle r \rangle)) + \frac{1}{2} S_{\ln(r)\ln(r)}(\ln(\langle r \rangle))(\ln(r) - \ln(\langle r \rangle))^2 + \dots$$

В області рівноваги $S_{\ln(r)}(\ln(\langle r \rangle)) = r_{\ln(r)}(\ln(\langle r \rangle)) S_r(\langle r \rangle) = 0$,

$S_{\ln(r)\ln(r)}(\ln(\langle r \rangle)) < 0$, введемо заміну

$$S_{\ln(r)\ln(r)}(\ln(\langle r \rangle)) = -\alpha_1 \alpha_2 > 0.$$

$W(r) = C_2 e^{-\frac{1}{2}\alpha_2(\ln(r) - \ln(\langle r \rangle))^2}$, де C_2 - стала нормування.

Висновки

Досліджено вплив температури підкладки, часу та швидкості осадження на статистику об'єктів на поверхні тонких плівок РbTe, легованих Ві, отриманих на підкладках з ситалу.

Виявлено два типи розподілів, нормальний і логарифмічно нормальний, для розмірів об'єктів на

поверхні плівок залежно від технологічних факторів: температури випаровування і осадження.

Представлено обґрунтування нормального і логарифмічно нормального розподілів для розмірів поверхневих об'єктів, виходячи з ентропії термодинамічно-рівноважного процесу вирощування тонких плівок.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф73-104

Салій Я.П. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Рувінський М.А. - професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] A.N. Shimko, G.E. Malashkevich, D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.G. Lytovchenko, Journal of applied spectroscopy 80 932 (2014).
- [2] Y.P. Saliy, D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, I.M. Freik, Journal of Nano- and Electronic Physics 5 03038 (2013).
- [3] Y.P. Saliy, B.S. Dzundza, I.S. Bylina, O.B. Kostyuk, Journal of Nano- and Electronic Physics 8 02045 (2016).
- [4] R. W. Siegel, H Hahn, in Current Trends in Physics of Materials, ed. M. Yussouff (Singapore: WorldSci. Publ. Co, 1987).
- [5] H. Gleiter, Progr. Mater. Sci. 33 233 (1989).
- [6] A.I. Gusev, Uspehi Phys. Nauk 168 55 (1998).
- [7] L.D. Landau, E.M. Lifshits, Statistical Physics. Part 1 (Nauka, Moscow, 1976).

Y.P. Saliy, M.A. Ruvinskiy, L.I. Nykyruy

The Features of Nano-objects Distribution on IV-VI Vapor-Phase Condensate Surface

The influence of technological factors for obtaining such as both time and temperature of evaporator and temperature of substrate on statistics of the objects on the surface of PbTe films doped by Bi and deposited from the vapor on ceramics substrate in vacuum has been investigated. The atomic force microscopy and the image processing techniques and testing of statistical hypotheses were used. The influence of technological factors on statistics of the surface crystallite size and their correlation to each other was analyzed.

Keywords: Statistical distributions; surface features; form factor.