

Решетки поверхностных нанокластеров SnTe на ситалле

Я.П. Салий, Н.И. Бушков, И.С. Былина

*Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаника
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, 76018, Украина
E-mail: bushkovnazar@gmail.com*

Статья поступила в редакцию 3 октября 2016 г., после переработки 19 ноября 2016 г.,
опубликована онлайн 25 июля 2017 г.

Представлены результаты исследования атомно-силовой микроскопии изображений кристаллического SnTe, конденсированного на подложки ситалла. Впервые для анализа полученных результатов последовательно использованы двумерные прямое и обратное по интенсивным частотам преобразования Фурье. Установлена скрытая периодичность в расположении объектов на поверхности пленки, которая подтверждается двумерной автокорреляционной функцией изображения. К распределению азимутального угла вектора нормали к поверхности применено одномерное преобразование Фурье. Установлено, что поверхность конденсата имеет неизменный набор элементов симметрии, хотя размеры поверхностных объектов монотонно зависят от времени осаждения. Выполнена аппроксимация распределения полярного угла вектора нормали единственной одномодальной функцией, форма которой не зависит от времени осаждения.

Подано результати дослідження атомно-силової мікроскопії зображень кристалічного SnTe, конденсованого на підкладки із ситалу. Вперше до аналізу одержаних результатів послідовно використано двовимірні пряме та обернене за інтенсивними частотами перетворення Фур'є. Виявлено приховану періодичність у розташуванні об'єктів на поверхні плівки, яку підтверджено двовимірною автокореляційною функцією зображення. До розподілу азимутального кута вектора нормалі до поверхні застосовано одновимірне перетворення Фур'є. Встановлено, що поверхня конденсату має незмінний набір елементів симетрії, хоча розміри поверхневих об'єктів монотонно залежать від часу осадження. Виконано апроксимацію розподілу полярного кута вектора нормалі єдиною одномодальною функцією, форма якої не залежить від часу осадження.

PACS: **61.05.–a** Методы определения структуры.

Ключевые слова: SnTe, АСМ изображения, преобразование Фурье, автокорреляционная функция, скрытая периодичность.

1. Введение

Узкощелевые полупроводники группы IV–VI являются материалами, уникальными по своим физическим свойствам, они занимают важное место в устройствах оптики и термоэлектричества [1]. Данные полупроводники зарекомендовали себя как наноструктуры с квантовыми точками, и представляют интерес для использования в фотоэлектрических преобразователях, термогенераторах, светодиодных и лазерных структурах инфракрасного излучения. Более того, при определенных условиях полупроводники данного класса могут проявлять свойства топологического изолятора. В частности, SnTe является базовым для термоэлектрических преобразователей, функционирующих в интервале температур 500–850 К [2]. Часто периодические поверхностные структуры формируют методами литографии, используя

селективное травление [3–5], контроль геометрических параметров объектов конденсата осуществляют с помощью цифровой обработки изображений атомно-силовой микроскопии (АСМ). На данный момент SnTe перспективен как топологический изолятор [7–10], который может использоваться в микроэлектронике и квантовых компьютерах в качестве носителя информации.

Актуальным является вопрос о возможности формирования периодических структур на поверхности конденсата при осаждении пара в открытом вакууме. Часто кажется, что объекты (зерна, кластеры) на поверхности расположены хаотично, однако преобразование Фурье позволяет выявить скрытую пространственную периодичность, которую можно проявить последующей физико-химической обработкой. Автокорреляционная функция изображения также помогает находить повто-

ряющиеся участки или определять несущую периодичность изображения, скрытую из-за наложений шума и изображений другой периодичности.

2. Методика эксперимента

Пленки SnTe выращивали из пара в открытом вакууме на подложках из ситалла при температуре 200 °C со скоростью 6 нм/с при температуре испарителя 600 °C. Высота объектов на поверхности конденсата составляла ~ 30 нм, а их поперечный радиус ~ 80 нм.

Для исследования морфологии поверхности применяли АСМ Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments USA) в режиме периодического контакта. Измерения проводили в центральной части образцов с использованием серийных кремниевых зондов NSG-11 с номинальным радиусом закругления острия до 10 нм.

Двумерные преобразования Фурье и автокорреляционная функция позволяют установить симметрию и периодичность поверхностных структур исходного изображения. Спектр Фурье идеально подходит для обнаружения в изображении периодических или квазипериодических двумерных структур. Наличие текстуры легко обнаруживается на спектре в виде составляющих высокой интенсивности.

Коэффициенты Фурье $S(k,l)$, образующих двумерный частотный спектр изображения $s(n, m)$, определяют по формуле прямого преобразования Фурье:

$$S(k, l) = \sum \sum s(n, m) e^{-j2\pi \left(\frac{kn+lm}{N} \right)}$$

где N — число точек изображения.

Двумерную автокорреляционную функцию $C(k,l)$ рассчитывали по формуле

$$C(k, l) = \left(\sum \sum s(n, m) s(k+n, l+m) \right)^{1/2} / N$$

Программирование выполняли в среде Excel.

3. Результаты исследования

Тестирование программ осуществляли на искусственно созданных изображениях. На рис. 1 представлены расположенные на поверхности объекты, образующие квадратную (рис. 1(а)) и гексагональную (рис. 1(б)) решетки, а также объекты, расположенные на поверхности равномерно (рис. 1(в)). Рядом с изображениями поверхностей на рис. 1 приведены соответствующие им изображения модуля двумерного преобразования Фурье $|S|$.

Периодическим структурам соответствуют характерные Фурье образы (рис. 1.(а) и (б)). Отметим, что обратное преобразование Фурье приводит к исходному изображению, это указывает на правильность работы оригинальной программы. Изображение модуля двумерного преобразования Фурье квадратной или гексагональной решеток содержит ось 4 или 6 порядка соответственно. Через центр изображения Фурье-образов равномерно расположенных на плоскости объектов проходит ось 1 порядка.

Обратное преобразование Фурье видоизмененного образа, у которого оставлены наиболее значимые несущие компоненты, выделяет скрытую структуру поверхности в исходном изображении. А именно, компоненты,

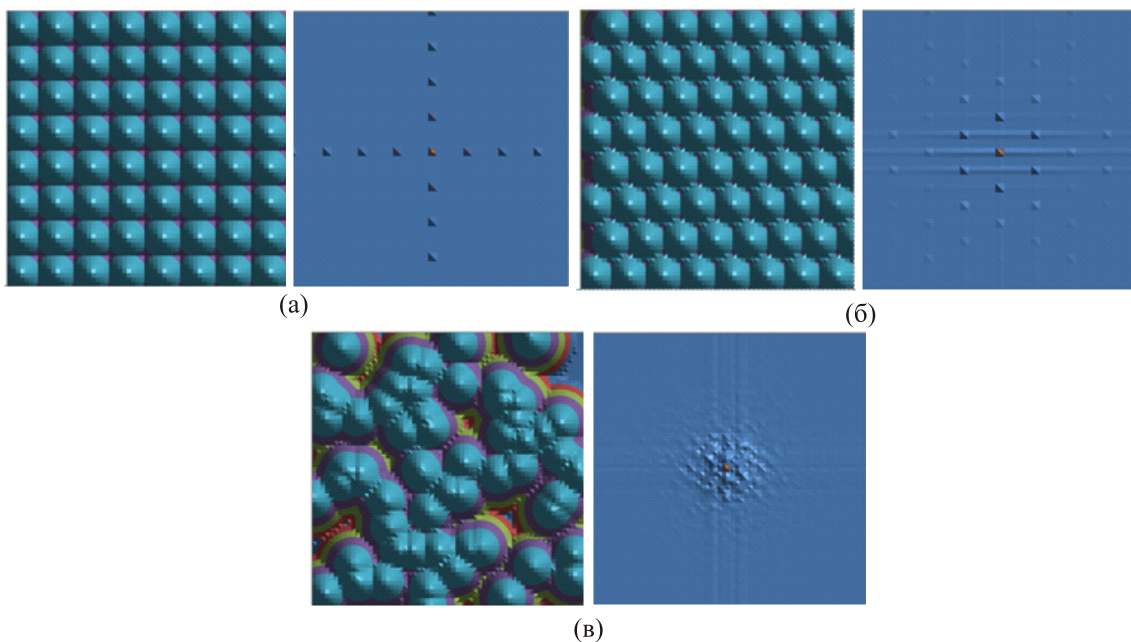


Рис. 1. Прообразы и фурье-образы модельных структур куполообразных объектов одинаковой высоты, расположенных на плоскости в узлах квадратной (а) и гексагональной (б) решеток, а также в узлах равномерно разбросанных по поверхности (в).

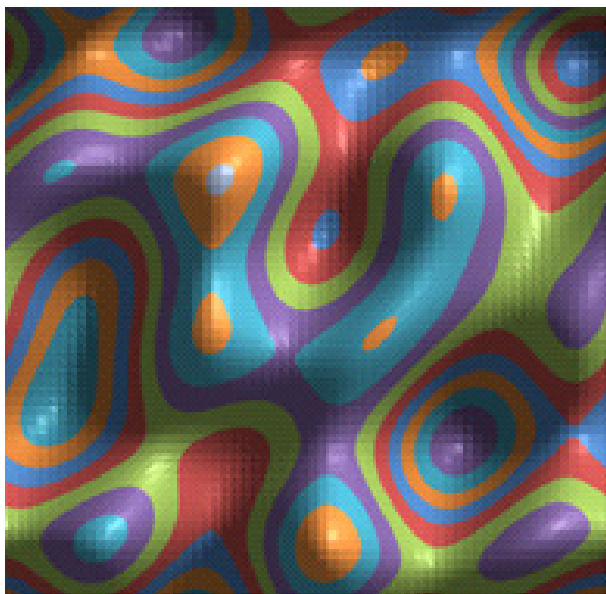


Рис. 2. Восстановленное фурье-фильтром изображение равновероятно расположенных на плоскости объектов, изображенных на рис. 1 (в).

не превышающие, например, 0,7 модуля максимальной амплитуды, исключая постоянную компоненту, приравняем нулю, и затем выполняем обратное преобразование Фурье. Такой фильтр для квадратной и гексагональной решеток идентичных куполообразных объектов практически не изменил исходные изображения. Однако для равновероятно расположенных объектов (рис. 1 (в)), для которых периодическая структура изначально отсутствовала, периодичность также не наблюдали ни на фурье-изображении, ни на восстановленном фильтром фурье-изображении (рис. 2).

Готовую программу применим к реальным АСМ изображениям. На рис. 3(а) приведено типичное АСМ изображение поверхности конденсата SnTe, выращенного на ситалле, его двумерный фурье-образ (рис. 3(б))

и изображение, восстановленное по несущим компонентам исходного изображения (рис. 3(в)). На рис. 3(б) видно, что основные компоненты фурье-образа указывают на почти гексагональное расположение объектов на поверхности, а на восстановленном изображении (рис. 3(в)) наблюдаем периодическую текстуру, образованную практически идентичными объектами.

С целью визуализации вклада основных компонент преобразования воспользуемся обратным преобразованием Фурье, оставляя только эти несущие компоненты. На рис. 4, который представляет изображения после фурье-фильтра, видны тригональные и тетрагональные пирамиды, расположенные вдоль рядов, пересечения которых образуют решетку, подобную гексагональной. Заметно, что ряды на восстановленных изображениях для пяти образцов (рис. 3,4) по-разному ориентированы относительно краев изображения, а расстояния между рядами в целом растут со временем осаждения.

Для усиления утверждения о периодичности расположения объектов на поверхности пленки и гексагональной симметрии решетки применим к изображению двумерную автокорреляционную функцию (рис. 5). Видим наличие периодических рядов объектов. Заметим, что хотя ряды по-разному ориентированы, расстояние между ними примерно одинаковое для приведенных времен осаждения. На пленке для времени осаждения 120 с наблюдаем гексагональную решетку, образованную объектами.

Представим некоторые статистики, связанные с локальными характеристиками изображения, которые легко вычисляются из трех координат точек поверхности конденсата, предоставленных АСМ. Достаточную информацию о форме поверхностных объектов можно получить, если оперировать с вектором нормали к элементам поверхности. Полярная ось перпендикулярна поверхности сканирования.

На рис. 6 приведены типичные распределения значений полярного угла $N(\rho)$ вектора нормали к поверх-

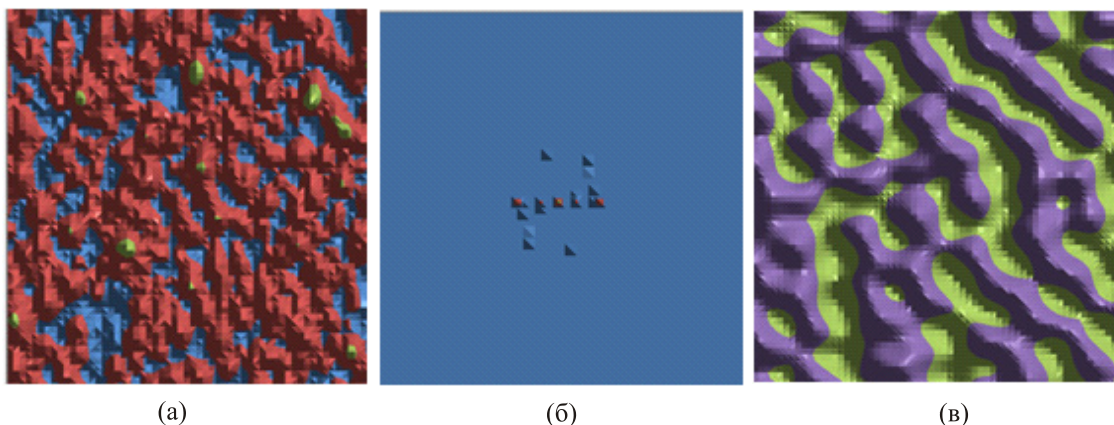


Рис. 3. Реальные АСМ изображения поверхности 1 мкм^2 конденсата SnTe, выращенного на ситалле, время осаждения 5 с (а); фурье-образ этого изображения, представлены наиболее значимые компоненты (б); изображение после фурье-фильтра (в).

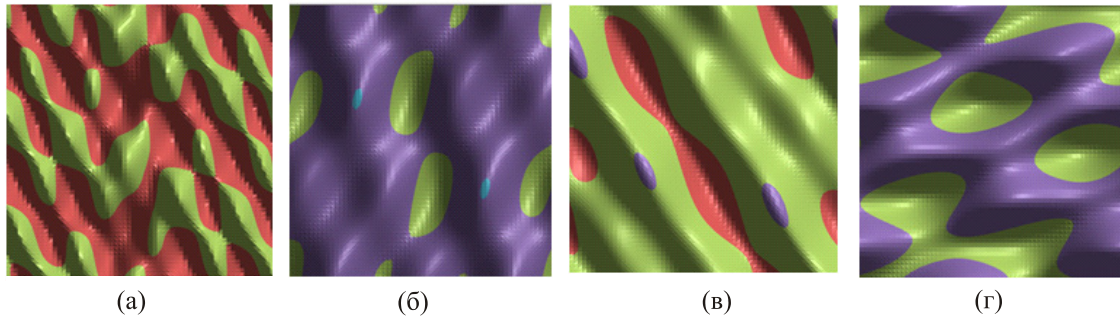


Рис. 4. Изображение поверхности пленок SnTe после амплитудного фильтра Фурье. Время осаждения в секундах: 15 (а), 60 (б), 90 (в), 120 (г).

ности пленок. Распределения аппроксимировали удобной для анализа плавной одномодальной функцией вида

$$N(\rho) = N_{\max} \left(\frac{\rho}{\rho_{\max}} \right)^\alpha \exp \left\{ \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_{\max}} \right)^\beta \right] \right\}$$

В табл. 1 приведены рассчитанные методом наименьших квадратов коэффициенты аппроксимации и их среднеквадратичные погрешности. Коэффициенты N_{\max} и ρ_{\max} указывают на положение максимума распределения, а α и β — на его стремительность роста и падения соответственно.

4. Обсуждение результатов

С увеличением времени осаждения коэффициенты аппроксимации распределения полярного угла монотонно изменяются (табл. 1). Средние значения коэффициентов α и β для всех времен осаждения одинаковы и равны 1,5. Число 1,5 попадает в среднее отклонение величины $(\alpha\beta)^{1/2}$ для каждого образца.

Чтобы выявить периодичность распределения азимутального угла вектора нормали к поверхности пленки, применим к распределению одномерное преобразование Фурье [6]. Номер гармоники соответствует порядку оси симметрии объектов, а амплитуда гармо-

ники вкладу этой оси в симметрию поверхности образца. Зафиксировано преобладание осей порядка 2 и 3. Автокорреляционная функция распределения азимутального угла вектора нормали к поверхности пленки также указывает на доминирование оси порядка 2, что согласуется с преобразованием Фурье.

Отношение высоты к латеральному диаметру объектов составляет 0,1–0,4. Это значение согласуется с наиболее вероятным значением полярного угла $\rho_{\max} \approx 7$ вектора нормали к поверхности объектов (табл. 1). Отметим, что полярный угол достигает 30° .

Очевидно, что объекты формируют решетку на поверхности конденсата или под влиянием структуры подложки, или собственной самоорганизации. Подложка из ситалла в силу собственной поликристалличности не может задавать ориентацию параллельных рядов объектов конденсата. Следовательно, гексагональная

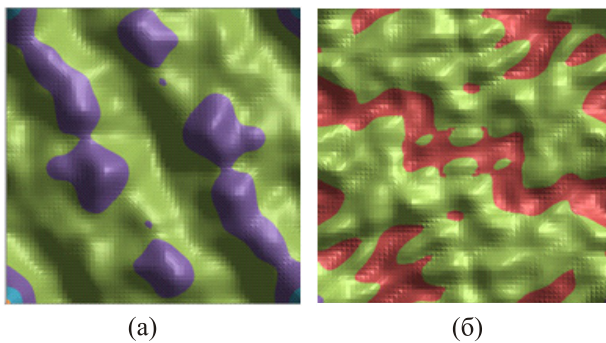


Рис. 5. Двумерные автокорреляционные функции изображений поверхностей пленок SnTe на ситалле, время осаждения в секундах: 90 (а), 120 (б).

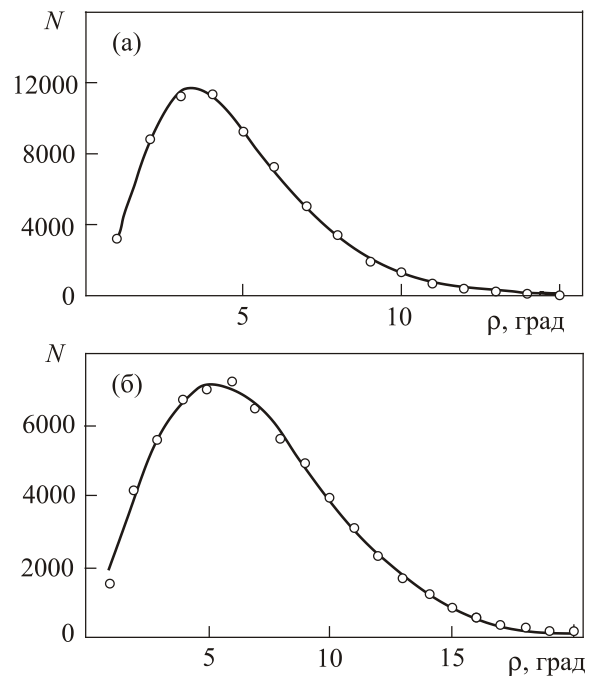


Рис. 6. Распределение $N(\rho)$ значений полярного угла ρ вектора нормали к поверхности пленок SnTe на ситалле, время осаждения в секундах: 5 (а), 60 (б).

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации распределения полярного угла

Время осаждения, с	$N_{\max, 100}$	α	ρ_{\max} , град	β
5	116 ± 1	$2,3 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
60	72 ± 1	$1,3 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
90	30 ± 1	$1,0 \pm 0,1$	$13,6 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$
120	63 ± 1	$1,6 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$

решетка расположения пирамидальных объектов на поверхности подложки из ситалла при конденсации кристаллического SnTe связана с его пространственной группой решетки $Fm\bar{3}m$ и структурой типа NaCl [11].

При изменении времени осаждения тип решетки не меняется, а ее период увеличивается. Явно выраженная симметрия объектов обусловлена преобладанием медленных процессов миграции над быстрой адсорбцией.

5. Выводы

Разработан комплекс программ, использующих дискретные преобразование Фурье и автокорреляционную функцию, для определения по АСМ изображению симметрии и периодичности расположения объектов на поверхности конденсата.

Установлено, что на поверхности конденсата кристаллиты SnTe, осажденного на ситалловых подложках, формируют периодические структуры. Расстояние между параллельными рядами растет со временем осаждения. Симметрия поверхностной структуры близка к гексагональной.

Предлагаем использовать физико-химическую обработку парофазного конденсата с целью удаления мелкодисперсной составляющей рельефа поверхности для получения периодических структур идентичных объектов.

1. *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, Vol. 18 of the Book Series: *Optoelectronic Properties of Semiconductor and Superlattices*, D. Khokhlov (ed.), Taylor & Francis Books, Inc. (2003).
2. В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.И. Запужляк, *Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов*, Плай, Ивано-Франковск (2000).
3. S.A. Kostyukovich, A.N. Morozovska, V.I. Minko, P.E. Shepeliavyyi, A.A. Kudryavtsev, V.M. Rubish, V.V. Rubish, I.V. Tverdokhleba, A.S. Kostyukovich, and S.V. Dyrda,

Semicond. Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics **7**, 472 (2004).

4. В.В. Петров, А.А. Крючин, *Неорганическая фотолитография*, ИМФ НАНУ, Киев (2007).
5. Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, *Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение*, Академперіодика, Киев (2007).
6. Я.П. Салий, И.И. Чавяк, И.С. Былина, Д.М. Фрейк. *Ж. нано-электрон. физ.* **6**, 04020 (2014).
7. Z. Li, S. Shao, N. Li, K. McCall, J. Wang, and S.X. Zhang, *Nano Lett.* **13**, 5443 (2013).
8. J. Shen, Y. Jung, A.S. Disa, Fred J. Walker, Charles H. Ahn, and J.J. Cha, *Nano Lett.* **14**, 4183 (2014).
9. C.H. Yan, H. Guo, J. Wen, Zhi-Dong Zhang, Li-Li Wang, Ke He, Xu-Cun Ma, Shuai-Hua Ji, Xi Chen, and Qi-Kun Xue, *Surf. Sci.* **621**, 104 (2014).
10. M. Saghier, M.R. Lees, S.J. York, and G. Balakrishnan, *Cryst. Growth Des.* **14**, 2009 (2014).
11. А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.И. Иванов, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин, *ФТТ* **55**, вып. 1 (2013).

Grating of surface objects SnTe on the sital

Ya.P. Saliy, N.I. Bushkov, and I.S. Bylina

Results of the study of AFM images of crystalline SnTe, condensed on the glass-ceramic substrate, are presented. We used a two-dimensional Fourier transform sequentially forward and backward on the most intense frequencies for the analysis of the results. The hidden periodicity in the arrangement of objects on the surface of films is established, which is confirmed by a two-dimensional autocorrelation function of the image. A one-dimensional Fourier transform is applied to the distribution of the azimuth angle of the vector normal to the surface. It is found that the surface has a constant set of symmetry elements, even though the sizes of the surface objects are monotonically dependent on the deposition time. Approximation of the polar angle vector distribution was performed using a normal single one-modal function whose form is independent on the deposition time.

PACS: **61.05-a** Techniques for structure determination

Keywords: SnTe, ASM-images, Fourier transform, autocorrelation function, hidden periodicity.