

УДК 533.924

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ВБЛИЗИ ПОРОГА РАСПЫЛЕНИЯ

© 2020 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, И. И. Амиров^{b, **}, В. В. Наумов^b, К. Е. Гусева^a

^aЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, 150003 Россия

^bЯрославский филиал Физико-технологического института РАН,
Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: zimin@uniyar.ac.ru

**e-mail: ildamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 04.02.2020 г.

Принята к публикации 06.02.2020 г.

Изучены процессы плазменного распыления эпитаксиальных пленок селенида свинца—олова вблизи порога распыления. Пленки $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03, 0.07$) толщиной 0.5–2 мкм выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $CaF_2/Si(111)$. Обработка осуществлялась в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы ВЧ-индукционного разряда низкого давления при энергии ионов 20–25 эВ при характерных временах процесса 60–360 с. В результате плазменной обработки в течение длительного времени на поверхности наблюдалось образование полых металлических частиц нано- и субмикронных размеров. С помощью методов растровой электронной микроскопии показано, что латеральные размеры полученных структур, их форма и поверхностная плотность варьируются в широких интервалах и существенным образом зависят от времени плазменного распыления. Проведено сравнение особенностей плазменного распыления для исследуемых пленок и пленок бинарного соединения селенида свинца.

Ключевые слова: халькогениды свинца, молекулярно-лучевая эпитаксия, пленки, высокочастотная индукционная аргоновая плазма, плазменная обработка поверхности, пороговая энергия распыления.

DOI: 10.31857/S1028096020090216

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес к бинарным и тройным соединениям на основе халькогенидов свинца связан с их уникальными возможностями перехода к квантово-размерным эффектам при относительно больших размерах структур (20–50 нм) [1]. Наноструктурированные системы на основе халькогенидов свинца являются основной частью современных инновационных приборов и устройств электроники, альтернативной энергетики, систем оптоэлектроники и наноэлектроники [2]. В связи с этим актуальной становится проблема воспроизводимого и контролируемого формирования наноструктурированных поверхностей на основе полупроводниковых халькогенидных материалов. Применение плазменной обработки является одним из эффективных приемов модификации поверхности тонких пленок и объемных материалов [3]. В обзоре [4] показано, что сухой метод плазменного распыления позволяет целенаправленно управлять процессами роста наноструктур, контролировать их

размеры и форму при вариации режимов плазменного травления, в частности, путем изменения энергии бомбардирующих ионов. Исследования предыдущих лет, посвященные ионной бомбардировке поверхности халькогенидов свинца, основывались на использовании ионов в диапазоне энергий 200 эВ–100 МэВ [5–10 и др.], при этом недостаточно изученными остались механизмы модификации поверхности тонких полупроводниковых пленок при плазменной обработке в области малых энергий вблизи порога распыления. В работах [11–13] было установлено, что распыление поверхности многокомпонентных мишеней ионами малых энергий приводит к специфическим эффектам наноструктурирования обрабатываемых поверхностей, связанных с различным поведением химических элементов, входящих в состав сложных мишеней, при ионной бомбардировке. Так, в работе [13] при плазменной обработке эпитаксиальных пленок селенида свинца ионами аргона с энергией 25 эВ в течение 120–240 с описан необычный эффект формирования на поверхности пленок ансамблей полых

ограниченных свинцовых нано- и субмикронных частиц.

Целью настоящей работы является продолжение исследований в данном направлении с применением более сложного материала — пленок тройного твердого раствора селенида свинца-олова — в расширенном интервале длительности плазменной обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы эпитаксиальные пленки тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с мольной долей $x = 0.03$ и $x = 0.07$. Пленки селенида свинца-олова были выращены авторами работы [14] при помощи метода молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристаллических кремниевых подложках Si (111) с промежуточным буферным слоем из CaF_2 . Толщина пленок селенида свинца-олова составляла 0.5–2 мкм, а буферного слоя фторида кальция — 2–4 нм.

Плазменная обработка исследуемых образцов осуществлялась в реакторе высокоплотной аргонной Ar^+ плазмы высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Подробное описание устройства и принципа работы установки представлено в работе [4]. Использование в эксперименте плазмы инертного газа обеспечивало физическое распыление поверхности образцов, исключая химическое травление. Основные параметры обработки были следующими: ВЧ-мощность индуктора 800 Вт, рабочее давление 0.08 Па, расход ионов $Ar^+ \sim 10 \text{ см}^3/\text{мин}$ (при нормальных условиях), предельный остаточный вакуум составлял 3×10^{-4} Па. Ионно-плазменное распыление осуществлялось при нулевой мощности смещения на электроде-подложкодержателе, что позволяло достичь минимальных значений энергий ионов аргона (20–25 эВ). Данные значения превышали рассчитанные по разным теоретическим моделям пороговые энергии распыления обрабатываемого материала (8–10 эВ) [15 и др.]. Длительность плазменной обработки варьировалась в пределах от 60 до 360 с.

Исследования морфологии поверхности распыляемых пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss). Определение химического состава локальных областей осуществлялось при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на приставке INCA Energy (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03$, $x = 0.07$) до проведения плазменного распыления (рис. 1а) имела однородный харак-

терный рельеф с треугольными ямками выхода дислокаций, природа которого описана в работе [16]. Пленки имели ориентацию [111] вдоль оси роста. Латеральные размеры ямок не превышали 100 нм. Важно отметить, что результаты плазменного травления пленок с $x = 0.03$ и $x = 0.07$ не выявили существенных количественных различий при описании происходящих процессов для двух исследуемых составов, поэтому приводимые ниже численные данные являются общими для всех исследуемых образцов.

Плазменная обработка при энергии ионов 20–25 эВ приводила к слабому распылению эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03–0.07$), а также изменению морфологии их поверхности. На рис. 1б представлено РЭМ-изображение морфологии поверхности образца после плазменной обработки при минимальном времени 60 с, где отчетливо видно, что на поверхности пленки образовался ансамбль однородных квазисферических наночастиц, диаметр которых не превышал 40 нм. Плотность наноструктур составляла $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении времени процесса до 120 с (рис. 2а) на фоне ансамбля мелких наночастиц происходило формирование более крупных образований с латеральными размерами до 150 нм. Поверхностная плотность частиц всех размеров уменьшилась до $3.7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При увеличении времени обработки до 180 с (рис. 2б) большие структуры продолжали расти, достигали 350 нм, а их поверхностная плотность уменьшалась до значения $2.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Данная тенденция продолжалась и при последующих процессах распыления образца при характерных временах обработки 240 и 360 с. Морфология поверхности исследуемых пленок при данных временах травления представлена на рис. 3, где видно, что крупные образования продолжают увеличиваться, достигая размеров 1–2 мкм, в то время как их поверхностная плотность снижается. Для максимального времени травления 360 с плотность частиц составила $1.3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Анализ изображений, представленных на рис. 2, 3, показывает, что формируемые большие структуры демонстрируют полую структуру, причем увеличение длительности процесса плазменного травления способствует более явному проявлению пустот (полостей) в объеме субмикронных частиц. На рис. 4 представлено РЭМ-изображение типичных полых структур после распыления в течение 360 с. Толщина внешних стенок структур составляет 45–50 нм.

При плазменной обработке поверхности при энергии ионов вблизи порога распыления происходит как травление материала, так и рост новых образований. Причем процесс роста выше, чем

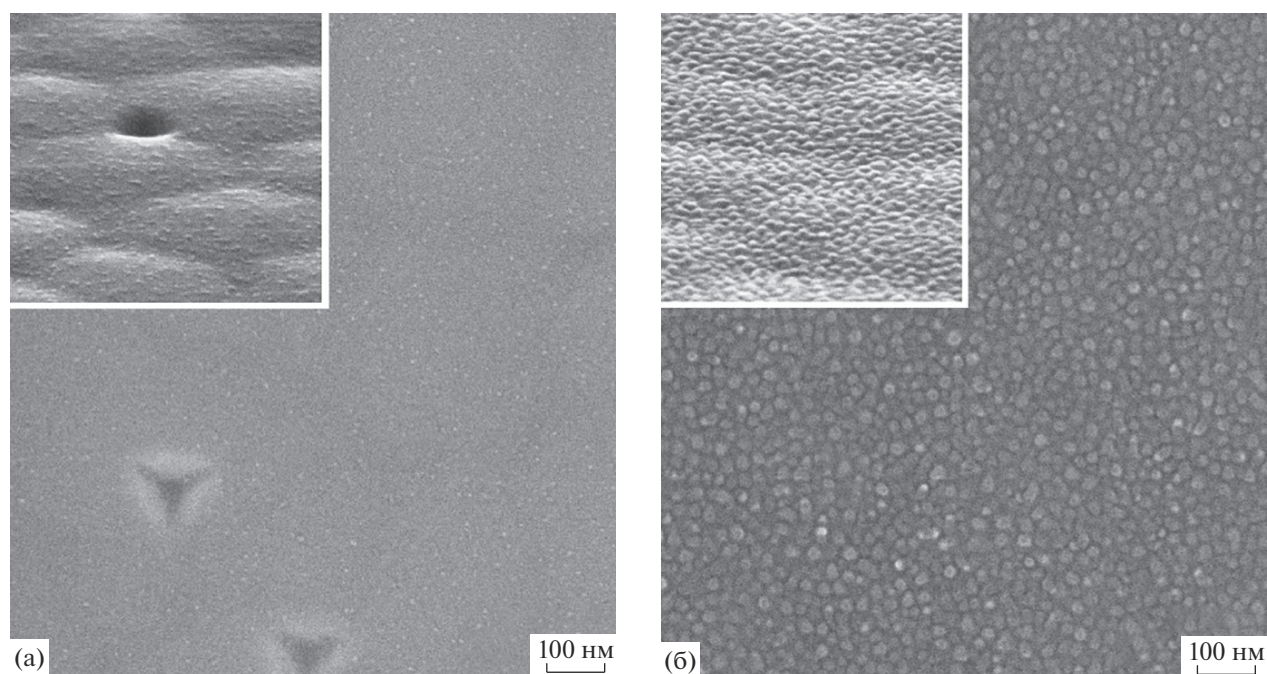


Рис. 1. Морфология поверхности пленки селенида свинца—олова ($x = 0.03$) в исходном состоянии (а) и после плазменной обработки в течение 60 с (б). На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки 70° .

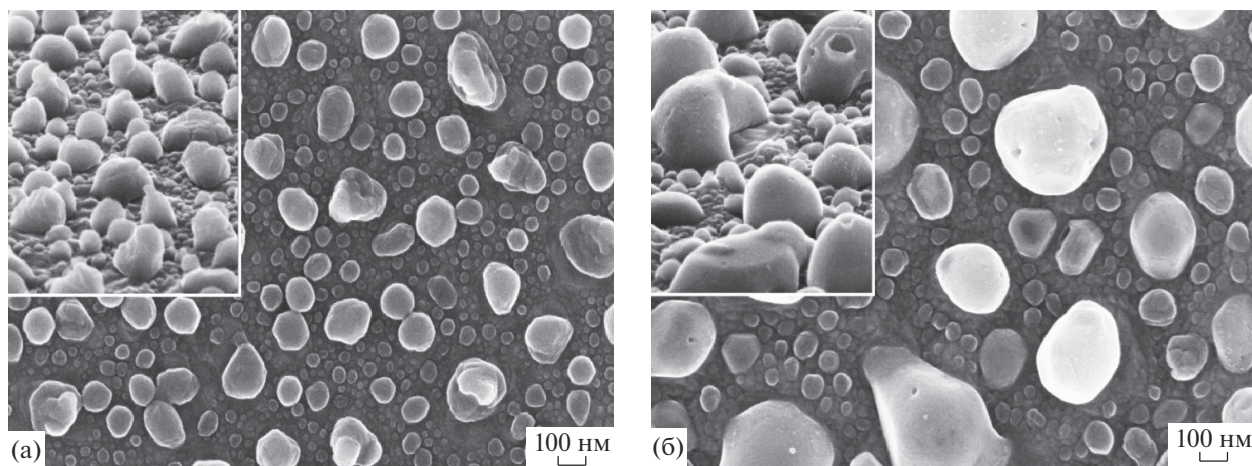


Рис. 2. Динамика изменения морфологии поверхности пленок селенида свинца—олова ($x = 0.03$) при плазменной обработке в течение 120 с (а), 180 с (б). На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки 70° .

процесс травления. На рис. 5 показан вид поверхности на границе, не обработанной и обработанной частей поверхности пленки селенида свинца—олова ($x = 0.03$) после плазменной обработки в течение 180 с через маску. Из рисунка видно, что образующиеся крупные частицы существенно возвышаются над исходной поверхностью.

Для определения химического состава сформированных в результате эксперимента субмикронных частиц был проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ локальных

областей. Особенности выполнения анализа описаны в работе [13]. На рис. 6 показаны места локального анализа химического состава на сколе образца с исходной пленкой и полый структуры. Время обработки составляло 240 с. Сравнение состава пленки и локального образования на поверхности показало, что в пленке, оставшейся после распыления, соотношение Pb/Se составляло 0.9, а в объеме субмикронных структур фиксировались только свинец (85.9 ат. %) и кислород (14.1 ат. %). Важно: селен в объеме субмикронных

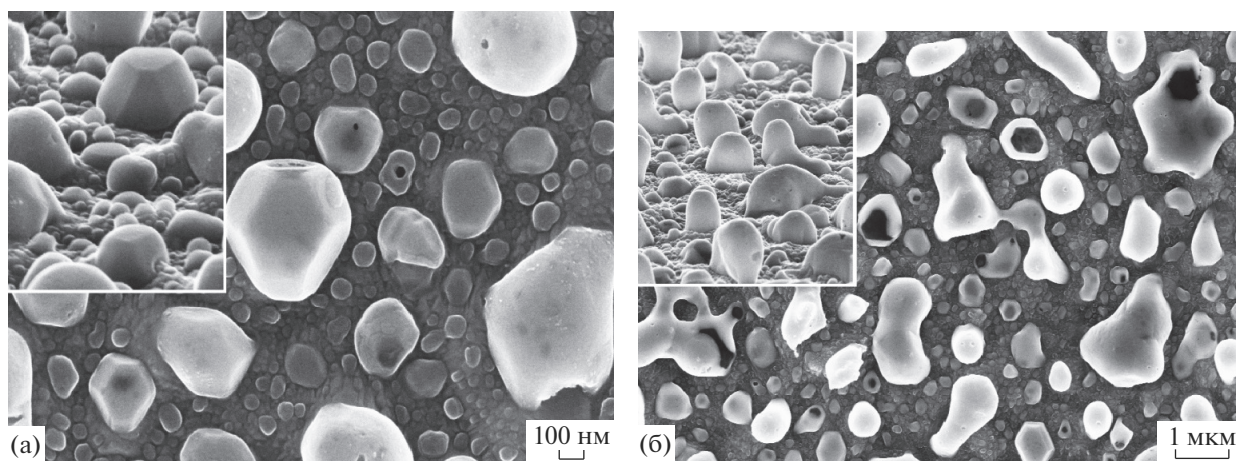


Рис. 3. Изменение морфологии поверхности пленок селенида свинца—олова ($x = 0.03$) при плазменной обработке в течение 240 с (а) и 360 с (б). На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки 70° .

структур не обнаружен. Поэтому можно заключить, что полученные субмикронные образования являются в основном металлическими (Pb) полыми частицами с небольшим содержанием кислорода. Физическая модель появления таких полых металлических частиц была рассмотрена нами в [13].

Сопоставим результаты плазменного распыления для исследуемых в данной работе пленок селенида свинца—олова и для описанных в [13] пленок PbSe. Первое отличие заключается в меньших скоростях распыления для бинарного соединения, для которого скорости распыления составляли ~ 0.5 нм/с, что в 1.2–2 раза ниже значений для тройного твердого раствора. Это должно приводить к тому, что количество распыленного и участвующего в процессах роста поверхностных

структур материала для пленок селенида свинца—олова должно быть больше. Поэтому второе наблюдаемое отличие связано с разницей в количественных характеристиках образующихся выступов. Эти сведения для времени плазменной обработки 60–240 с представлены на рис. 7. На основании сравнения приведенных зависимостей можно сделать вывод об одинаковой тенденции изменения размеров и поверхностной плотности выступов при увеличении продолжительности плазменного распыления для пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03–0.07$) и PbSe. При этом скорость роста крупных образований на поверхности PbSe существенно выше, чем на поверхности $Pb_{1-x}Sn_xSe$, что может объясняться наличием более летучего Sn в тройном соединении.

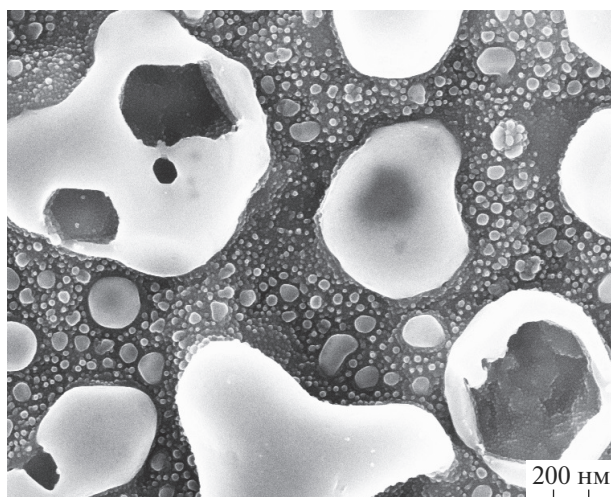


Рис. 4. Типичные полые структуры, формируемые при плазменной обработке пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03$) в течение 360 с.

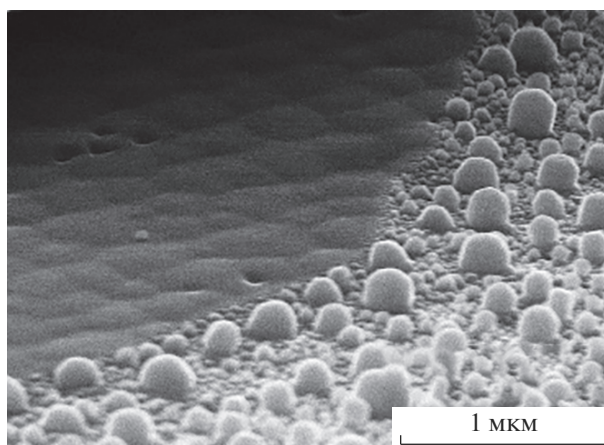


Рис. 5. Степень травления на границе “исходная пленка—область травления 180 с”. Слева поверхность образца, закрытая маской. Угол съемки 70° .

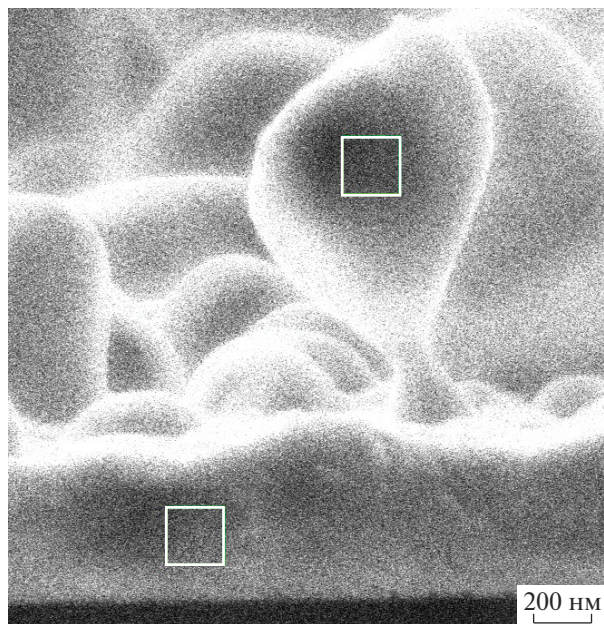


Рис. 6. Места локального анализа химического состава для исходного состояния (скол образца с $x = 0.07$) и порой структуры (время обработки 240 с).

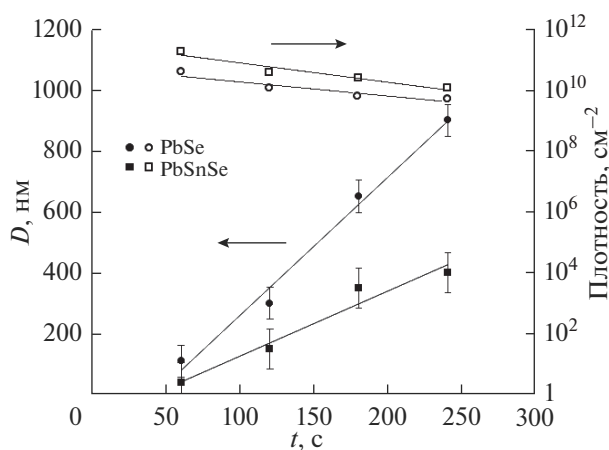


Рис. 7. Временная зависимость размеров крупных образований и поверхностной плотности всех выступов на поверхности пленок PbSe и $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы показывают, что плазменное распыление бинарных соединений халькогенидов свинца и тройных твердых растворов на их основе вблизи порога распыления сопровождается необычным явлением роста полых металлических структур, причем количественными характеристиками ансамблей металлических структур можно управлять изменением режимов плазменной обработки. С увеличением времени

плазменной обработки происходит рост размеров образующихся частиц и уменьшение их поверхностной плотности. При этом переход от бинарного соединения селенида свинца к твердому раствору селенида свинца—олова имеет свои характерные особенности. Для полного понимания всех происходящих процессов важными являются дальнейшие исследования по плазменной обработке в области малых энергий ионов других материалов халькогенидов свинца $PbTe$, PbS , $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и др.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, проект № 0066-2019-0002 и в рамках инициативной НИР ЯрГУ АААА-A16-116070610023-3. РЭМ-исследования проведены в ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Авторы признательны Хансу Цогу (Hans Zogg, ETH, Zurich) за предоставленные пленочные образцы $Pb_{1-x}Sn_xSe/CaF_2/Si(111)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wise F.W. // Acc. Chem. Res. 2000. № 33. P. 773. <https://doi.org/10.1021/ar970220q>
2. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: Изд-во ЯрГУ, 2011. 232 с
3. Ostrikov K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 224009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224009>
4. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I. // Encyclopedia of Plasma Technology / Ed. Shohet J. Leon. N-Y: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2017. V. 1. P. 679. <https://doi.org/10.1081/E-EPLT-120053966>
5. Gupta S., Agarwal D.C., Khan S.A. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2014. V. 184. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.01.002>
6. Толпин К.А., Бачурин В.И., Юрасова В.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 11. С. 101.
7. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Наумов В.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 19. С. 80.
8. Амиров И.И., Зимин С.П., Горлачев Е.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 8. С. 17.
9. Зимин С.П., Амиров И.И., Горлачев Е.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 6. С. 55. <https://doi.org/10.7868/S0207352816060214>
10. Choudhury N., Singh F., Sarma B.K. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2012. V. 50. P. 325.

11. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. // Phys. Chem. Solid State. 2016. V. 3. № 1. P. 336.
<https://doi.org/10.15330/pcss.17.3.336-341>
12. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. // Phys. Chem. Solid. State. 2017. V. 18. № 1. P. 21.
<https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.21-28>
13. Зимин С.П., Амиров И.И., Наумов В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 32.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46288.17277>
14. Zogg H., Arnold M., Felder F. et al. // J. Electron. Mater. 2008. V. 37. № 9. P. 1479.
<https://doi.org/10.1007/s11664-008-0429-0>
15. Bohdanský J. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51(5). P. 2861.
<https://doi.org/10.1063/1.327954>
16. Zogg H., Maissen C., Blunier S. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1993. V. 8. № 1S. P. 337.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/8/1S/075>

Surface Modification of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ Films during Plasma Treatment near the Sputtering Threshold

S. P. Zimin^{1, 2, *}, I. I. Amirov^{2, **}, V. V. Naumov², K. E. Guseva¹

¹*P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

²*Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, 150007 Russia*

**e-mail: zimin@uniyar.ac.ru*

***e-mail: ildamirov@yandex.ru*

The processes of plasma sputtering of epitaxial lead-tin selenide films near the sputtering threshold were studied. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ films ($x = 0.03, 0.07$) with a thickness of 0.5–2 microns were grown by molecular beam epitaxy on $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ substrates. The films were plasma treated with radio frequency high-density low-pressure inductively coupled argon plasma with an ion energy of 20–25 eV at typical process times of 60–360 s. As a result of plasma treatment for a long time, the formation of hollow metal particles of nano- and submicron sizes was observed on the surface. Using scanning electron microscopy methods, it is shown that the lateral dimensions of the obtained structures, their shape and surface density vary over wide intervals and significantly depend on the time of plasma sputtering. The features of plasma sputtering for the studied films and films of a binary compound of lead selenide are compared.

Keywords: lead chalcogenides, molecular beam epitaxy, films, high-frequency inductively coupled argon plasma, plasma surface treatment, threshold sputtering energy.