

УДК 533.924

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА–ОЛОВА ИОНАМИ АРГОНА С НИЗКОЙ ЭНЕРГИЕЙ

© 2022 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, И. И. Амиров^{b, **}, В. В. Наумов^b,
Я. Д. Белов^{a, b}, Е. Абрамов^c, Р. Н. О. Рапп^c

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

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

^cLaboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais,
São José dos Campos, 12227010 Brazil

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

**e-mail: ildamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 20.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Изучены процессы модификации поверхности эпитаксиальных пленок теллурида свинца-олова $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.0-1.0$) при ионно-плазменной обработке в аргоновой плазме при энергии ионов ~ 25 эВ. Пленки толщиной 1–2 мкм были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $BaF_2(111)$. Обработку осуществляли в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления. Было обнаружено, что скорость распыления $Pb_{1-x}Sn_xTe$ уменьшалась с увеличением содержания Sn в пленке. С использованием растровой электронной микроскопии показано, что в процессе обработки образцов на их поверхности происходило образование наноструктур различной формы. Размеры и форма наноструктур зависели от содержания олова в пленке и от времени плазменной обработки t (60–240 с). При $x = 0.0$ и 0.2 на поверхности образца возникали полусферические образования, размеры которых увеличивались с увеличением времени обработки. При $t > 120$ с на поверхности образовывались, отличающиеся размерами две группы квазисферических частиц. Крупные частицы размером 250–500 нм были полыми и по химическому составу состояли преимущественно из свинца. При обработке пленок с высоким содержанием олова ($x = 0.8$) на их поверхности происходил рост ансамбля вертикальных наностержней по механизму “пар–жидкость–кристалл” высотой до 30 нм со сферическими “шапками” диаметром 20–30 нм.

Ключевые слова: теллурид свинца-олова, молекулярно-лучевая эпитаксия, ионно-плазменная обработка, распыление, наноструктуры, полые структуры, механизм “пар–жидкость–кристалл”.

DOI: 10.31857/S102809602210020X

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы и пленки теллурида свинца-олова более 50 лет активно применяют в инфракрасной оптоэлектронике при изготовлении фотодиодов, лазеров, оптоэлектронных пар [1]. В настоящее время твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ используют в термоэлектрических устройствах [2, 3], в многослойных системах с квантовыми ямами и сверхрешетками [4, 5]. Известно, что при $x > 0.6$ (300 К) и при $x > 0.35$ (4.2 К) материал переходит в состояние топологического изолятора [6–8]. Это обусловило в последние годы активное изучение явлений переноса в многослойных структурах при переходе от тривиальной фазы к тополо-

гической и процессов формирования наноструктур на поверхности твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ различными методами [9–11]. Среди методов наноструктурирования полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ хорошо зарекомендовали себя методы ионно-плазменной обработки, позволяющие управлять архитектурой и параметрами создаваемых наноструктур в широких пределах [12]. Физические аспекты взаимодействия ионов с поверхностью халькогенидов свинца и вопросы модификации поверхности полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ при ионно-плазменной обработке обсуждали в [13–15]. Как было показано, наноструктурирование ионами Ar^+ высокой энергии ($E_i \sim 200$ эВ) поверхности

пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на подложках $BaF_2(111)$ в большой степени зависит от содержания олова [15]. Однако исследование морфологии поверхности после бомбардировки ионами аргона низкой энергии не проводили. Такое воздействие интересно тем, что ранее для пленок халькогенидов свинца ($PbSe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$) при длительной плазменной обработке (более 120 с) ионами малых энергий (20–25 эВ) было обнаружено необычное явление [16, 17] возникновения полых металлических образований субмикронных размеров.

Целью настоящей работы являлось продолжение исследований модификации поверхности эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца-олова при обработке ионами аргона вблизи порога распыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ толщиной 1–2 мкм были выращены на поверхности $BaF_2(111)$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Riber 32 P (INPE, Brazil) [18]. Скорость роста варьировали в пределах 1.31–1.56 Å/с, содержание олова x в образцах составляло 0.0, 0.2, 0.8 и 1.0. Подробное описание методики роста пленок и морфологии поверхности приведено в работах [15, 18]. Ионно-плазменную обработку образцов размером $\sim 6 \times 7$ мм, установленных на высокочастотном электроде, осуществляли в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц, 800 Вт), описанном в [12]. Условия обработки подробно приведены в [16]. Обработку проводили при “плавающем” потенциале поверхности при энергии ионов $Ag^+ \sim 25$ эВ. Расход аргона равнялся 20 см³/мин (при нормальных условиях), давление $P = 0.15$ Па. Длительность плазменной обработки t варьировали в диапазоне 60–240 с, в отдельных случаях, описанных ниже, время обработки составляло 600 с. Исследование исходной морфологии поверхности и после плазменной обработки проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 40 (Carl Zeiss). Локальный химический анализ и элементное картирование выполняли с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа INCA Energy (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная поверхность всех исследуемых пленок теллурида свинца-олова при разном содержании Sn имела вид, показанный на рис. 1а. Поверхность образцов была достаточно ровной, на ней были обнаружены треугольные ямки выхода дислокаций, поверхностная плотность которых для

разных образцов находилась в диапазоне $(7–80) \times 10^8$ см⁻². С увеличением содержания Sn плотность ямок выхода дислокаций увеличивалась [15]. Данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствовали о росте пленок вдоль направления [111], чему соответствует треугольная форма дислокационных ямок.

Экспериментальное определение скорости распыления $Pb_{1-x}Sn_xTe$ было проведено измерением высоты ступени травления под маскирующим покрытием при заданном времени обработки ионным пучком. Оказалось, что скорость травления сильно зависит от содержания Sn в пленке. Если скорость распыления $PbTe$ составляла 0.7 нм/с, то для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $x = 0.2$ и 0.8 она уменьшалась до 0.4 и 0.2 нм/с, соответственно. Следует отметить, что травления и модификации поверхности $SnTe$ при низкой энергии ионов не происходило, хотя пороговые энергии распыления Pb , Te , Sn согласно оценкам [19], являются низкими (8.2, 10.2 и 16.8 эВ соответственно). Такое поведение $SnTe$ может быть обусловлено наличием естественной окисной пленки Sn на поверхности образца, которая образуется при длительном хранении его на воздухе. Коэффициент распыления такой оксидной фазы может быть меньше, чем коэффициент распыления чистого $SnTe$. Известно, что на поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$ составы оксидных фаз при $x \leq 0.2$ и $x = 1.0$ различаются [20], и для $SnTe$ оксидный слой более толстый [21]. Поэтому оксидные фазы на основе теллурида олова распыляются медленнее и выступают дополнительным защитным слоем при воздействии ионов аргона с низкой энергией. Их наличие может повлиять на развитие морфологии поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с разным содержанием олова.

На рис. 1 приведены сравнительные изображения поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с различным содержанием олова после плазменной обработки в течение 240 с. Анализ морфологии поверхности показывает, что для твердых растворов теллурида свинца при $x = 0.0$ и 0.2 (рис. 1б, 1в) на поверхности формируются две группы выступов. На поверхности $PbTe$ (рис. 1б) крупные (150–200 нм) образования, имеющие огранку, расположены на фоне ансамбля более мелких (20–70 нм) квазисферических частиц. Увеличение содержания олова до $x = 0.2$ (рис. 1в) приводило к уменьшению размеров крупных образований в 3–4 раза и к увеличению поверхностной плотности всех частиц с $(1–2) \times 10^{10}$ см⁻² до $(4–5) \times 10^{10}$ см⁻². Аналогичная ситуация описана в работе [17], когда при распылении эпитаксиальных пленок твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03–0.07$) ионами аргона с энергией 20–25 эВ размеры крупных образований при времени обработки 240 с были в два

раза меньше аналогичных величин для модифицированной в плазме поверхности селенида свинца. Для твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с большим содержанием теллурида олова ($x = 0.8$) (рис. 1г) наблюдали иную морфологию поверхности, которую можно описать как однородный ансамбль вертикальных наностержней. Далее перейдем к подробному описанию динамики изменения морфологии поверхности во времени на примере двух составов с $x = 0.0$ и 0.8 .

Проанализируем временные зависимости формы, размеров и поверхностной плотности образований на примере пленки $PbTe$. На рис. 2 представлены изображения морфологии поверхности теллурида свинца после плазменной обработки в течение 60–240 с. После начальной обработки продолжительностью 60 с (рис. 2а) поверхность пленки покрывается ансамблем однородных наноструктур квазисферической формы размерами 10–20 нм и с поверхностной плотностью $\sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Гистограмма распределения латеральных размеров наноструктур приведена на рис. 3а. С увеличением времени обработки до 120 с (рис. 2б и рис. 3б) размеры квазисферических образований увеличились до 30–40 нм. Плазменная обработка продолжительностью более 120 с привела (рис. 2в, 2г) к образованию двух групп выступов. На фоне ансамбля квазисферических наночастиц размерами 40–50 нм при длительности облучения 180 с и 50–60 нм при 240 с сформировались крупные квазисферические выступы с частичной огранкой. Латеральные размеры последних (рис. 3в, 3г) при увеличении времени обработки увеличились с 90–130 нм при 180 с до 150–300 нм при 240 с. Можно полагать, что крупные выступы образуются в результате слияния мелких. При более длительной обработке образца (420, 600 с) на его поверхности образовывались крупные полости (рис. 4).

Можно отметить, что похожие процессы изменения морфологии поверхности происходили также на поверхности эпитаксиальных пленок $PbSe$ [16]. Однако в случае $PbTe$ изменения морфологии происходили с большим запаздыванием по сравнению с селенидом свинца. За счет медленно протекающих процессов на поверхности $PbTe$ размеры крупных частиц оказались для разных времен обработки в 2.5–4.4 раза меньше, чем на поверхности селенида свинца. Кроме этого, если для $PbSe$ разрыв оболочки крупных образований и проявление полостей наблюдали при времени плазменной обработки 180 с, то для теллурида свинца это происходило при продолжительности процесса более 420 с (рис. 4).

Для определения химической природы крупных образований по методике, описанной в ра-

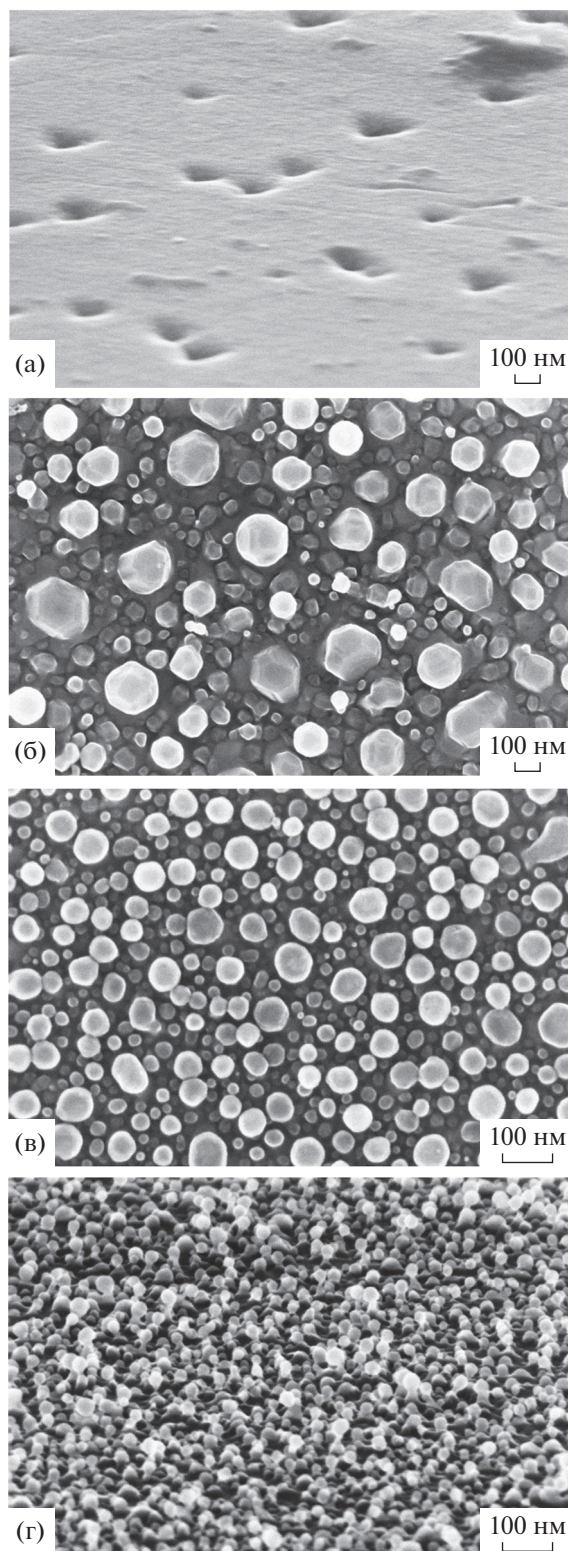


Рис. 1. Морфология поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в исходном состоянии при $x = 0.0$ (а) и после обработки в течение 240 с для $x = 0.0$ (б), 0.2 (в) и 0.8 (г). Изображения получены при наклоне поверхности образца под углом 70° (а, г) и 0° (б, в) относительно оси колонны микроскопа.

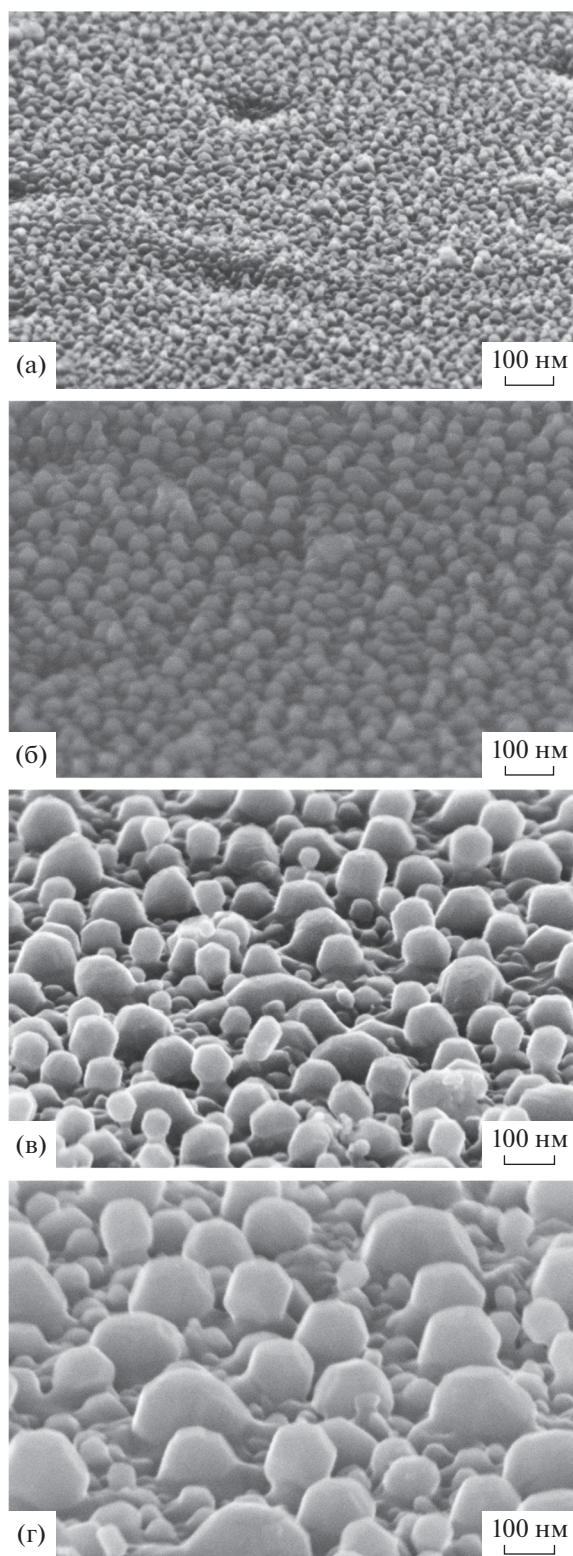


Рис. 2. Модификация поверхности пленки PbTe после плазменной обработки в течение 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г). Снимки получены при наклоне поверхности образца под углом 70° относительно оси колонны микроскопа.

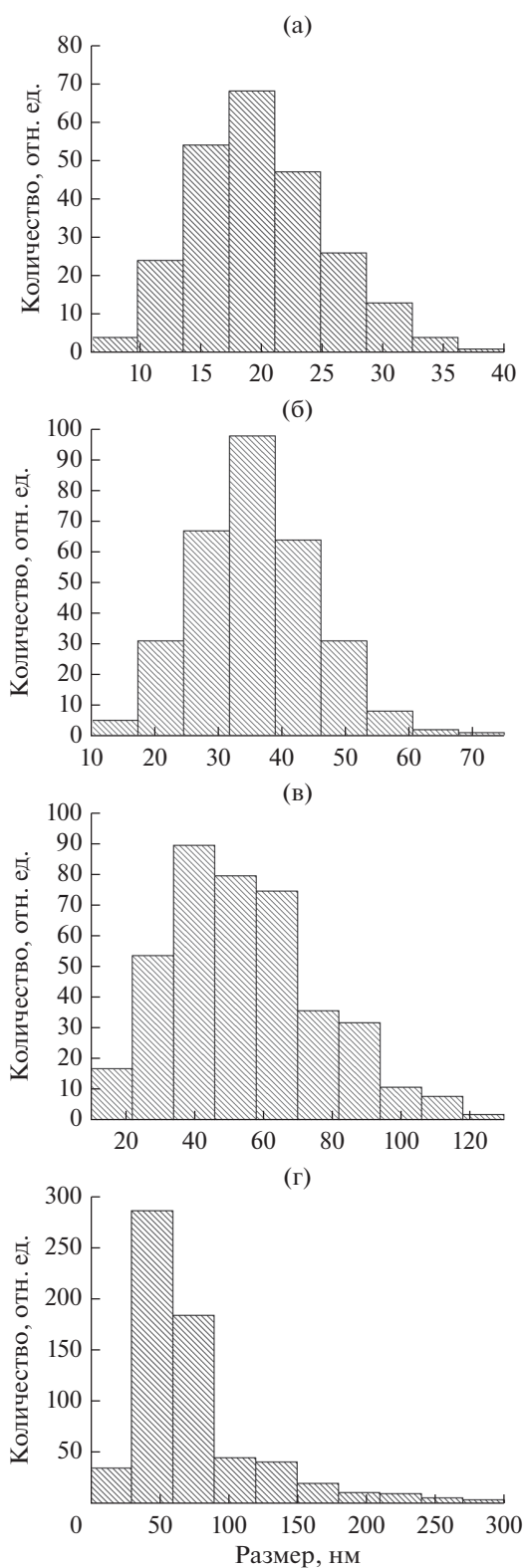


Рис. 3. Гистограммы распределения латеральных размеров частиц на поверхности пленки PbTe после плазменной обработки в течение 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г).

боте [16], был проведен химический анализ различных локальных областей поверхности PbTe, обработанной в плазме в течение 240 с. Были проанализированы спектры, полученные методом энергодисперсионного рентгеновского анализа, в области крупного выступа и между крупными выступами в сравнении с исходной поверхностью теллурида свинца. Если для исходной поверхности соотношение Pb/Te составляло 0.9, то после обработки ионами в области между крупными выступами оно увеличилось до 1.4, а в области крупного образования соотношение достигло значения 1.9. При использовании данной методики измерений в спектрах присутствует определенный вклад от нижележащего слоя теллурида свинца. Чтобы более точно определить состав крупных образований дополнительно были сняты спектры с большой площади поверхности. Для этого образцы наклоняли на угол 70° относительно оси колонны микроскопа. Показатели отношения Pb/Te в этом случае составили 0.9 для исходной пленки и 3.1 для поверхности выступов после плазменной обработки. Это позволяет сделать вывод об обогащении крупных выступов атомами свинца.

Самым наглядным доказательством металлического характера крупных выступов, образующихся при длительной плазменной обработке, явились результаты элементного картирования скола образца методом энергодисперсионного рентгеновского анализа после ионно-плазменного воздействия в течение 600 с. На рис. 5 представлены карты распределения химических элементов свинца и теллура на выбранном участке. Расчеты показали, что отношение Pb/Te в области крупного выступа (область 1) составляет 36.7, в то время как для объема пленки на разных расстояниях от поверхности (области 2 и 3) величина Pb/Te находится на прежнем уровне 0.9. Одинаковые цифры для областей 2 и 3 свидетельствуют о том, что атомы металла и теллура из объема пленки не участвуют в процессах формирования поверхностных структур. Таким образом, можно говорить о том, что длительная плазменная обработка поверхности пленок теллурида свинца при энергии ионов 25 эВ приводит к формированию полостей, на стенках которых присутствует свинец с небольшим количеством халькогена, но эти процессы идут медленнее, чем на поверхности селенида свинца.

Проанализируем процессы модификации поверхности пленок теллурида свинца-олова с содержанием олова $x = 0.8$ в процессе обработки ионами аргона с энергией 25 эВ. На рис. 6 представлены РЭМ-изображения поверхности пленки $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ после обработки в течение 60–240 с. Воздействие плазмы при $t = 60$ с (рис. 6а) привело

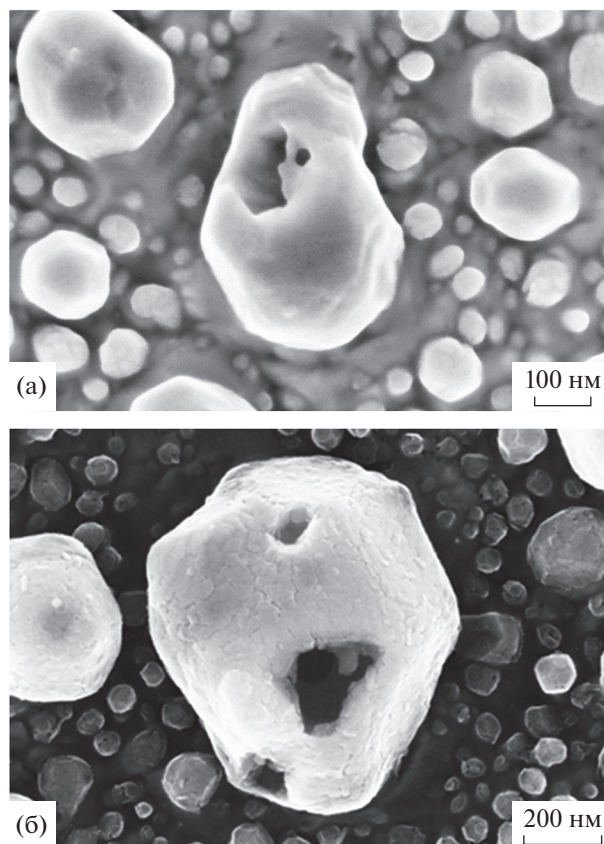


Рис. 4. структура больших выступов на поверхности пленок PbTe после обработки в течение 420 с (а) и 600 с (б).

к формированию на поверхности однородного ансамбля нанообразований в виде полусферических капель с латеральными размерами 6–12 нм (рис. 7а). Поверхностная плотность наноструктур составляла $\sim 1.4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При обработке в течение $t = 120$ с (рис. 6б, 7б) структуры увеличивались в размерах и приобретали квазисферическую форму. Поверхностная плотность таких структур составила $4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При обработке длительностью 180 с и больше, на поверхности формировались вертикальные наностержни с квазисферической “шапкой”. Наностержни имели диаметр приблизительно 10 нм, длину 15 нм, диаметр квазисферической “шапки” равнялся 15–20 нм. При плазменной обработке $t = 240$ с (рис. 6г) диаметр наностержней практически не изменился, длина стержней увеличилась до 25 нм, размер квазисферической “шапки” (рис. 7г) увеличился до 30 нм, их поверхностная плотность уменьшилась до $\sim 3.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Распределение частиц по размерам с увеличением времени обработки стало довольно узким и при длительной обработке размеры частиц составляли 15–30 нм (рис. 7в, г).

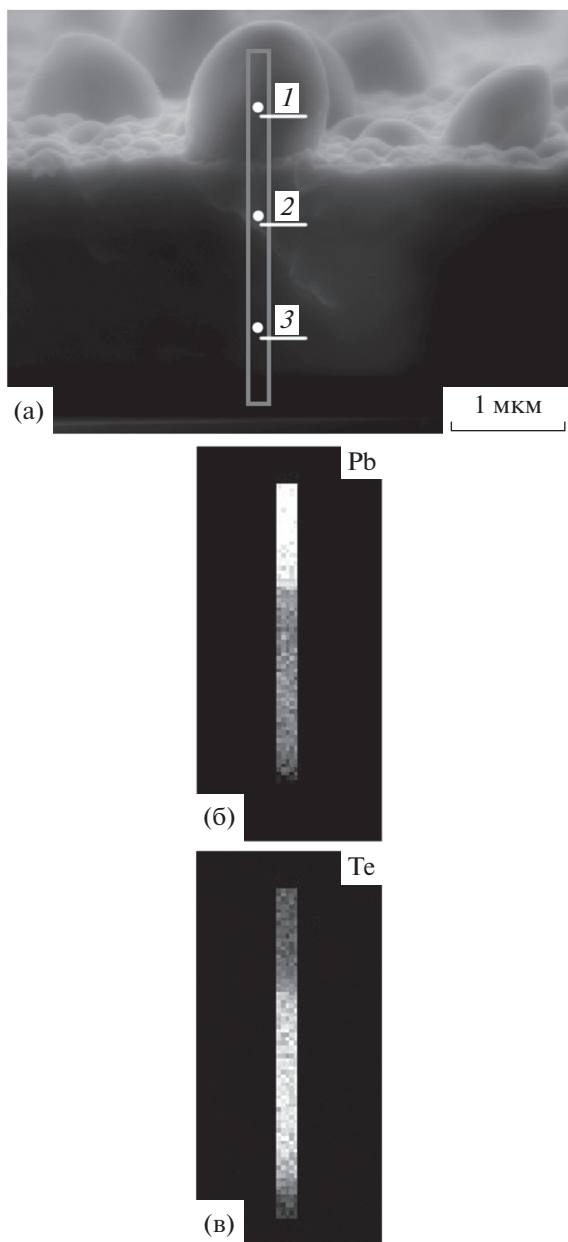


Рис. 5. Элементное картирование фрагмента скола пленки теллурида свинца с модифицированной поверхностью.

Формирование вертикальных наностержней в данном случае может быть объяснено в рамках механизма “пар–жидкость–кристалл”. Наноструктуры, формируемые на начальных стадиях процесса обработки пленки, представляли собой переосаждающиеся на поверхность пленки наночастицы олова-свинца, которые при больших временах ионной обработки переходят в жидкое состояние и являются катализатором-затравкой для дальнейшего вертикального роста наностержней теллурида свинца-олова. Рост нанони-

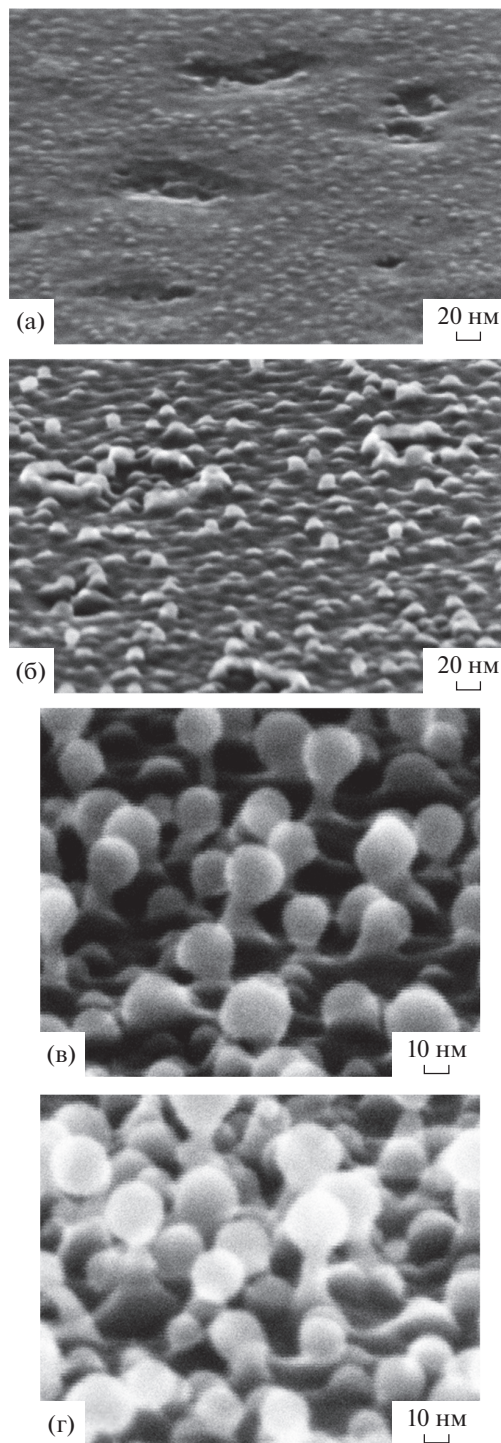


Рис. 6. Модификация поверхности пленки $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ после плазменной обработки в течение 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г). Изображения получены при наклоне поверхности образца под углом 70° относительно оси колонны микроскопа.

тей и наностержней твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ достаточно хорошо изучен (например, [11, 22, 23]). Важно отметить, что в условиях настоящего экс-

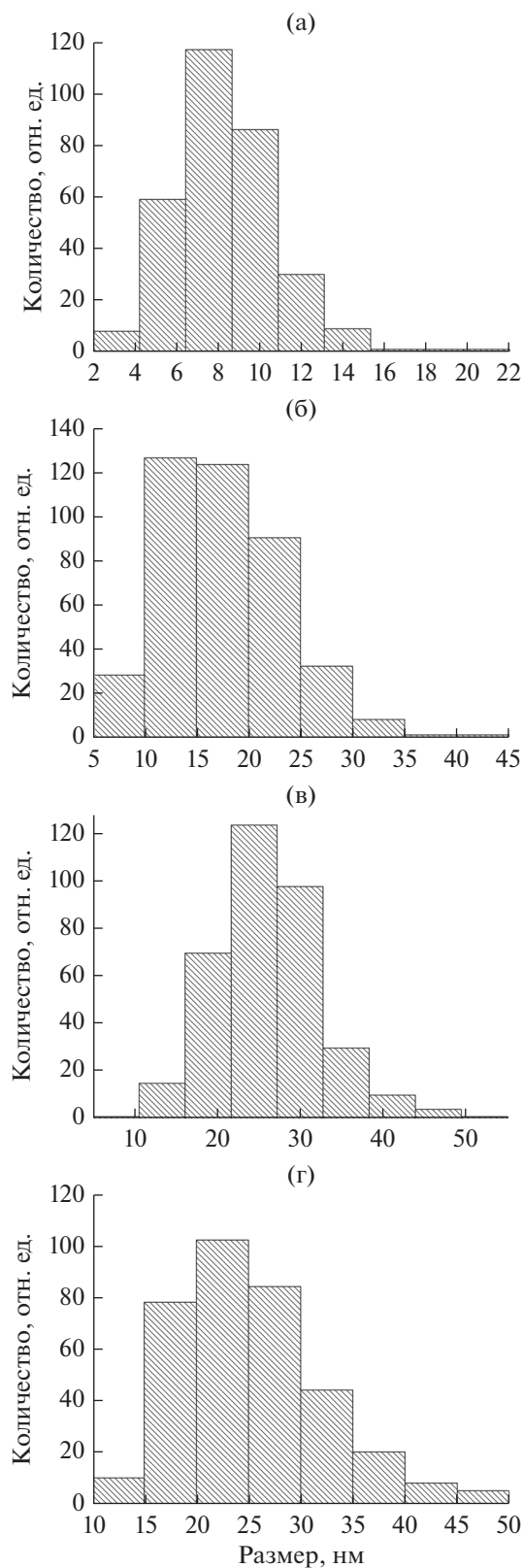


Рис. 7. Гистограммы распределения размеров металлических капель на поверхности (а, б) и металлических “шапок” на вершинах наностержней (в, г) для пленки $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ при времени обработки 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г).

перимента образование капель катализатора-затравки происходило не с помощью специально наносимых металлов (например, золота в [11, 22, 23]), а посредством самоформирования затравок из распыленной фазы. Рост вертикальных наноструктур $Pb_{1-x}Sn_xTe$ по механизму “пар–жидкость–кристалл” наблюдали и при использовании ионов с энергией 200 эВ [15], но происходило это в твердых растворах с большим содержанием свинца ($x \leq 0.6$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что модификация поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при ионно-плазменном распылении ионами аргона с энергией 25 эВ происходит по различным механизмам, зависящим от содержания олова в твердом растворе. Для составов с повышенным содержанием теллурида свинца ($x = 0.0; 0.2$) имело место формирование мелких и крупных выступов; последние являлись частично ограниченными полыми металлическими структурами. Размеры этих образований уменьшались при увеличении содержания олова и заметно уступали по размерам полым свинцовым структурам, образованным в результате плазменного распыления эпитаксиальных пленок селенида свинца [16]. Для составов с повышенным содержанием теллурида олова ($x = 0.8; 1.0$) при ионно-плазменной обработке ионами аргона с энергией 25 эВ происходило формирование ансамблей вертикальных наностержней, на вершинах которых находились квазисферические металлические “шапки”. Рост таких наноструктур осуществлялся по механизму “пар–жидкость–кристалл”, размеры квазисферических металлических “шапок” слабо зависели от времени плазменной обработки в интервале 120–240 с. Анализ механизмов модификации поверхности свидетельствовал о существенной роли процессов переосаждения химических элементов распыленного материала. Проведенные оценки показали, что для времени обработки 240 с объем переосажденных элементов (преимущественно металла) по отношению к объему распыленного приповерхностного слоя составлял 20% для пленок $PbTe$. Для слоев $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ в силу специфики механизма “пар–жидкость–кристалл” этот показатель меньше и составлял 6.5%.

Принимая во внимание многообразие форм наноструктурирования поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, описанное ранее при распылении поверхности ионами аргона с энергией 200 эВ [15], можно говорить, что метод ионно-плазменной обработки является эффективным методом формирования разнообразных по

форме нано- и микроструктур на поверхности пленок теллурида свинца-олова. Однако мы не исключаем появления наноструктур нового вида как в интервале энергий ионов 25–200 эВ, так и при последовательных обработках в различных режимах. Изучению этих процессов будут посвящены наши следующие работы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, тема № FFNN-2022-0017 и в рамках инициативной НИР ЯрГУ. РЭМ-исследования проведены в ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nimtз G., Schlicht B.* // *Narrow-gap semicond.* Springer Tracts Modern Phys. 1983. V. 98. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BFb0044920>
2. *Yoneda S., Kato M., Ohsugi I.J.* // *J. Theor. Appl. Phys.* 2013. V. 7. P. 11. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-7-11>
3. *Xu E., Li Z., Acosta J.A., Li N., Swartzentruber B., Zheng S., Sinitsyn N., Htoon H., Wang J., Zhang S.* // *Nano Res.* 2016. V. 9. P. 820. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0961-1>
4. *Ishida A., Naruse K., Nakashima S., Takano Y., Du S., Hirakawa K.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. P. 72103. <https://doi.org/10.1063/1.5042764>
5. *Buczko R., Cywinski L.* // *Phys. Rev.* 2012. B. 85. P. 205319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205319>
6. *Xu S.-Y., Liu C., Alidoust N., Neupane M., Qian D., Belopolski I., Denlinger J.D., Wang Y.J., Lin H., Wray L.A., Landolt G., Slomski B., Dil J.H., Marcinkova A., Morosan E., Gibson Q., Sankar R., Chou F.C., Cava R.J., Bansil A., Hasan M.Z.* // *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 1192. <https://doi.org/10.1038/ncomms2191>
7. *Wang N., West D., Liu J., Li J., Yan Q., Bing-Lin Gu, Zhang S.B., Duan W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2014. B. 89. P. 045142. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.045142>
8. *Krizman G., Assaf B.A., Bauer G., Springholz G., de Vaulchier L.A., Guldner Y.* // *Phys. Rev. Lett.* 2021. B. 103. P. 235302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.235302>
9. *Liu P., Han H.J., Wei J., Hynek D., Hart J., Han M., Trimble C., Williams J., Zhu Y., Cha J.* // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021. V. 3. № 1. P. 184. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00740>
10. *Sadowski J., Dziawa P., Kaleta A., Kurowska B., Reszka A., Story T., Kret S.* // *Nano. Res. Lett.* 2018. V. 10. P. 20772. <https://doi.org/10.1039/c8nr06096g>
11. *Saghir M., Sanchez A.M., Hindmarsh S.A., York S.J., Balakrishnan G.* // *Cryst. Grow. Des.* 2015. V.15. № 11. P. 5202. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00577>
12. *Zimin, S.P.; Gorlachev, E.S.; Amirov, I.I.*, *Encyclopedia of Plasma Technology* 1st ed. / Ed. Shohet J.L. CRC Press: New York, NY, USA, 2017. 679 p. <https://doi.org/10.1081/E-EPLT-120053966>
13. *Толпин К.А., Бачурин В.И., Юрасова В.Е.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011. № 11. С. 101. <https://doi.org/10.31857/S1028096020090216>
14. *Zayachuk D.M., Zayachuk Y.D., Buga Cs., Slynko V.E., Csik A.* // *Vacuum.* 2021. V. 186. P.110058. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110058>
15. *Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Naumov V.V., Juskenas R., Skapas M., Abramof E., Rappl P.H.O.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2019. V. 34. № 9. P. 095001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab2e9b>
16. *Зимин С.П., Амиров И.И., Наумов В.В., Гусева К.Е.* // *ПЖТФ* 2018. № 12. С. 32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46288.17277>
17. *Амиров И.И., Зимин С.П., Наумов В.В., Гусева К.Е.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 11. С. 68. <https://doi.org/10.31857/S1028096020090216>
18. *Rappl P.H.O., Closs H., Ferreira S.O., Abramof E., Boschetti C., Motisuke P., Ueta A.Y., Bandeira I.N.* // *Cryst. Growth.* 1998. V. 191. P. 466. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00135-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00135-3)
19. *Bohdansky J., Roth J., Bay H.L.* // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51 № 5. P. 2861. <https://doi.org/10.1063/1.327954>
20. *Berchenko N.N., Nikiforov A.Yu., Fadeyev S.V.* // *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 518. <https://doi.org/10.1002/sia.2308>
21. *Тарасов А.С., Ищенко Д.В., Акимов А.Н., Ахундов И.О., Голяшов В.А., Климов А.Э., Пащин Н.С., Супрун С.П., Федосенко Е.В., Шерстякова В.Н., Терещенко О.Е.* // *ЖТФ.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1765. <https://doi.org/10.21883/JTF.2019.11.48347.128-19>
22. *Safdar M., Wang Q., Wang Z., Zhan X., Xu K., Wang F., Mirza M., He J.* // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 4. P. 2485. <https://doi.org/10.1021/nl504976g>
23. *Li Z., Shao S., Li N., McCall K., Wang J., Zhang S.X.* // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 11. P. 5443. <https://doi.org/10.1021/nl4030193>

Modification of the Surface of Lead-Tin Telluride Films by Low-Energy Argon Ions

S. P. Zimin^{1, 2, *}, I. I. Amirov^{2, **}, V. V. Naumov², Ya. D. Belov^{1, 2}, E. Abramof³, P. H. O. Rappl³

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

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

³*Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 12227010 Brazil*

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

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

The processes of surface modification of epitaxial films of lead-tin telluride $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.0-1.0$) during ion-plasma treatment in argon plasma at an ion energy of ~ 25 eV are studied. Films $1-2 \mu\text{m}$ thick were grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates. The treatment was carried out in a dense argon plasma reactor of a low-pressure RF inductive discharge. It was found that the sputtering rate of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ decreased with increasing Sn content in the film. It was shown using scanning electron microscopy that nanostructures of various shapes were formed on their surface during the processing of samples. The size and shape of nanostructures depended of the tin content in the film and on the plasma treatment time t (60–240 s). At $x = 0.0$ and 0.2 , hemispherical formations appeared on the surface of the sample, the sizes of which increased with increasing treatment time. At $t > 120$ s, two groups of quasi-spherical particles, differing in size, were formed on the surface. Large particles with a size of 250–500 nm were hollow and, in terms of chemical composition, consisted mainly of lead. When processing films with a high tin content ($x = 0.8$), an ensemble of vertical nanorods grew on their surface according to the “vapor–liquid–crystal” mechanism up to 30 nm in height with spherical “caps” 20–30 nm in diameter.

Keywords: lead-tin telluride, molecular beam epitaxy, ion-plasma treatment, sputtering, nanostructures, hollow structures, “vapour–liquid–crystal” mechanism.