

08,10

## Наноструктурирование поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ при ионно-плазменной обработке

© С.П. Зимин<sup>1,2</sup>, И.И. Амиров<sup>1</sup>, В.В. Наумов<sup>1</sup>, М.С. Тиванов<sup>3</sup>, Л.С. Ляшенко<sup>3</sup>,  
О.В. Королик<sup>3</sup>, Е. Abramof<sup>4</sup>, Р.Н.О. Rappl<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

<sup>2</sup> Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>4</sup> Materials and plasma research and development group (GPDMP), National Institute for Space Research (INPE), São José dos Campos, 12227-010, Brazil

E-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2024 г.

В окончательной редакции 6 июня 2024 г.

Принята к публикации 10 июня 2024 г.

Исследовано влияние ионно-плазменной обработки на морфологию поверхности и оптические свойства эпитаксиальных пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Пленки теллурида висмута выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (111)  $\text{BaF}_2$  и имели толщину 290 nm. Ионно-плазменная обработка поверхности пленок осуществлялась в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 MHz) низкого давления. Энергия ионов  $\text{Ar}^+$  задавалась в пределах 25–150 eV, продолжительность обработки находилась в интервале 10–120 s. Обнаружено эффективное наноструктурирование поверхности теллурида висмута, приводящее к появлению наноструктур различной формы и архитектуры с геометрическими размерами 13–40 nm. Из спектров оптического пропускания определена величина ширины запрещенной зоны  $E_g = 0.87 - 1.29$  eV для наноструктурированных систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Полученные величины  $E_g$  в несколько раз превышают значения для объемного теллурида висмута ( $\sim 0.16$  eV), что может быть объяснено реализацией квантовых размерных эффектов.

**Ключевые слова:** теллурид висмута, эпитаксиальные пленки, ионно-плазменная обработка, наноструктуры, комбинационное рассеяние света, спектры отражения и пропускания.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58608.131

### 1. Введение

Теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) является полупроводниковым соединением группы  $A_2^IVB_3^VI$ , имеет малую ширину запрещенной зоны  $\sim 0.16$  eV и более полувека широко применяется в термоэлектрических устройствах [1]. Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  является слоистой, состоящей из пентаслоев (quintuple layers)  $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$  с внутренними ковалентными связями и слабыми ван-дер-Ваальсовыми связями между пентаслоями. Обнаружение в теллуриде висмута свойств топологического изолятора [2–4], возросший в последнее время интерес к уникальным свойствам слоистых 2D материалов [5,6] предопределили новые направления исследования  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , связанные с формированием низкоразмерных систем и приборных устройств на их основе. Это позволило не только улучшить параметры термоэлектрических приборов, но и предложить области практического использования теллурида висмута в электронике, оптоэлектронике, в материаловедении микроволновых поглотителей и т. д. [6–12].

Для модификации поверхности объемных и пленочных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и придания ей заданных морфологических и структурных свойств авторы различных работ использовали технологические методы, включающие импульсную фотонную обработку [13], фемтосекундное лазерное воздействие [14], электронное облучение [15], термический отжиг [16–18] и т. д. Известно [19], что метод ионно-плазменной обработки является достаточно эффективным для формирования поверхности твердых тел с требуемыми параметрами, начиная от ее планаризации и заканчивая созданием ансамблей наноструктур различной архитектуры. В настоящее время известны только несколько работ [20,21] о применении метода ионно-плазменной обработки к образцам теллурида висмута. Целью настоящей работы было изучение процессов наноструктурирования поверхности эпитаксиальных пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на подложках фторида бария в процессе обработки в аргоновой плазме при вариации ее параметров. Актуальность проводимых исследований также связана с недостатком экспериментальных и теоретических сведений об особенностях физических

процессов, происходящих при взаимодействии ионов с поверхностью слоистых 2D материалов [22,23].

## 2. Экспериментальная часть

Пленки теллурида висмута были выращены на свежесколотых подложках (111)  $\text{BaF}_2$  размером  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием Riber 32P MBE системы, содержащей эффузионные ячейки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и Te. Методика роста пленок подробно описана в работе [24]. Выбор фторида бария в качестве подложки обусловлен тем, что треугольный атомный рисунок ее поверхности, совпадающей с кристаллографической плоскостью (111) кубической решетки  $\text{BaF}_2$ , практически совпадает с атомным рисунком плоскости (001) гексагональной решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . При расстоянии между атомами  $4.384 \text{ \AA}$  несоответствие решеток составляет около 0.04%, что обеспечивает идеальные условия для эпитаксии. Толщина выращенных пленок составляла  $290 \text{ nm}$ . Дополнительные исследования методом рентгеновской дифрактометрии [24,25] показали высокое структурное совершенство выращенных пленок с реализацией эпитаксиального роста, при котором (001) гексагональные плоскости  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  были параллельны поверхности (111)  $\text{BaF}_2$ . Все образцы, как показали измерения методом термозонда, имели  $p$ -тип проводимости.

Ионно-плазменная обработка поверхности пленок теллурида висмута осуществлялась в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда ( $13.56 \text{ MHz}$ ) низкого давления. Режимы обработки были следующими: расход аргона  $20 \text{ sccm}$ , рабочее давление в реакторе  $0.14 \text{ Pa}$ , ВЧ-мощность на индукторе  $800 \text{ W}$ , мощность ВЧ-смещения на алюминиевом подложкодержателе варьировалась в пределах  $0\text{--}80 \text{ W}$ . Средняя энергия ( $E_i$ ) ионов  $\text{Ar}^+$ , определяемая величиной ВЧ-мощности смещения, задавалась в пределах  $25\text{--}150 \text{ eV}$ . Плотность ионного тока при изменении мощности смещения не изменялась и составляла  $5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Продолжительность ионно-плазменной обработки ( $t$ ) находилась в интервале  $10\text{--}120 \text{ s}$ .

Морфология поверхности изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss) в режиме регистрации вторичных электронов (InLens). Локальный химический анализ проводился с помощью приставки энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) INCA Energy (Oxford Instruments).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с помощью спектрометра с конфокальным микроскопом Nanofinder HE (LOTIS TII). Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером  $532 \text{ nm}$  в непрерывном режиме с оптической мощностью  $\sim 60 \mu\text{W}$ . Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в пятно диаметром  $\sim 0.7 \mu\text{m}$ . Обратнорассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой

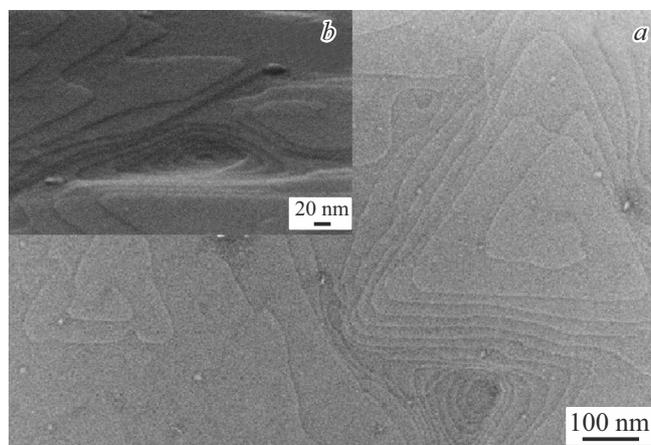
$600 \text{ mm}^{-1}$ , что позволяло получать спектральное разрешение не хуже  $3 \text{ cm}^{-1}$ . В качестве фотоприемника использовалась охлаждаемая кремниевая CCD-матрица, время накопления сигнала составляло  $30 \text{ s}$ .

Спектры оптического пропускания и зеркального отражения регистрировались с помощью спектрофотометра Photon RT (EssentOptics) в неполяризованном свете со спектральным разрешением не хуже  $5 \text{ nm}$  в диапазоне длин волн  $200\text{--}2500 \text{ nm}$ . Запись спектров зеркального отражения осуществлялась при падении оптического излучения на поверхность образца под углом  $8^\circ$  к нормали. Размер пучка оптического излучения на исследуемой поверхности составлял около  $4.5 \times 4.5 \text{ mm}^2$ .

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены типичные изображения поверхности пленок теллурида висмута в исходном состоянии. Морфология поверхности характеризовалась наличием возвышений и углублений треугольной формы с субмикронными размерами в основании, состоящих из ступеней-террас нанометровой высоты. Такая картина поверхности является типичной для эпитаксиальной пары  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{BaF}_2$  (111) [26,27], физические модели появления ступеней-террас подробно рассмотрены в работах [28–30]. Важно отметить, что формирование подобных ступенчатых структур характерно для гетероэпитаксиальных пленок и других слоистых полупроводников [31].

Проведение уже первых экспериментов по ионно-плазменному распылению пленок теллурида висмута показало уникальный отклик материала на бомбардировку поверхности ионами аргона. Было установлено, что скорости распыления  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются аномально высокими по сравнению с другими классическими материалами электроники. В интервале используемых энергий ионов  $25\text{--}150 \text{ eV}$  скорости распыления по линейному закону



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности пленки теллурида висмута в исходном состоянии при съемке по нормали к поверхности (a) и при отклонении от нормали на  $70^\circ$  (b).

возрастали с  $1.2$  до  $20 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , что превышает значения скоростей распыления (при аналогичных условиях эксперимента) для халькогенидов свинца  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$ , которые входят в число лидеров среди полупроводников по скоростям распыления. Для энергии ионов  $150 \text{ eV}$  при пересчете на плотность ионного потока  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  скорость распыления теллурида висмута составила  $3.8 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Это значение почти в 2 раза превышает скорости распыления халькогенидов свинца ( $1.6\text{--}1.9 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) и в несколько раз выше скоростей для  $\text{Si}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{GaAs}$  ( $0.02\text{--}0.7 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [32]. С физической точки зрения полученный результат может быть объяснен слоистым строением теллурида висмута со слабым ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между пентаслоями. Аналогичный эффект был описан нами ранее для кристаллов слоистого полупроводника  $\text{GaTe}$  в [33].

### 3.1. Морфология поверхности пленок теллурида висмута после обработки ионами аргона

Высокие значения скоростей распыления для пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  резко уменьшили технологические возможности варьирования режимами плазменной обработки, оставляя для экспериментов при фиксированной плотности ионного потока только компромисс малых значений энергии ионов и небольших длительностей процессов. На рис. 2 и 3 приведены изображения поверхности пленок теллурида висмута после обработки ионами аргона при минимально возможной энергии ионов  $25 \text{ eV}$  при длительности процесса  $90$  и  $120 \text{ s}$ . Из рисунков следует, что в результате обработки происходило эффективное наноструктурирование поверхности. При длительности процесса  $t = 90 \text{ s}$  (рис. 2) на поверхности формировался однородный ансамбль квазиплоских наноструктур треугольной формы. Латеральные размеры стороны равностороннего треугольника составляли  $60 \pm 10 \text{ nm}$ , поверхностная плотность находилась в интервале  $(3\text{--}4) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Высоты наноструктур равнялись  $20 \pm 5 \text{ nm}$ , стороны всех треугольников были упорядочены вдоль нескольких направлений, соответствующих кристаллической структуре поверхности. При  $t = 120 \text{ s}$  (рис. 3) ситуация изменилась — на фоне исчезновения четкой огранки наноструктур произошло резкое увеличение их поверхностной плотности до  $(1\text{--}2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , латеральные размеры уменьшились до  $25 \pm 5 \text{ nm}$ , высоты не превышали  $20 \text{ nm}$ .

При увеличении энергии ионов до  $50 \text{ eV}$  морфология поверхности продолжала свои изменения. На рис. 4 показана морфология поверхности пленок теллурида висмута после обработки ионами аргона с энергией  $50 \text{ eV}$  в течение  $40 \text{ s}$ . На снимках видно, что происходит формирование ансамбля треугольных нанообластей, отделенных друг от друга возвышениями с высотой до  $20 \text{ nm}$ . Треугольные ямки являются равносторонними с

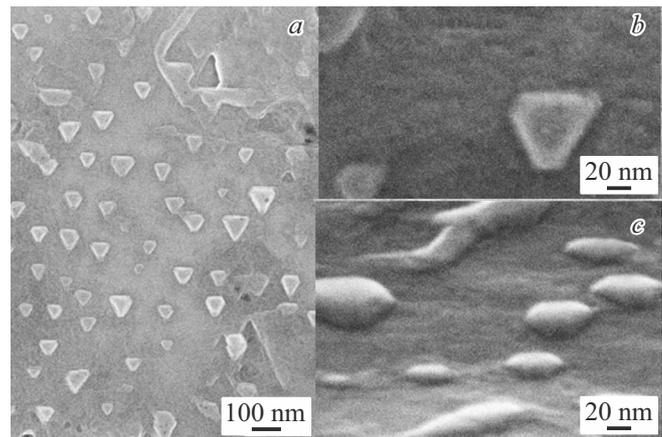


Рис. 2. Морфология поверхности пленок теллурида висмута после обработки ионами с энергией  $25 \text{ eV}$ ,  $90 \text{ s}$ . *a, b* — съемка по нормали к поверхности, *c* — при отклонении от нормали на  $70^\circ$ .

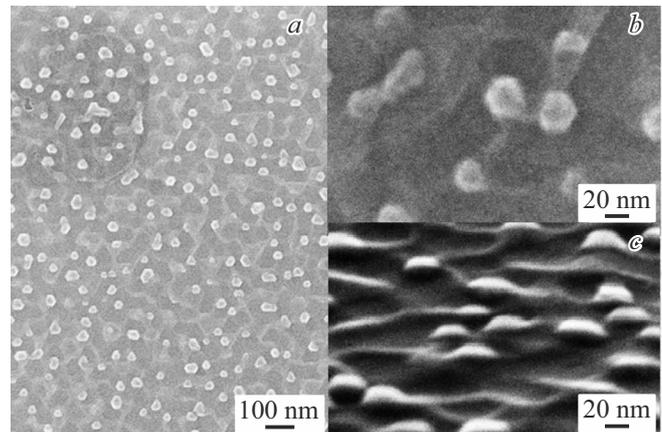


Рис. 3. Морфология поверхности пленок теллурида висмута после обработки ионами с энергией  $25 \text{ eV}$ ,  $120 \text{ s}$ . *a, b* — съемка по нормали к поверхности, *c* — при отклонении от нормали на  $70^\circ$ .

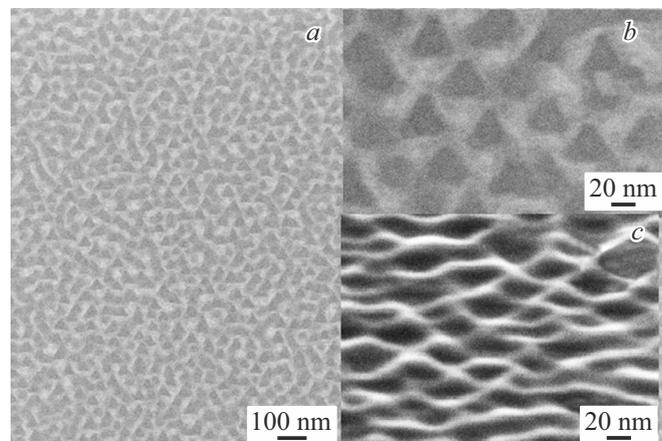
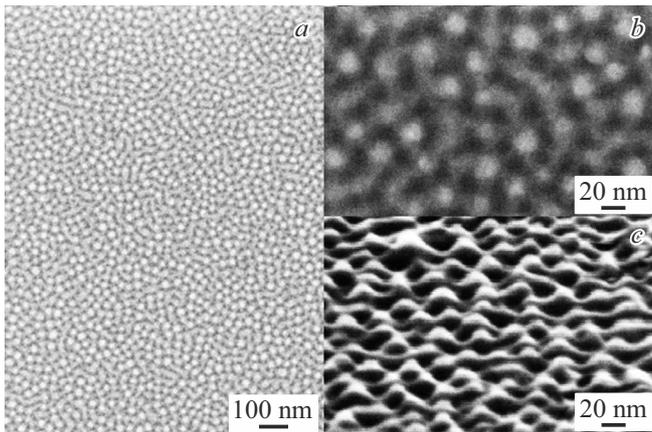


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности пленок теллурида висмута после обработки ионами аргона  $E_i = 50 \text{ eV}$ ,  $t = 40 \text{ s}$ . *a, b* — съемка по нормали к поверхности, *c* — при отклонении от нормали на  $70^\circ$ .



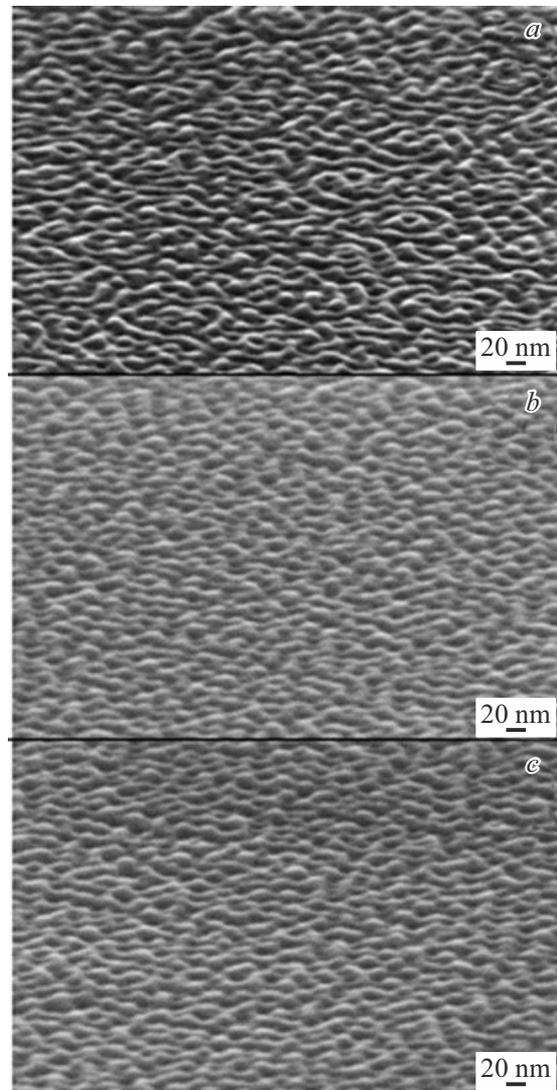
**Рис. 5.** Морфология поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  после бомбардировки ионами аргона с энергией 100 eV продолжительностью 10 с. *a, b* — съемка по нормали к поверхности, *c* — при отклонении от нормали на  $70^\circ$ .

размерами сторон  $40 \pm 10$  nm, их поверхностная плотность составляет  $(4-5) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , стороны треугольников одинаково ориентированы в плоскости пленки. С точки зрения общего взгляда на сформированную картину можно говорить о создании квазиоднородной волнистой поверхности с латеральным размером около 60 nm.

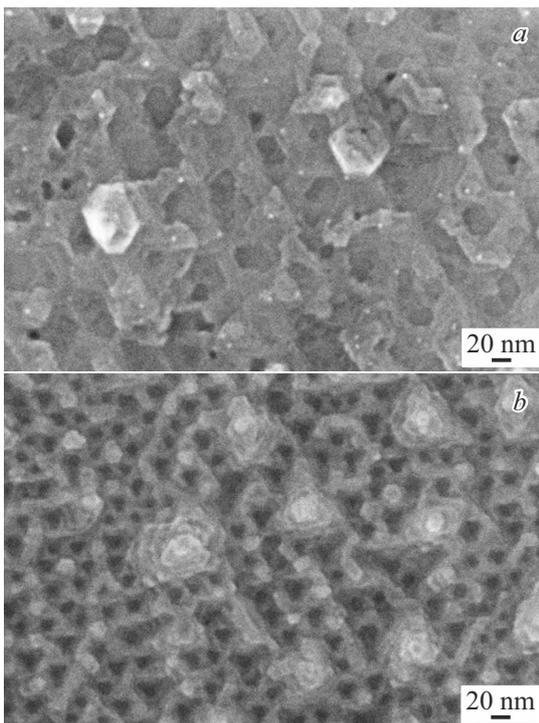
Увеличение энергии ионов аргона до 100 eV, дополненное обязательным условием уменьшения длительности процесса, привело к формированию более мелкого в латеральном направлении однородного нанорельефа. Морфология поверхности для условий обработки  $E_i = 100$  eV,  $t = 10$  s приведена на рис. 5. На поверхности сформировался однородный ансамбль полусферических структур, размеры которых в латеральном направлении и расстояния между краями полусфер не превышали 20 nm.

Для понимания общей картины процессов, происходящих на начальном этапе ионно-плазменной обработки, были проведены дополнительные исследования, связанные с изучением влияния величины энергии ионов  $E_i$  на морфологию поверхности пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при малых временах обработки. Энергия ионов в эксперименте варьировалась в диапазоне 50–150 eV, продолжительность обработки была одинаковой и составляла  $t = 10$  s. Результаты данных исследований сведены на рис. 6. Морфология поверхности не зависела от энергии ионов и картина наблюдаемого нанорельефа была практически идентичной описанному на рис. 5 случаю для  $E_i = 100$  eV,  $t = 10$  s. Это свидетельствует о том, что начальные физические процессы формирования нанорельефа для применяемого диапазона энергий ионов являются одинаковыми, а последующие изменения в создании наноструктур с различными размерами и формой определяются различными температурными режимами, зависящими от энергии ионов и длительности процесса.

В ходе исследований были обнаружены дополнительные возможности в наноструктурировании поверхности теллурида висмута при проведении последовательных ионно-плазменных обработок в разных режимах. Некоторые примеры сформированного нанорельефа в результате двухшаговых обработок приведены на рис. 7, из которых видно, что реализация таких условий увеличивает разнообразие форм и размеров создаваемых ансамблей наноструктур на поверхности теллурида висмута. Важно отметить, что наблюдаемые при ионно-плазменной обработке наноструктуры треугольной и гексагональной формы являются типичными при создании наноструктур на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и объясняются особенностями строения кристаллической решетки теллурида висмута [34–37].



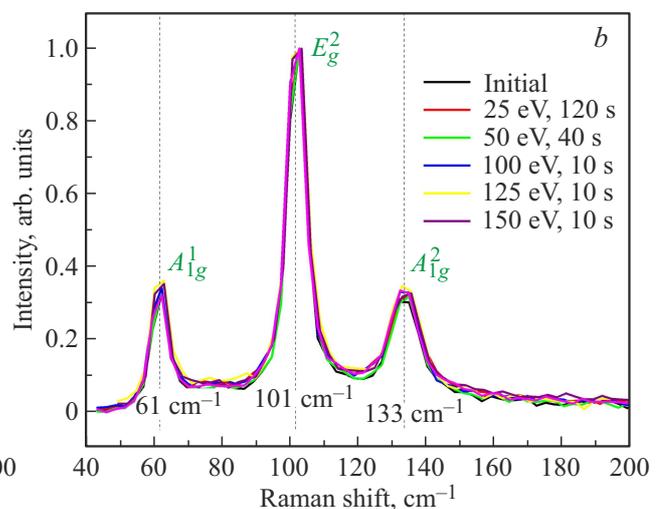
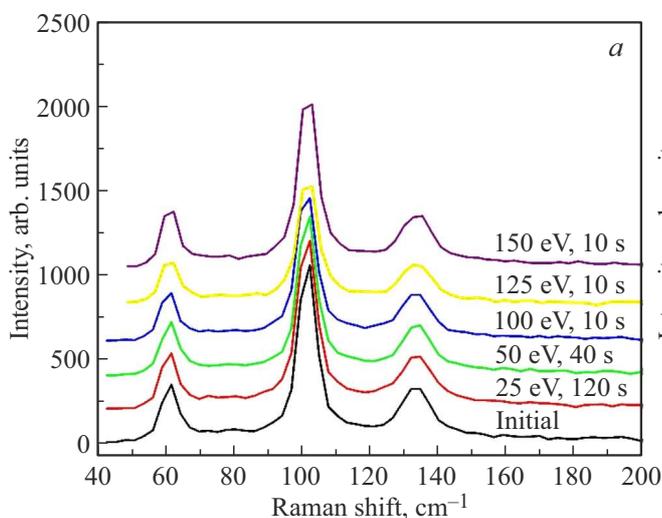
**Рис. 6.** РЭМ-изображения поверхности пленки теллурида висмута после распыления ионами аргона с энергией 50 eV (*a*), 125 eV (*b*), 150 eV (*c*) в течение 10 с. Съемка проведена при отклонении от нормали на  $70^\circ$



**Рис. 7.** Морфология поверхности пленок теллурида висмута после проведения двухшаговых обработок:  $E_i = 25 \text{ eV}$ ,  $t = 120 \text{ s} + E_i = 50 \text{ eV}$ ,  $t = 10 \text{ s}$  (a),  $E_i = 25 \text{ eV}$ ,  $t = 90 \text{ s} + E_i = 100 \text{ eV}$ ,  $t = 10 \text{ s}$  (b).

### 3.2. Химический состав поверхности, данные спектроскопии комбинационного рассеяния

Для изучения возможного изменения химического состава поверхности пленок теллурида висмута после плазменных обработок был применен метод ЭДРА. Измерения выполнялись при напряжении 6 kV при наклоне



**Рис. 8.** Спектры КРС  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до и после обработки в аргоновой плазме при возбуждении 532 nm до (a) и после нормировки на максимум сигнала (b).

образца на угол  $70^\circ$ , что позволяло увеличить соотношение сигналов „поверхность/объем“ и более корректно описывать химический состав на поверхности [33]. В исходном состоянии содержание теллура и висмута на разных участках поверхности составляло  $61.83 \pm 0.10$  и  $38.17 \pm 0.10 \text{ at.}\%$ . После проведения ионно-плазменной обработки во всех описанных выше режимах результат был одинаковым — содержание халькогена уменьшалось, а содержание металла увеличивалось. Эти изменения были небольшими, не превышали для каждого химического элемента 3–4 at.%, однако стабильно подтверждали обогащение поверхности атомами металла. Применение для теоретического анализа известных формул для случая бинарных соединений в рамках линейной каскадной теории [33,38] показало, что отношение парциальных коэффициентов распыления теллура и висмута в рассматриваемом случае составляет 2.4, что должно приводить к преобладающему распылению теллура в двухкомпонентном материале и обогащению поверхности металлом.

Для спектров КРС объемного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характерно [39,40] наличие пиков  $E_g^1$ ,  $A_{1g}^1$ ,  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2 \sim 35, 61, 101, 132 \text{ cm}^{-1}$ . В нашем случае пик  $E_g^1$  не наблюдается, поскольку не пропускается краевым фильтром. Пики  $A_{1g}^1$ ,  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2$  регистрировались во всех образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  как до, так и после плазменных обработок (рис. 8, a). При возбуждении спектров КРС лазером с длиной волны 532 nm (60  $\mu\text{W}$ , 30 s) положение, ширина на полувысоте, и соотношение интенсивностей пиков  $A_{1g}^2$  и  $E_g^2$  не изменялись (рис. 8, b). Аналогичный результат был получен авторами работы [20] при обработке в аргоновой плазме чешуек теллурида висмута толщиной  $\sim 100 \text{ nm}$ .

### 3.3. Оптические характеристики

Экспериментально определенные спектральные зависимости коэффициента отражения  $R$  и коэффициента

пропускания  $T$  представлены на рис. 9 и 10 соответственно. Для необработанного образца значение коэффициента пропускания во всем исследованном спектральном диапазоне практически постоянно и составляет порядка процента. Для подвергнутых плазменной обработке пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в области 1000–1500 nm наблюдалось резкое увеличение значений коэффициента пропускания (рис. 9), характерное для края собственного поглощения полупроводниковых материалов.

Значение коэффициента отражения для необработанной пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для  $\lambda > 500$  nm выходит на плато и составляет 20%. Для всех пленок после плазменной обработки наблюдалось увеличение отражательной способности. Максимальное значение коэффициента отражения на уровне 60% соответствовало энергиям ионов 125 и 150 eV продолжительностью 10 s.

В спектре зеркального оптического отражения (рис. 11) можно выделить несколько четких пиков  $A_1$ – $A_6$ , описанных в [41]. Пик  $A_1$  находится ближе к краю поглощения; вершина основного широкого максимума состоит из двух пиков  $A_2$  и  $A_3$ , коротковолновая часть максимума образована группой пиков  $A_{4,5}$ ,  $A_6$ . Энергетические положения пиков отражательной способности  $A_1$ – $A_6$  пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приведены в табл. 1.

В области от 1 до 4 eV находится один из главных максимумов отражательной способности, содержащий триплетную структуру [42]. Наблюдаемые пики триплета обозначены как  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ . В работе [42] сделано предположение, что триплетная структура обусловлена спин-орбитальным расщеплением, а электронные переходы, ответственные за пики  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , происходят в точке Г (центр зоны Бриллюэна).

Из спектральных данных оптического пропускания ( $T$ ) и отражения ( $R$ ) пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  был рассчитан показатель поглощения ( $\alpha$ ) согласно выражению

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right),$$

где  $d$  — толщина образца.

Известно, что пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются узкощелевыми полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.125–0.16 eV [43,44]. Соответственно, для исходного образца пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в исследуемом спектральном диапазоне 200–2500 nm край собственного поглощения не наблюдается и значение ширины запрещенной зоны не может быть определено. Однако, для обработанных плазмой пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в исследуемом спектральном диапазоне характерно наличие достаточно резкого края поглощения (рис. 9). Линеаризация зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $(h\nu)$  (координаты Тауца) в области высокоэнергетичных фотонов позволяет отнести наблюдаемый край поглощения к прямым разрешенным оптическим переходам. Значения ширины запрещенной зоны исследуемых пленок  $E_g$ , определенные с помощью экстраполяции прямолинейного участка зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $(h\nu)$  до

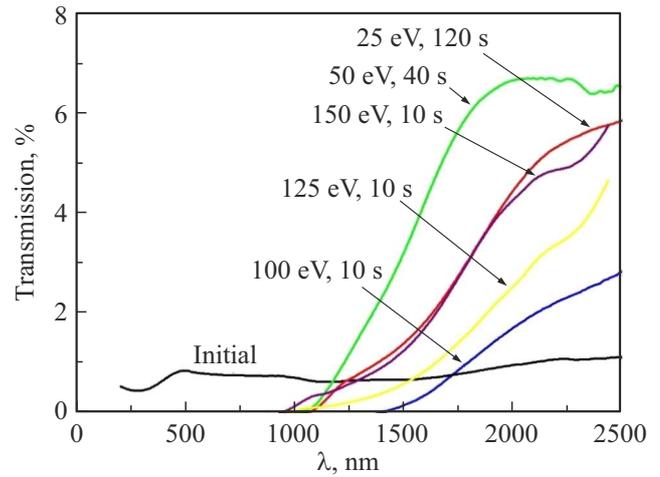


Рис. 9. Спектры оптического пропускания пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до и после обработки в аргонной плазме.

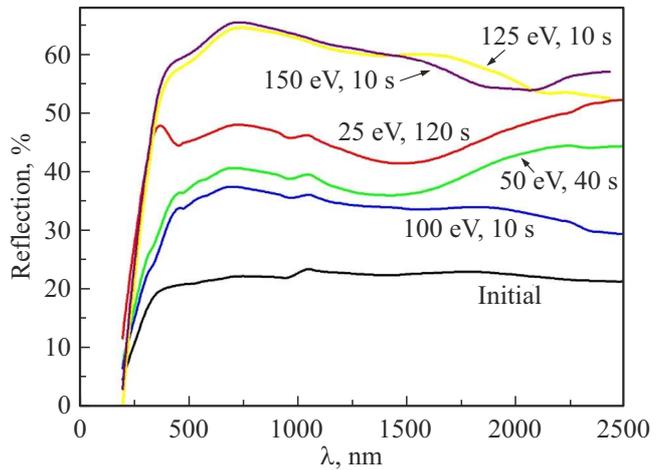


Рис. 10. Спектры зеркального оптического отражения поверхности пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до и после обработки в аргонной плазме.

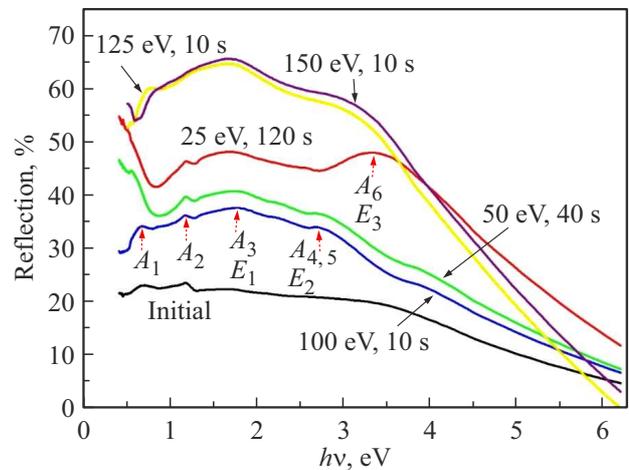


Рис. 11. Спектры зеркального оптического отражения поверхности пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до и после обработки в аргонной плазме — энергетическая зависимость.

**Таблица 1.** Энергетические положения пиков  $A_1$ – $A_6$  отражательной способности поверхности пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 

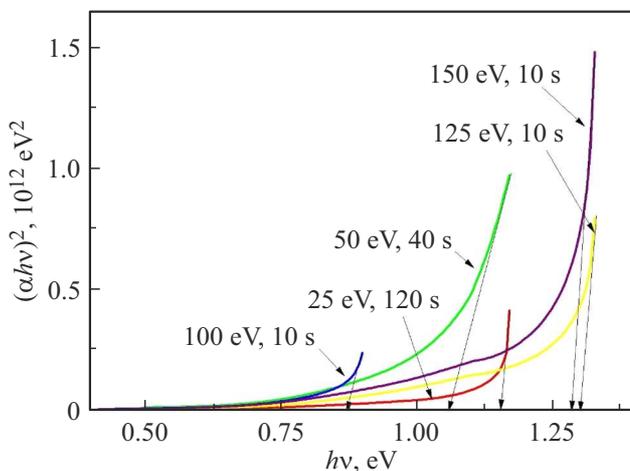
Режимы обработки	Initial state	25 eV, 120 s	50 eV, 40 s	100 eV, 10 s	125 eV, 10 s	150 eV, 10 s	Данные [41]	Данные [42]
$A_1$ , eV	0.71	0.50	0.56	0.67	0.77		0.4 (при 90 К)	
$A_2$ , eV	1.18	1.18	1.18	1.18			1.36	
$A_3(E_1)$ , eV		1.67	1.76	1.76	1.65	1.66	1.80	1.78
$A_{4,5}(E_2)$ , eV			2.67	2.71	2.9	2.89	2.95	
$A_6(E_3)$ , eV		3.34					3.40	3.23

**Таблица 2.** Параметры наноструктур на поверхности и значения ширины запрещенной зоны пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 

Режимы плазменной обработки	25 eV, 120 s	50 eV, 40 s	100 eV, 10 s	125 eV, 10 s	150 eV, 10 s
Форма наноструктур	Плоские выступы треугольной формы	Ямки треугольной формы	Выступы в виде полусферы	Выступы в виде полусферы	Выступы в виде полусферы
Высота наноструктур, nm	20	20	15	15	13
Латеральный размер наноструктур, nm	25	40	20	18	17
Поверхностная плотность, $\text{cm}^{-2}$	$(1-2) \cdot 10^{10}$	$(4-5) \cdot 10^{10}$	$(9-10) \cdot 10^{10}$	$(1-2) \cdot 10^{11}$	$(1-2) \cdot 10^{11}$
Толщина пленки после плазменной обработки, nm	190	74	174	140	90
$E_g$ , eV	1.15	1.06	0.87	1.29	1.28

пересечения с осью абсцисс (рис. 12), представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, наноструктурирование поверхности пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  привело к изменению значения ширины запрещенной зоны. В зависимости от режима плазменной обработки значения  $E_g$  находятся в диапазоне 0.87–1.29 eV. Наблюдаемое существенное

**Рис. 12.** Спектральные зависимости показателя поглощения пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в координатах Тауца.

увеличение ширины запрещенной зоны может быть связано с квантово-размерным эффектом за счет образования наноструктур с характерными размерами десятки нанометров. Согласно модели Ал.Л. Эфроса и А.Л. Эфроса [45], при размерах нанокристаллов менее боровского радиуса носителей заряда, происходит квантово-размерное увеличение ширины запрещенной зоны. Квантово-размерная добавка к ширине запрещенной зоны возрастает обратно пропорционально квадрату линейного размера нанокристаллов [46]. Подобный эффект для теллурида висмута был описан в нескольких статьях [47–49]. В работе [47] для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , состоящих из сферических наночастиц диаметром около 40 nm, было получено значение  $E_g = 0.9$  eV. В работе [48] для наночастиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со средним диаметром 35 nm значение  $E_g$  составило 1.2 eV.

#### 4. Заключение

Результаты исследования показывают, что ионно-плазменная обработка является эффективным средством формирования различных наноструктур на поверхности эпитаксиальных пленок теллурида висмута. Это связано с высокими скоростями распыления слоистого полупроводника  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в аргоновой плазме, что приводит к появ-

лению большого объема „строительного материала“ над поверхностью пленки и к реализации индуцированных плазмой процессов самоформирования наноструктур различной формы и архитектуры. При изменении величины энергии ионов оказалось возможным варьирование морфологии наноструктурированной поверхности и получение наноструктур различных размеров по высоте и в латеральном направлении. Большие перспективы, как показывают первые эксперименты, следует ожидать от проведения многоэтапных обработок, что изменяет протекание процессов наноструктурирования при каждом новом шаге из-за измененной начальной морфологии поверхности. Обнаруженный эффект изменения оптических характеристик тонких пленок теллурида висмута за счет формирования наноструктур на поверхности, заключающийся в существенном увеличении ширины запрещенной зоны до значений 0.87–1.29 eV, может быть использован при создании оптоэлектронных систем на основе  $Bi_2Te_3$ .

### Благодарности

Авторы признательны А.В. Епишину за помощь в проведении исследований.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0017) и Государственной программы научных исследований РБ „Материаловедение, новые материалы и технологии“. 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] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [2] T. Zhang, P. Cheng, X. Chen, J.-F. Jia, X.-C. Ma, K. He, L.L. Wang, H.-J. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X.-C. Xie, Q.-K. Xue. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
- [3] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.-K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. She. *Science* **325**, 178 (2009).
- [4] D.-X. Qu, Y.S. Hor, J. Xiong, R.J. Cava, N.P. Ong. *Science* **329**, 821 (2010).
- [5] Y. Meng, H. Zhong, Z. Xu, T. He, J.S. Kim, S. Han, S. Kim, S. Park, Y. Shen, M. Gong, Q. Xiao, S.-H. Bae. *Nanoscale Horiz.* **8**, 1345 (2023).
- [6] J. Yao, K. Koski, W. Luo, J.J. Cha, L. Hu, D. Kong, V.K. Narasimhan, K. Huo, Y. Cui. *Nature Commun.* **5**, 5670 (2014).
- [7] J. Liu, W. Pan, H. Wang, Z. Zhang, S. Zhang, G. Yuan, C. Yuan, Y. Ren, W. Lei. *Adv. Electron. Mater.* **7**, 2000851 (2021).
- [8] Y. Min, G. Park, B. Kim, A. Giri, J. Zeng, J.W. Roh, S.I. Kim, K.H. Lee, U. Jeong. *ACS Nano* **9**, 7, 6843 (2015).
- [9] Y.J. Lin, I. Khan, S. Saha, C.C. Wu, S.R. Barman, F.C. Kao, Z.H. Lin. *Nature Commun.* **12**, 1, 180 (2021).
- [10] M. Li, H.-W. Lu, S.-W. Wang, R.-P. Li, J.-Y. Chen, W.-S. Chuang, F.-S. Yang, Y.-F. Lin, C.-Y. Chen, Y.-C. Lai. *Nature Commun.* **13**, 938 (2022).
- [11] M. Tang, J.-Y. Zhang, S. Bi, Z.-L. Hou, X.-H. Shao, K.-T. Zhan, M.-S. Cao. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 33285 (2019).
- [12] H. Qiao, J. Yuan, Z. Xu, C. Chen, S. Lin, Y. Wang, J. Song, Y. Liu, Q. Khan, H.Y. Hoh, C.-X. Pan, S. Li, Q. Bao. *ACS Nano* **9**, 2, 1886 (2015).
- [13] E.K. Belonogov, V.A. Dybov, A.V. Kostyuchenko, S.B. Kushnev, D.V. Serikov, S.A. Soldatenko, M.P. Sumets. *Lett. Mater.* **10**, 2, 189 (2020).
- [14] Z. Yue, Q. Chen, A. Sahu, X. Wang, M.Gu. *Mater. Res. Express* **4**, 12, 126403 (2017).
- [15] S. Kudo, S. Tanaka, K. Miyazaki, Y. Nishi, M. Takashiri. *Mater. Trans.* **58**, 3, 513 (2017).
- [16] Q.-X. Guo, Z.-X. Ren, Y.-Y. Huang, Z.-C. Zheng, X.-M. Wang, W. He, Z.-D. Zhu, J. Teng. *Chin. Phys. B* **30**, 6, 067307 (2021).
- [17] N.I. Fedotov, A.A. Maizlakh, V.V. Pavlovskiy, G.V. Rybalchenko, S.V. Zaitsev-Zotov. *Surf. Interfaces* **31**, 102015 (2022).
- [18] L.D. Zhao, B.-P. Zhang, W.S. Liu, H.L. Zhang, J.-F. Li. *J. Alloys Compd.* **467**, 91 (2009).
- [19] I. Levchenko, K. Ostrikov. *J. Phys. D* **40**, 8, 2308 (2007).
- [20] I. Childres, J. Tian, I. Miotkowski, Y. Chen. *Phil. Mag.* **93**, 6, 681 (2013).
- [21] M. Song, J.H. Chu, J. Zhou, S. Tongay, K. Liu, J. Suh, H. Chen, J.S. Kang, X. Zou, L. You. *Nanotechnology* **26**, 26, 265301 (2015).
- [22] J. Jadwiszczak, D.J. Kelly, J. Guo, Y. Zhou, H. Zhang. *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 4, 1505 (2021).
- [23] Y. You, J. Park, J. Kimz. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **12**, 075009 (2023).
- [24] C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, S.L. Morelhão, E. Abramof. *J. Appl. Phys.* **119**, 165303 (2016).
- [25] S.L. Morelhão, S. Kycia, S. Netzke, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, E. Abramof. *J. Appl. Phys. Lett.* **112**, 10, 101903 (2018).
- [26] P. Ngabonziza. *Nanotechnology* **33**, 19, 192001 (2022).
- [27] C.I. Fornari, E. Abramof, P.H.O. Rappl, S.W. Kycia, S.L. Morelhão. *MRS Adv.* **5**, 1891 (2020).
- [28] O. Caha, A. Dubroka, J. Humlíček, V. Holý, H. Steiner, M. Ul-Hassan, J. Sanchez-Barriga, O. Rader, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, G. Bauer, G. Springholz. *Crystal Growth & Design* **13**, 8, 3365 (2013).
- [29] H. Steiner, V. Volobuev, O. Caha, G. Bauer, G. Springholz, V. Holý. *J. Appl. Cryst.* **47**, 1889 (2014).
- [30] Y. Tanaka, Y. Krockenberger, Y. Kunihashi, H. Sanada, H. Omi, H. Gotoh, K. Oguri. *Appl. Phys. Express* **15**, 6, 065502 (2022).
- [31] Y. Nie, A.T. Barton, R. Addou, Y. Zheng, L.A. Walsh, S.M. Eichfeld, R. Yue, C. Cormier, C. Zhang, Q. Wang, C. Liang, J.A. Robinson, M. Kim, W. Vandenberghe, L. Colombo, P.-R. Cha, R.M. Wallace, C.L. Hinkle, K. Cho. *Nanoscale* **10**, 31, 15023 (2018).

- [32] S. Zimin, E. Gorlachev, I. Amirov. Inductively Coupled Plasma Sputtering: Structure of IV–VI Semiconductors. In: Encyclopedia of Plasma Technology. 1st ed. CRC Press, N.Y. (2017). P. 679–691.  
<https://doi.org/10.1081/E-EPLT-120053966>  
<https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1081/E-EPLT-120053966>
- [33] С.П. Зимин, И.И. Амиров, М.С. Тиванов, Н.Н. Колесников, О.В. Королик, Л.С. Ляшенко, Д.В. Жигулин, Л.А. Мазалецкий, С.В. Васильев, О.В. Савенко. ФТТ **65**, *4*, 692 (2023). [S.P. Zimin, I.I. Amirov, M.S. Tivanov, N.N. Kolesnikov, O.V. Korolik, L.S. Lyashenko, D.V. Zhyhulin, L.A. Mazaletskiy, S.V. Vasilev, O.V. Savenko. Phys. Solid State **65**, *4*, 671 (2023)].
- [34] G. Hao, X. Qi, L. Yang, Y. Liu, J. Li, L. Ren, F. Sun, J. Zhong. AIP Adv. **2**, *1*, 012114 (2012).
- [35] Y. Zhao, M. de la Mata, R.L.J. Qiu, J. Zhang, X. Wen, C. Magen, X.P.A. Gao, J. Arbiol, Q. Xiong. Nano Res. **7**, *9*, 1243 (2014).
- [36] W. Lu, Y. Ding, Y. Chen, Z.L. Wang, J. Fang. J. Am. Chem. Soc. **127**, *28*, 10112 (2005).
- [37] Y. Hosokawa, K. Tomita, M. Takashiri. Sci. Rep. **9**, 10790 (2019).
- [38] P. Sigmund. Elements of sputtering theory. In: Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering / Eds T. Som, D. Kanjilal. Pan Stanford Publishing (2013). P. 1–40.  
<https://doi.org/10.4032/9789814303767>
- [39] W. Richter, C.R. Becker. Phys. Status Solidi B **84**, 619 (1977).
- [40] W. Kullmann, J. Geurts, W. Richter, N. Lehner, H. Rauh, U. Steigenberger, G. Eichhorn, R. Geick. Phys. Status Solidi B **125**, 131 (1984).
- [41] V.V. Sobolev, S.D. Shutov, Y.V. Popov, S.N. Shestatskii. Phys. Status Solidi B **30**, 349 (1968).
- [42] D.L. Greenaway, G. Harbeke. J. Phys. Chem. Solids **26**, *10*, 1585 (1965).
- [43] P. Pecheur, G. Toussaint. Phys. Lett. A **135**, *3*, 223 (1989).
- [44] I.G. Austin. Proc. Phys. Soc. **72**, *4*, 545 (1958).
- [45] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП **16**, *7*, 1209 (1982).
- [46] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин. ФТП **46**, *10*, 1309 (2012).
- [47] Y. Saberi, S.A. Sajjadi, H. Mansouri. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **31**, 18988 (2020).
- [48] P. Srivastava, K. Singh. J. Exp. Nanosci. **9**, *10*, 1064 (2014).
- [49] J. Dheera, R. Sathyamoorthy, S. Velumani. Mater. Charact. **58**, *8–9*, 782 (2007).

Редактор Ю.Э. Кутяев