

06

## Формирование полых свинцовых структур на поверхности пленок PbSe при обработке в аргоновой плазме

© С.П. Зимин<sup>1</sup>, И.И. Амиров<sup>2</sup>, В.В. Наумов<sup>2</sup>, К.Е. Гусева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

<sup>2</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, Ярославль, Россия

E-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2018 г.

Предложены условия плазменного распыления эпитаксиальных систем PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) в высокоплотной аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления, при которых на поверхности пленок селенида свинца формируются субмикронные полые структуры свинца. Обработка проводилась при низкой энергии ионов Ar<sup>+</sup> (20–30 eV), близкой к пороговой энергии распыления, при временах обработки 60–240 с. С помощью методов электронной микроскопии и локального энергодисперсионного рентгеновского анализа описаны свойства получаемых объектов. Показано, что размеры структур, их форма и поверхностная плотность изменяются в широких пределах и определяются временем плазменной обработки и температурой поверхности. Рассматриваются физические процессы, приводящие к формированию ансамбля полых частиц свинца в процессе плазменного распыления.

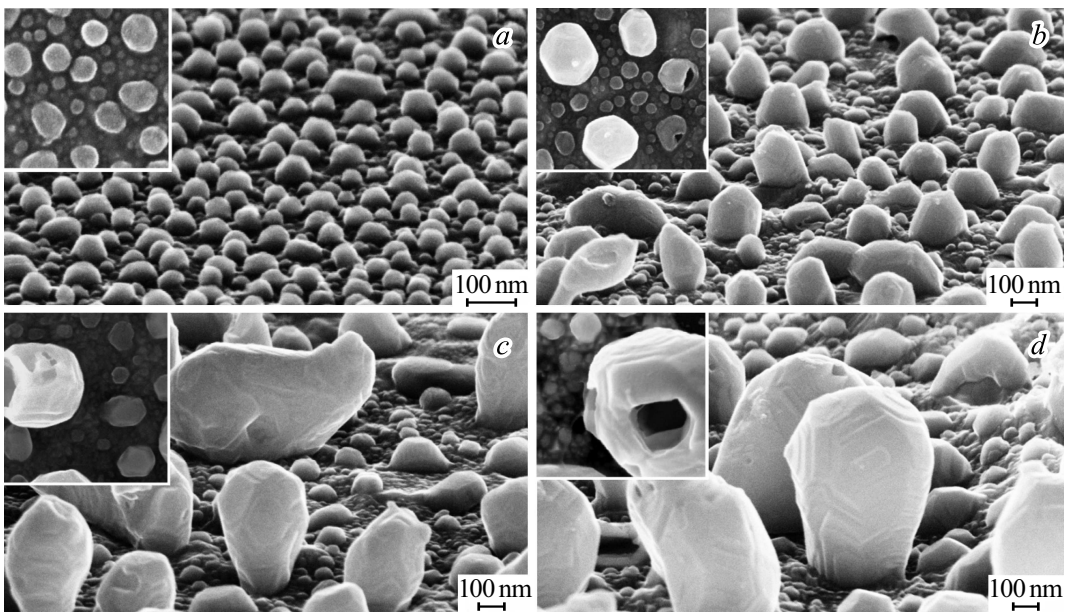
DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46288.17277

В последние годы ведутся активные работы по созданию наноструктурированных систем на основе халькогенидов свинца PbX (X = Te, Se, S), имеющих большие перспективы в устройствах альтернативной энергетики, системах опто- и наноэлектроники, термоэлектрических устройствах, элементах биологии и медицины и т.д. [1]. Среди многочисленных методов создания низкоразмерных 0D-, 1D- и 2D-структур на основе халькогенидов свинца особое место занимают сухие методы плазменного наноструктурирования материалов [2–4]. Исследования последних лет в этом направлении показали широкие возможности

управления параметрами и формой наноструктур путем вариации режимов плазменной обработки, в частности путем изменения энергии бомбардирующих ионов в диапазоне 200 eV–150 keV. При этом неизученными являются процессы модификации поверхности халькогенидов свинца при ионной бомбардировке ионами малых энергий. Целью настоящей работы являются исследования воздействия ионов аргона с энергиями вблизи порога распыления на морфологические характеристики поверхности эпитаксиальных пленок селенида свинца.

Исследования проводились на пленках PbSe толщиной 3  $\mu\text{m}$ , выращенных на подложках монокристаллического Si(111) с буферными слоями CaF<sub>2</sub> толщиной 2–4 nm методом молекулярно-лучевой эпитаксии (ЕТН, Цюрих) [5]. Пленки селенида свинца были монокристаллическими и имели ориентацию [111] вдоль оси роста. Плазменная обработка эпитаксиальных структур PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) выполнялась в реакторе плотной плазмы высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда (13.56 MHz) низкого давления, подробно описанном в [2]. Образцы устанавливались на анодированном подложкодержателе и в процессе плазменной обработки испытывали нагрев за счет ионной бомбардировки. Откачка камеры осуществлялась турбомолекулярным насосом, предельный остаточный вакуум составлял  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr. Эксперименты проводились при следующих параметрах: ВЧ-мощность индуктора 800 W, расход Ar 10 sccm, рабочее давление 0.07 Pa, ВЧ-мощность смещения на электроде-подложкодержателе 0 W. При отсутствии ВЧ-смещения средняя энергия ионов аргона в процессах распыления составляла  $\sim 25$  eV, время обработки варьировалось в интервале 60–240 s. Исследование морфологии поверхности пленочных структур проводилось методом растровой электронной микроскопии на установке Supra 40 Carl Zeiss, локальное определение химического состава осуществлялось на основе данных энергодисперсионного микроанализа, полученных с использованием приставки INCA Energy Oxford Instruments.

Эксперименты по изучению процессов плазменного распыления пленок селенида свинца без подачи ВЧ-мощности смещения показали, что травление поверхности характеризуется очень малыми скоростями  $\sim 0.5$  nm/s. Эта величина более чем на порядок меньше значений 12–15 nm/s для скоростей распыления пленок PbSe при мощности смещения 300 W (энергия ионов 200 eV) [6]. На рис. 1 показано изменение морфологии поверхности пленок после плазменной обработки в течение 1–4 min. При минимальном времени обработки, равном



**Рис. 1.** Динамика изменения морфологии поверхности пленок селенида свинца после плазменной обработки в течение 60 (*a*), 120 (*b*), 180 (*c*) и 240 s (*d*). Съемка проводилась при наклоне  $70^\circ$ . На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки  $0^\circ$ .

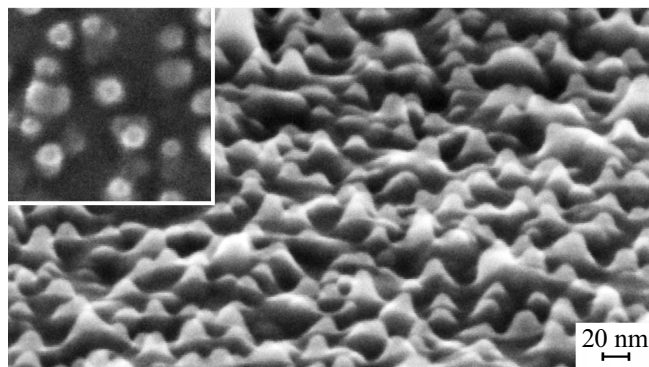
60 s, на поверхности образовывались две группы выступов (рис. 1, *a*). На фоне мелких наноструктур с размерами 10–30 nm формировались более крупные образования, латеральные размеры которых составляли 40–50 nm. При увеличении времени обработки размеры крупных выступов возрастали. Для максимального времени 240 s (рис. 1, *d*) латеральные размеры находились в диапазоне 500–700 nm. Поверхностная плотность структур при учете выступов всех размеров уменьшалась с  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  для времени обработки 60 s до  $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  для времени 120 s, а при больших временах (180–240 s) выходила на постоянное значение  $(5–7) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

Часть крупных выступов имела кристаллографическую огранку и приобретала форму усеченного октаэдра (truncated octahedron). На некоторых из них видны отверстия (рис. 1, *b–d*), свидетельствующие о наличии внутренних полостей. Выступы, в которых нет явных отверстий, также могут быть полыми, поскольку отверстия в них могут быть закрыты нарастающими слоями. Дополнительным аргументом в пользу формирования полых структур является тот факт, что рассчитанный объем выращенных на поверхности селенида свинца крупных выступов оказался в 3–5 раз больше объема распыленной пленки, что невозможно объяснить сплошным строением анализируемых образований.

Для определения химического состава сформированных структур был применен нестандартный метод энергодисперсионного анализа, позволяющий локально зондировать исследуемые объекты. Суть метода состояла в том, что рентгеновский детектор работал в режиме анализатора, при этом анализируемый участок поверхности малого размера ( $50 \times 50 \text{ nm}$ ) удерживался в окне, которое обычно используется для настройки электронного изображения. С помощью кратковременного переключения в полноэкранный режим окно передвигалось вслед за дрейфом изображения. Ускоряющее напряжение было 6 kV. Если для исходной поверхности содержание Se и Pb было практически одинаковым (50.1 at.% Se, 49.9 at.% Pb), то после обработки в течение 60 s наблюдалось увеличение содержания свинца на поверхности до 51.3–51.6 at.%. При времени травления 120 s для участка поверхности между выступами концентрация свинца продолжала увеличиваться (56–57 at.%), а для объема крупных частиц она уже составляла 66–69 at.%. Для максимального времени обработки 240 s количество свинца в крупных выступах находилось в диапазоне 93–96 at.%, при этом содержание металла в областях между выступами также было значительным и

варьировалось в пределах 74–86 at.%. Таким образом, наблюдаемые структуры, полученные при времени более 120 s, представляют собой полые металлические образования свинца с небольшим содержанием халькогена, а поверхность пленки обогащена металлом. Для подтверждения этого факта показательным был эксперимент по определению химического состава структурированной неровной поверхности при наклоне образца, в котором электроны падали на поверхность не по нормали, а под углом  $70^\circ$  к нормали. В этом случае выступы на поверхности возбуждаются так же, а пространство между ними за счет затенения значительно меньше. Применение такой методики съемки показало, что если для исходной поверхности PbSe соотношение Pb:Se составляло 0.99, то после плазменной обработки в течение 240 s это соотношение, в котором основной вклад определяется выступами, стало больше 10.

Наблюдение свинцовых частиц, имеющих форму усеченного октаэдра, неоднократно описано в литературе при использовании различных методик получения (см., например, [7]). Нами в [1] было описано появление квазисферических наночастиц свинца в микрозазоре под маской при распылении в плазме халькогенидов свинца и показана их роль в формировании нанонитей PbSe. Однако наблюдение в данной работе субмикронных полых частиц Pb на распыляемой поверхности было в определенной мере неожиданным. В настоящее время не существует единой развитой теории формирования полых частиц, и каждый исследователь пытается построить свою модель с учетом особенностей своего эксперимента [8]. Для объяснения появления полых свинцовых частиц можно предложить следующую гипотезу. Процесс распыления селенида свинца сопровождается вылетом бинарных молекул PbSe, часть которых подвергается диссоциации под действием ультрафиолетового излучения плазмы. Поэтому над распыляемой поверхностью появляется среда, состоящая из молекул PbSe, тяжелых атомов свинца и летучих атомов селена. Происходящие процессы переосаждения атомов свинца на поверхность способствуют ее обогащению металлом. Процесс бомбардировки сопровождается нагревом поверхности до высоких температур. Оценки показали, что для условий данного эксперимента в предположении нагрева образца только за счет ионной бомбардировки их температура может увеличиться до  $100^\circ\text{C}$  за минимальное время обработки 60 s. В результате этого при больших временах обработки скопления атомов свинца способны перейти в жидкое состояние. На



**Рис. 2.** Морфология наноструктурированной поверхности пленок PbSe, полученной при плазменной обработке в режиме термостабилизации в результате четырех шагов по 60 s.

первых этапах плазменной обработки происходит образование пористых зародышей из смеси разнородных атомов, впоследствии из-за преобладающего осаждения свинца зародыш покрывается металлической оболочкой. Сильный нагрев способствует активным диффузионным процессам атомов Pb и Se на поверхности и в объеме структуры, активизируя образование внутренних пор за счет эффекта Киркендалла [9]. В конечном итоге при больших временах плазменной обработки это приводит к росту полых структур свинца. Важно отметить, что именно высокая температура поверхности является ответственной за формирование полых структур. Для подтверждения этого нами был проведен дополнительный эксперимент, в котором исследуемые образцы для отвода тепла помещались на подложкодержатель через вакуумную смазку, а обработка проводилась последовательными шагами длительностью 60 s с охлаждением образцов до комнатной температуры после каждого шага. На рис. 2 приведено изображение развитого нанорельефа на поверхности пленки PbSe после плазменного травления шагами 60 + 60 + 60 + 60 s, на котором полностью отсутствуют полые свинцовые образования.

Результаты настоящей работы позволяют говорить о том, что распыление пленок и кристаллов халькогенидов свинца в условиях

низких значений энергий ионов, близких к порогу распыления, приводит не только к появлению новых технологических возможностей формирования наноструктур PbX, но и к созданию нано- и микроструктурированных интегральных гетеросистем. Реализованный метод дополняет возможности известного химического метода выращивания полых свинцовых структур при быстрой инжекции свинцовых прекурсоров в водный раствор NaBH<sub>4</sub> [10].

Работа выполнена в рамках инициативной НИР ЯрГУ АААА-А16-116070610023-3 и частично в рамках Государственного задания ФАНО России. РЭМ-исследования проведены в ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Авторы признательны Х. Цогу (H. Zogg, ETH, Zurich) за предоставление образцов PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111).

## Список литературы

- [1] *Зимин С.П., Горлачев Е.С.* Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: Изд-во ЯрГУ, 2011. 232 с.
- [2] *Zimin S., Gorlachev E., Amirov I.* // Encyclopedia of plasma technology / Ed. J.L. Shohet. N.Y.: CRC Press, 2017. V. 1. P. 679–691.
- [3] *Ostrikov K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 224009.
- [4] *Gupta S., Agarwal D.C., Khan S.A., Neeleshwar S., Ojha S., Srivastava S., Tripathi A., Amirthapandian S., Panigrahi B.K., Avasthi D.K.* // Mater. Sci. Eng. B. 2014. V. 184. P. 58–66.
- [5] *Zogg H., Arnold M., Felder F., Rahim M., Ebnetter C., Zasavitskiy I., Quack N., Blunier S., Dual J.* // J. Electron. Mater. 2008. V. 37. N 9. P. 1497–1503.
- [6] *Зимин С.П., Амиров И.И., Наумов В.В.* // ФТП. 2016. Т. 50. В. 8. С. 1146–1150.
- [7] *Wang H., Zhu H.* // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 487 (1–9).
- [8] *Номоев А.В.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 10. С. 35–42.
- [9] *Lou X.W., Archer L.A., Yang Z.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. N 21. P. 3987–4019.
- [10] *Lee G., Choi S., Lee Y.H., Park J.T.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2009. V. 30. N 5. P. 1135–1138.