

13,12

Морфология поверхности и структурные свойства кристаллов GaTe после ионно-плазменной обработки

© С.П. Зимин^{1,2}, И.И. Амиров¹, М.С. Тиванов³, Н.Н. Колесников⁴, О.В. Королик³, Л.С. Ляшенко³, Д.В. Жигулин⁵, Л.А. Мазалецкий^{2,1}, С.В. Васильев¹, О.В. Савенко²

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

² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

³ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

⁴ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черногоровка, Россия

⁵ Государственный центр „Белмикрoанализ“, ОАО „ИНТЕГРАЛ“ — управляющая компания холдинга „ИНТЕГРАЛ“, Минск, Беларусь

E-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2023 г.

В окончательной 21 февраля 2023 г.

Принята к публикации 1 марта 2023 г.

Исследовано влияние ионно-плазменной обработки на физические свойства поверхности кристаллов GaTe. Кристаллы теллурида галлия были выращены методом вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа аргона 10.0 МПа при температуре 1000°C и скорости перемещения зоны 9 mm/hr. Обработка осуществлялась в реакторе плотной аргоновой плазмы ВЧ индукционного разряда низкого давления при энергии ионов аргона 100–200 eV в течение 15–120 s. С использованием методов растровой электронной микроскопии показано, что в процессе обработки на поверхности происходило образование нано- и субмикронных структур различной архитектуры (нановыступы, наноконусы, капельные структуры). Показано, что процессы распыления сопровождаются обогащением приповерхностного слоя атомами металла и снижением содержания кислорода. Методами рентгеновской дифрактометрии доказано формирование нано- и субмикронных капель галлия на поверхности. Анализ спектров комбинационного рассеяния света показал уменьшение оксидных фаз теллура после плазменной обработки. Установлено, что модификация поверхности GaTe приводит к подавлению зеркального оптического отражения в диапазоне 0.4–6.2 eV.

Ключевые слова: теллурид галлия, ионно-плазменная обработка, наноструктуры, рентгеновская дифрактометрия, комбинационное рассеяние света, спектры отражения.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55310.21

1. Введение

Теллурид галлия (GaTe) занимает важное положение среди полупроводников A^3B^6 . За счет своих уникальных свойств материал широко используется при разработке электронных приборов и устройств оптоэлектроники. Теллурид галлия относится к слоистым полупроводникам [1], легко формируется в виде 2D структур [2–6], имеет энергетическую диаграмму с прямой зоной [7–9], может существовать в различных структурных модификациях [10–13], имеет ярко выраженную анизотропию свойств [8,14–16]. Эти и другие свойства позволяют применять кристаллы, пленки и 2D структуры (nanosheets, nanoflakes) GaTe при разработке фотодетекторов и солнечных элементов [17,18], транзисторов и фототранзисторов [19–21], элементов электроники и фотоники [22–24], устройств фотокатализа [25,26], литий-ионных элементов [27] и т.д.

В настоящее время наряду с активным изучением низкоразмерных 2D систем проводятся комплексные исследования по формированию и использованию 1D объектов на основе теллурида галлия. Первые результаты по созданию нанопроволок GaTe были описаны в работе [28]. Авторы использовали парогозовый метод для синтеза нанопроволок теллурида галлия на кремниевых подложках с островками золота, что позволило в дальнейшем сформировать на полученных низкоразмерных 1D объектах полевые транзисторы и гибкие фотодетекторы. Свойства pseudo-1D структур на основе теллурида галлия описаны в работе [29]. Авторы [25,30] предложили на основе сформированных нанонитей GaTe создавать фотодетекторы с расширенным спектральным диапазоном и использовать 1D структуры в качестве активных фотокатализаторов. В работе [31] показана возможность выращивания нанонитей теллурида галлия высокого структурного совершенства на подложках Si/SiO₂ при использовании парогозового метода без до-

полнительного металла-катализатора. Анализ этих работ показывает актуальность разработки новых подходов к формированию наноразмерных структур GaTe и к созданию нетривиальных низкоразмерных структур на поверхности кристаллов и пленок теллурида галлия.

Известно [32], что метод ионно-плазменной обработки позволяет эффективно модифицировать поверхность твердых тел и приводить к ее наноструктурированию. В наших работах [33–36] показаны примеры успешного формирования наноструктур различного вида (нанонитей, наностержней, наноконусов и т.д.) при ионно-плазменной обработке кристаллов и пленок различных полупроводников (PbS, PbTe, PbSe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Cu(In,Ga)Se_2$, $Cu_{2-x}Se$, In_2S_3 и др.). Целью данной работы явилось изучение возможности наноструктурирования поверхности кристаллов GaTe при обработке в аргоновой плазме.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы теллурида галлия были выращены методом вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа аргона 10.0 МПа при температуре 1000°C и скорости перемещения зоны 9 мм/ч. Детали технологического процесса и свойства получаемых кристаллов GaTe подробно описаны в работе [10]. Слиток раскалывался перпендикулярно оси роста на пластины толщиной около 1 мм. Наноструктурирование поверхности пластины осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Режимы обработки были следующими: расход аргона 20 сссм, рабочее давление в реакторе 0.14 Па, ВЧ-мощность на индукторе 800 W, мощность ВЧ-смещения на алюминиевом подложкодержателе 125 и 250 W. Средняя энергия (E_i) ионов Ar^+ , определяемая величиной ВЧ-мощности смещения, составляла при этом ~ 100 eV и ~ 200 eV соответственно. Плотность ионного тока равнялась $5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Продолжительность ионно-плазменной обработки (t) находилась в интервале 15–120 с. Температура поверхности образца зависела от энергии ионов и от времени обработки, достигая ~ 500 K при использовании ионов аргона с энергией 200 eV в течение 30 с [33].

Морфология поверхности изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установках Supra 40 (Carl Zeiss) и S-4800 (Hitachi) в режиме регистрации вторичных электронов. Локальный химический анализ и элементное картирование проводились с помощью приставок энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) INCA Energy (Oxford Instruments) и Quantex 200 (Bruker). Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ARL X'tra (Switzerland) с использованием $Cu K_\alpha$ излучения.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись с помощью спектрометра с конфокальным микроскопом Nanofinder HE (LOTIS TII). Возбуждение

осуществлялось твердотельным лазером в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и оптической мощностью $\sim 60 \mu\text{W}$. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в пятно диаметром $\sim 0.6 \mu\text{m}$. Обратнорассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 600 mm^{-1} , что позволяло получать спектральное разрешение не хуже 3 cm^{-1} .

Спектры зеркального оптического отражения регистрировались с помощью спектрофотометра Photon RT (EssentOptics). Спектры отражения получены со спектральным разрешением не хуже 5 нм в диапазоне длин волн 200–3000 нм в неполяризованном свете, падающем на поверхность образца под углом 8° . Размер пучка оптического излучения на исследуемой поверхности составлял около $4.5 \times 4.5 \text{ mm}^2$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология поверхности

Морфология поверхности кристаллов теллурида галлия в исходном состоянии показана на рис. 1, а. Сколотые поверхности GaTe имели зеркальное состояние со слабо выраженным нанорельефом. Процессы ионно-плазменной обработки ионами аргона с энергией 100 или 200 eV привели к существенной модификации поверхности, связанной в общем случае как с селективным распылением теллурида галлия, так и с различным характером переосаждения химических элементов на поверхность. Скорости распыления кристаллов теллурида галлия, определенные на основании измерения высот ступеней травления под маской, составили $1.6 \pm 0.4 \text{ nm/s}$ для 100 eV и $7.8 \pm 0.2 \text{ nm/s}$ для 200 eV. Полученные значения скоростей распыления сравнимы со скоростями распыления кристаллов и пленок халькогенидов свинца и превосходят данный показатель для известных полупроводниковых материалов (Si, InN, GaN, InSb, GaAs и др.) для близких условий распыления [33]. Одной из возможных причин относительно высоких скоростей распыления GaTe является слоистое строение материала со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями.

Вариация условий ионно-плазменного распыления в интервале энергий ионов 100–200 eV и времени процесса в интервале 15–120 с показала, что наблюдаемая картина изменения морфологии поверхности может быть описана в рамках трех типичных ситуаций: нановыступы (изменения по *типу А*, рис. 1, б), наноконусы (изменения по *типу В*, рис. 1, с), капли (изменения по *типу С*, рис. 1, д). В случае бомбардировки ионами аргона с энергией 100 eV при $t = 30$ –120 с нанорельеф поверхности становился более выраженным по сравнению с исходным состоянием (рис. 1, б), высоты выступов увеличились до 40 нм, на поверхности начинали формироваться локальные области с латеральными размерами до 60 нм. При обработке ионами аргона с энергией 200 eV в течение 15–45 с на поверхности

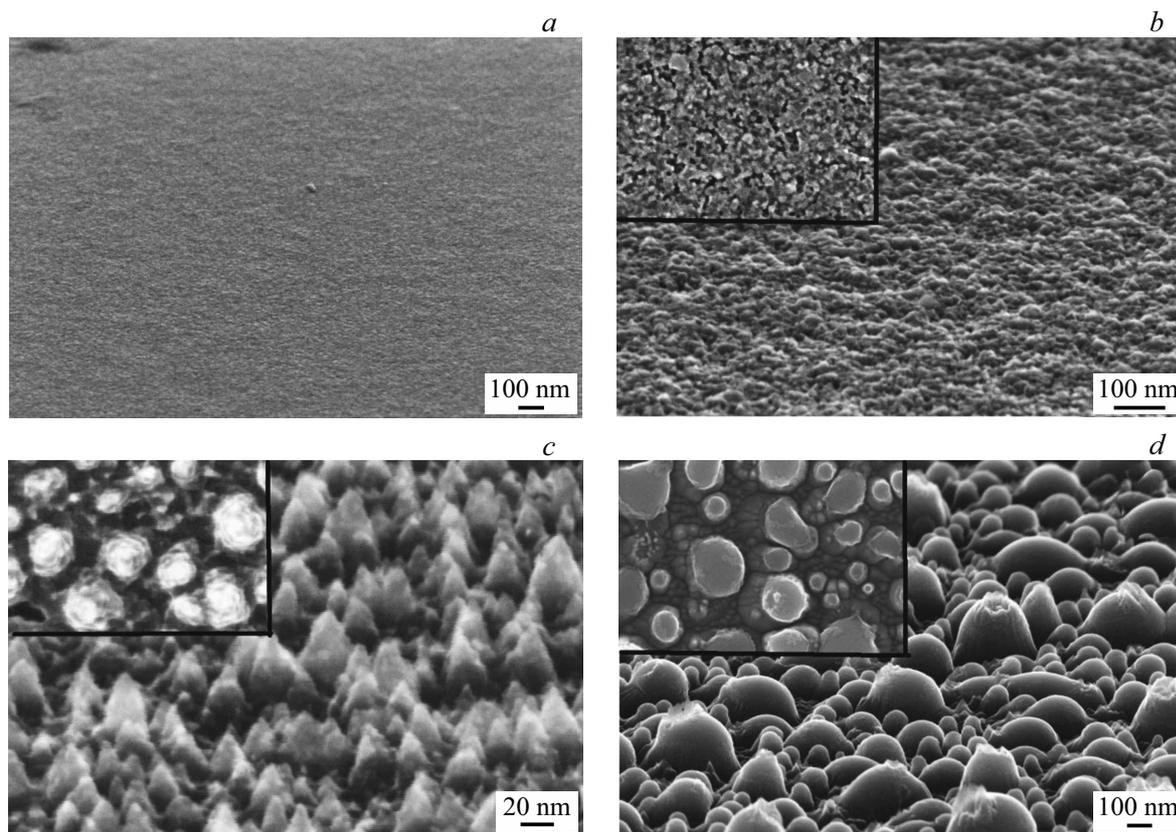


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности кристаллов GaTe после различных видов обработки. *a* — исходное состояние; *b* — обработка 100 eV, 120 s; *c* — обработка 200 eV, 45 s; *d* — обработка 200 eV, 60 s. Угол съемки 70°, на вставках показаны изображения без наклона образца.

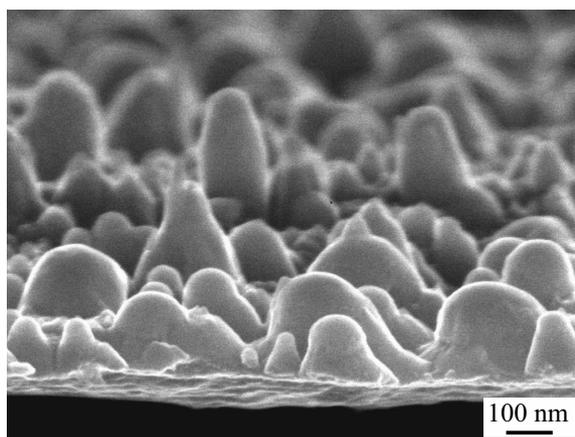


Рис. 2. РЭМ-изображение вертикального скола кристалла теллурида галлия с крупными каплями полусферической формы и конусообразными структурами между ними. $E_i = 200$ eV, $t = 60$ s (*min C*).

формировался ансамбль наноконусов (рис. 1, *c*). Высоты этих наноконусов достигали 50 nm, поверхностная плотность находилась в диапазоне $(0.8-3) \cdot 10^{10}$ cm⁻². При реализации условий $E_i = 200$ eV, $t = 45-120$ s на

поверхности кристаллов GaTe появлялись (рис. 1, *d*) структуры в форме крупных капель полусферической формы с латеральными размерами 100–500 nm. Между этими крупными каплями располагались наноструктуры с наноклапьями на вершине с диаметром до 100 nm. С целью установления строения структур с наноклапьями было выполнено РЭМ-исследование архитектуры таких объектов на вертикальном сколе кристалла. На рис. 2 приведено типичное изображение скола, на котором темная область соответствует объему кристалла. Из анализа изображений следует, что нижняя часть образующихся структур имеет конусообразную форму высотой до 200 nm, в верхней части которой расположена квазисферическая капля.

3.2. Химический состав поверхности

Исследование химического состава кристаллов GaTe в исходном состоянии, проведенное методом ЭДРА, показало, что отношение атомных концентраций галлия и теллура для изучаемых кристаллов в разных точках съемки находится в интервале 1.04–1.12. Дополнительно в приповерхностных слоях фиксировалось наличие атомов кислорода (44–53 at.%), что связано с известными активными окислительными процессами на

Соотношение химических элементов в приповерхностной области кристаллов GaTe в исходном состоянии и после плазменной обработки

| Состояние поверхности | Ga/Te | Ga/Te при наклоне | Содержание кислорода, at.% |
|----------------------------|-----------|-------------------|----------------------------|
| Исходное состояние | 1.04–1.12 | 1.02–1.11 | 44–53 |
| <i>тип A</i> : нановыступы | 1.22–1.70 | 1.94–2.02 | 12–28 |
| <i>тип B</i> : наноконусы | 1.52–1.78 | 1.96–2.19 | 5–15 |
| <i>тип C</i> : капли | 2.07–2.19 | 2.26–2.37 | 1–3 |

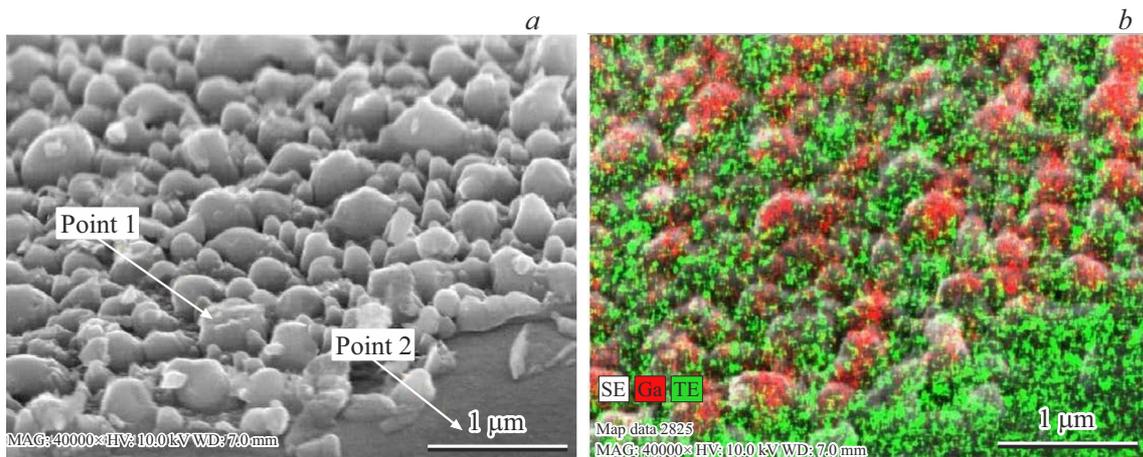


Рис. 3. Картирование участка поверхности кристалла GaTe, содержащего капли на поверхности. $E_i = 200 \text{ eV}$, $t = 60 \text{ s}$ (*тип C*).

поверхности теллурида галлия [26]. Проведение ионно-плазменной обработки в различных режимах привело к изменению соотношения химических элементов металла и халькогена в приповерхностном слое. Эти изменения зависели от происходящей модификации поверхности и отражены в таблице. Определение элементного состава было выполнено в двух вариантах. Поскольку область анализа в методе ЭДРА захватывает поверхность и часть объема образца, то наряду со стандартной съемкой без наклона образца проводилась дополнительная съемка при наклоне 70° , позволяющая уменьшить вклад от объема. Определение содержания кислорода проводилось по стандартной методике без наклона образца.

Данные таблицы показывают, что при всех режимах ионно-плазменной обработки наблюдаются процессы обогащения поверхности кристалла атомами металла. При этом, чем выше энергия ионов и больше время процесса, тем обогащение галлием становится более выраженным. Для объяснения этого результата необходимо рассмотреть два одновременно протекающих процесса: преимущественное распыление теллура в процессе плазменной обработки и повторное осаждение галлия на поверхность в рабочей зоне реактора.

В рамках линейной каскадной теории [37] отношение парциальных коэффициентов распыления $Y_{\text{Te}}/Y_{\text{Ga}}$ определяется их поверхностной концентрацией N_{Te}^S , N_{Ga}^S ,

поверхностной энергией связи U_{Te} , U_{Ga} , массами M_{Te} и M_{Ga} :

$$\frac{Y_{\text{Te}}}{Y_{\text{Ga}}} \approx \frac{N_{\text{Te}}^S}{N_{\text{Ga}}^S} \left(\frac{M_{\text{Ga}}}{M_{\text{Te}}} \right)^{2m} \left(\frac{U_{\text{Ga}}}{U_{\text{Te}}} \right)^{1-2m},$$

где m в условиях нашего эксперимента на основании [37] можно принять равным нулю. Для расчетов были использованы величины энергий сублимации 131.6 kJ/mol (Te) и 277 kJ/mol (Ga) из [38]. Оценки показали, что $Y_{\text{Te}}/Y_{\text{Ga}} \approx 2.1$, в результате чего происходит преобладающее распыление теллура. Кроме этого, покинувший кристалл теллур за счет высокой летучести частично покидает рабочую зону реактора, вследствие чего атомы галлия более активно участвуют в повторном осаждении на распыляемую поверхность по сравнению с атомами халькогена. В результате этих двух процессов атомы галлия способны формировать металлические наночастицы, которые во время плазменной обработки находятся в жидком состоянии и играют большую роль в формировании структур различной архитектуры на поверхности теллурида галлия.

В качестве примера рассмотрим более подробно характер распределения металла и халькогена на поверхности кристаллов GaTe после формирования капель (*тип C*). На рис. 3 приведена карта распределения химических элементов участка поверхности после проведения плазменной обработки, в правом нижнем углу

для сравнения оставлен участок исходной поверхности, находившийся при распылении под маской. Области красного цвета обозначают места с повышенным содержанием галлия. Из рис. 3 следует, что крупные капли на поверхности (левая часть рисунка) коррелируют с участками красного цвета на правой части. Локальное определение химического состава для области крупной капли (точка 1) и исходной поверхности (точка 2) показало, что в точке 2 отношение атомов металла и халькогена характерно для исходной поверхности ($Ga/Te = 1.12$), а в точке 1 объект в виде крупной капли (500 nm) практически является металлическим ($Ga/Te = 6.03$).

На рис. 4 для структуры *типа С* дополнительно показан профиль распределения галлия и теллура для конусообразных структур, расположенных между крупными каплями. Исследования были проведены на вертикальном сколе структуры вдоль линии, начинающейся на вершинах небольших капель (диаметр ~ 100 nm) и проникающей в объем кристалла. Анализ рис. 4 свидетельствует, что максимальное содержание галлия и минимальное количество теллура характерно для области нанокapли. В области конуса при движении от вершины к основанию количество металла постепенно уменьшается, а халькогена увеличивается до значений, характерных для объема кристалла.

Результаты приведенных в данном разделе экспериментов подтверждают общую тенденцию обогащения структурированной поверхности кристаллов теллурида галлия металлом при проведении плазменной обработки. В зависимости от энергии ионов и продолжительности процесса распыления, которые определяют температуру поверхности и количество распыленного материала в рабочей зоне, модификация поверхности может происходить по нескольким сценариям. Атомы металла на поверхности за счет диффузионных процессов начинают образовывать наночастицы, которые в случае галлия с низкой температурой плавления (302.9 K) быстро переходят в жидкое состояние. Образующиеся жидкие нанокapли могут выступать в качестве металла-катализатора при росте наноструктур по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК), приводящему к формированию вертикальных наноконусов и конусообразных структур. Похожая ситуация описана нами при плазменном наноструктурировании пленок $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ в [35], применение механизма ПЖК для объяснения роста наноструктур теллурида галлия приводится в работах [31,39]. Кроме этого, жидкие капли галлия могут играть роль масок в процессах ионного травления, что также способствует формированию нановыступов и наноконусов. В случае высоких скоростей травления и длительных времен обработки за счет слияния жидких капель определяющим процессом становится появление на поверхности больших капель металла. Аналогичные результаты по формированию капель металла были получены нами при плазменной

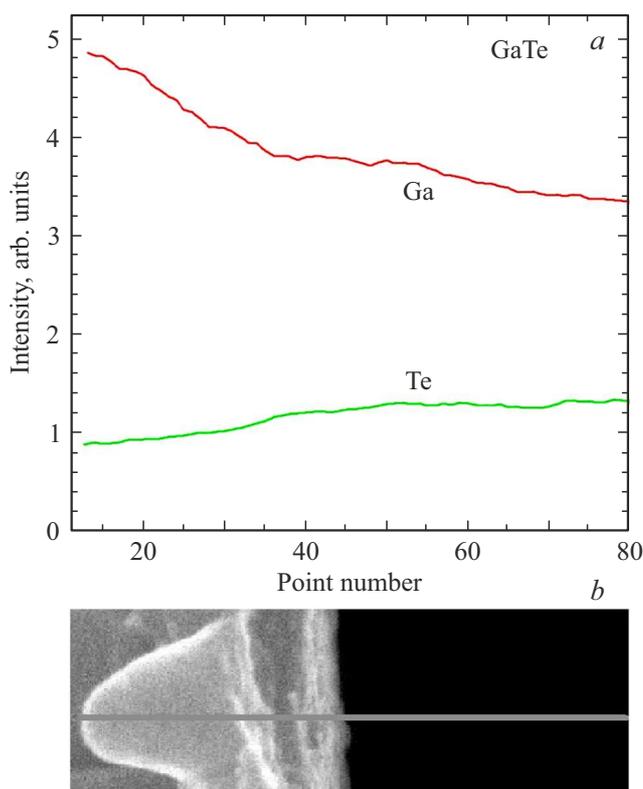


Рис. 4. *a* — профиль распределения галлия и теллура вдоль линии, проходящей вдоль конусообразной структуры на вертикальном сколе кристалла (*тип С*, $E_i = 200$ eV, $t = 60$ s). *b* — изображение исследуемой структуры и линии наблюдения. Черная область — область кристалла GaTe.

обработке пленок In_2S_3 [36], содержащих металл индий с низкой температурой плавления (429.7 K).

3.3. Исследования методом рентгеновской дифрактометрии

На рис. 5 приведена дифрактограмма кристалла GaTe в исходном состоянии. Анализ дифрактограммы показывает, что основу составляют 6 интенсивных пиков, относящихся к $(-2\ 0\ 1)$, $(-4\ 0\ 2)$, $(-6\ 0\ 3)$, $(-8\ 0\ 4)$, $(-10\ 0\ 5)$ и $(-12\ 0\ 6)$ кристаллографическим плоскостям теллурида галлия в моноклинной фазе. Подобная картина была описана ранее для кристаллов GaTe, выращенных методом вертикальной зонной плавки с последующим длительным хранением или отжигом в [10] и для кристаллов, полученных методом Бриджмена в [40]. Плоскости $(-2\ 0\ 1)$ совпадают с плоскостями, по которым идет разрыв ван-дер-ваальсовых связей и разделение кристалла на отдельные пластины при скалывании перпендикулярно направлению роста. Кроме этого на дифрактограмме присутствуют (рис. 6) многочисленные слабые рефлексы, относящиеся к включениям теллурида галлия с моноклинной структурой с иными направлениями плоскостей (ICDD PDF-2 2020 01-074-

8974) и теллурида галлия с гексагональной структурой (ICDD PDF-2 2020 01-089-2675).

После проведения ионно-плазменной обработки при всех режимах не произошло существенных изменений среди основных шести пиков GaTe. Изменения, связанные с появлением новых пиков или исчезновением исходных, проявлялись только среди пиков малой интенсивности (рис. 7). Общим для всех режимов плазменной обработки явилось появление наноструктурированного галлия на поверхности кристалла. Известно [41,42], что в случае малых размеров кристаллитов галлия наночастицы металла могут находиться в различных струк-

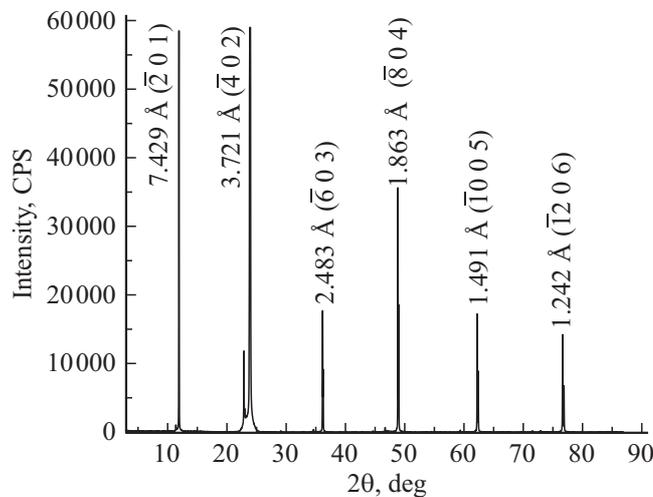


Рис. 5. Дифрактограмма кристалла GaTe в исходном состоянии. На рисунке приведены межплоскостные расстояния и индексы Миллера для соединения GaTe моноклинной структуры (01-074-8974).

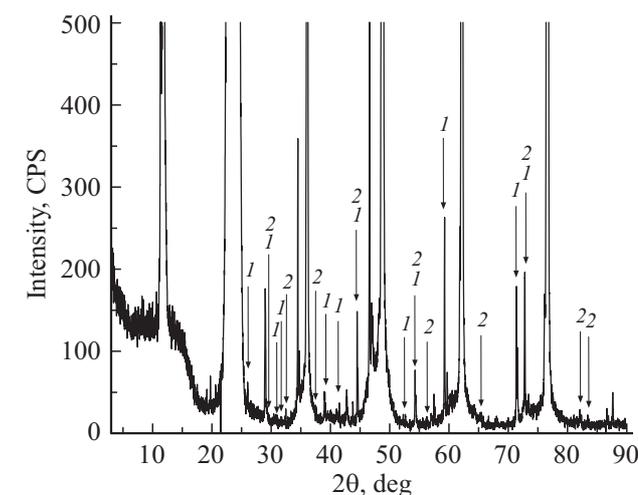


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы исходного кристалла GaTe в диапазоне интенсивностей 0–500 CPS. Цифрами отмечены максимумы интенсивности дифракционных максимумов для соединений: 1 — GaTe с моноклинной структурой (01-074-8974); 2 — GaTe с гексагональной структурой (01-089-2675).

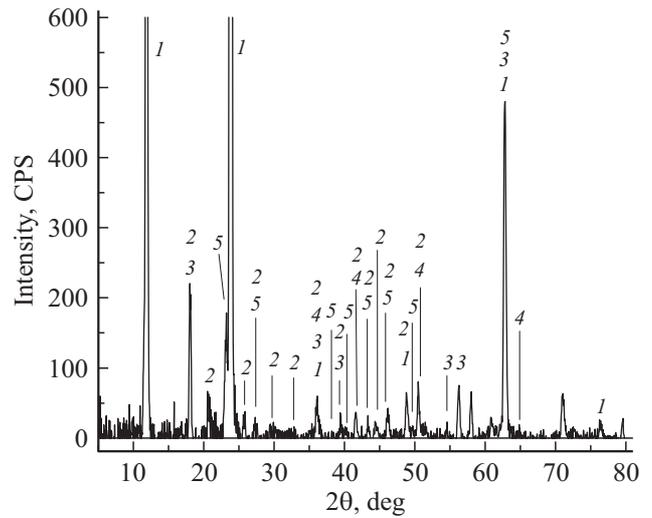


Рис. 7. Фрагмент дифрактограммы кристалла GaTe после плазменной обработки в диапазоне интенсивностей 0–600 CPS. Цифрами отмечены максимумы интенсивности дифракционных максимумов для соединений: 1 — текстурированный GaTe с моноклинной структурой (01-074-8974); 2 — поликристаллический GaTe с моноклинной структурой (01-074-8974); 3 — Ga с тетрагональной структурой с параметрами ячейки $a = b = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 4.95 \text{ \AA}$ [41]; 4 — Ga₂O₃ с ромбоэдрической структурой (00-006-0503); 5 — Te с гексагональной структурой (01-079-0736).

турных модификациях и, как следствие, рентгеновские дифрактограммы не совпадают с классическими дифрактограммами для объемного состояния. В рамках данной работы анализ изменений дифрактограмм выполнен с учетом полиморфизма наночастиц галлия. Появление новых экспериментальных пиков при всех режимах обработки соответствует формированию наноструктур галлия с тетрагональной объемно-центрированной решеткой с постоянными $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.495 \text{ nm}$ [41]. На дифрактограммах фиксируются пики, соответствующие плоскостям (1 0 1), (0 0 2), (1 1 0), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 3), (1 2 1), (2 0 2) такой структурной модификации галлия. Кроме этого, на поверхности теллурида галлия после плазменной обработки наблюдаются малоинтенсивные пики от γ -Ga₂O₃ (ICDD PDF-2 2020 01-082-3194), от кристаллического TeO₂ (00-042-1365, 01-074-1131) и от теллура с гексагональной структурой (01-079-0736). Появление Ga₂O₃ в данном случае может быть связано с частичным окислением формирующихся на поверхности кристалла капель галлия.

3.4. Спектры комбинационного рассеяния света

Для получения дополнительной информации о влиянии обработки в плазме Ag на структуру поверхности GaTe были проведены измерения спектров КРС (рис. 8). Как видно из рис. 8, в спектре КРС исходной поверхности наиболее интенсивными являются пики ~ 125 и

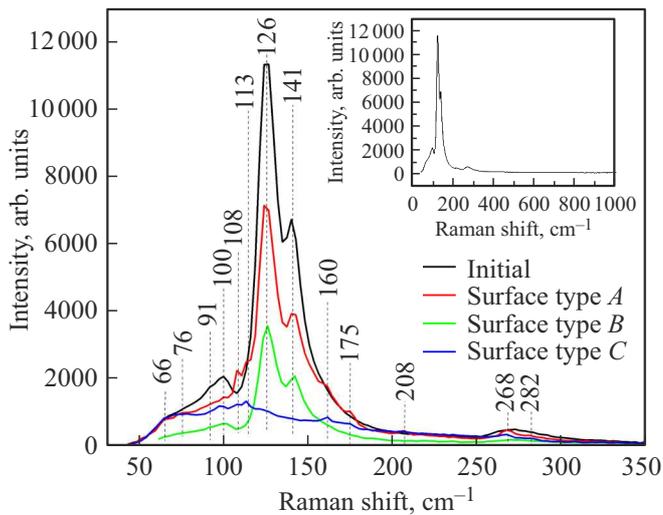


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света поверхности кристаллов GaTe. На вставке показан спектр в расширенном диапазоне частот.

$\sim 141 \text{ cm}^{-1}$, нехарактерные для GaTe, присутствие которых согласно [3] и [43] свидетельствует о значительном содержании хемосорбированного кислорода на поверхности. Пики в данной спектральной области характерны и для оксидов типа $\alpha\text{-TeO}_2$, Te_4O_9 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [44–46], однако кроме указанных линий в спектрах КРС оксидов должен наблюдаться целый ряд пиков в диапазоне $300\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$, которые в нашем случае (вставка к рис. 8) отсутствуют. Для поверхности *типа А* интенсивность пиков 125 и 141 cm^{-1} уменьшается примерно в 1.6 раз относительно их интенсивности в спектрах КРС исходного образца. Наряду с пиками 125 и 141 cm^{-1} в спектрах КРС поверхности *типа А* регистрируются пики малой интенсивности характерные для кристаллического GaTe — A_g ($66, 76, 109, 115, 152, 178, 209, 269\text{--}271, 283\text{--}284 \text{ cm}^{-1}$), B_g ($56\text{--}58, 163\text{--}164, 170 \text{ cm}^{-1}$) и B_u (90 cm^{-1}) [3,47,48]. Для поверхности *типа В* интенсивность пиков 125 и 141 cm^{-1} в спектрах КРС снижается приблизительно в 3 раза по сравнению с их интенсивностью в спектрах КРС исходного образца. Особенно выражено подавление пиков 125 и 141 cm^{-1} для поверхности *типа С* — их интенсивность снижается приблизительно в 18 раз. Такой эффект может быть связан с обеднением поверхности GaTe теллуром и обогащением галлием, что препятствует хемосорбции кислорода на теллуре. Уменьшение интенсивности пиков КРС 125 и 141 cm^{-1} при переходе от поверхности *типа А* к поверхности *типа С* коррелирует с изменением содержания кислорода в таблице.

3.5. Спектры оптического отражения

Спектральная характеристика коэффициента зеркального отражения (R) исходной поверхности кристаллов GaTe в диапазоне энергии падающего излучения

$0.4\text{--}6.2 \text{ eV}$ представлена на рис. 9. Спектр отражения исходной поверхности GaTe не имеет четкой энергетической структуры, но выделяются две особенности в виде локальных минимумов вблизи 0.76 и 1.52 eV , а также минимум вблизи 4.5 eV . Локальный минимум вблизи 0.76 eV по энергетическому положению может быть сопоставлен краю оптического поглощения с непрямыми переходами в GaTe- O_2 [3], сформированному на поверхности за счёт хемосорбции кислорода теллуром. Локальный минимум вблизи 1.52 eV по энергетическому положению соответствует размытому краю фундаментального поглощения [49,50]. Широкой несимметричный минимум в районе 4.5 eV типичен для поверхности кристаллов GaTe и вероятно сформирован комбинацией межзонных переходов между заполненной валентной зоной π и пустой зоной проводимости π_4 [50].

Наноструктурирование поверхности кристаллов GaTe в аргоновой плазме привело к фактически полному подавлению зеркального оптического отражения (рис. 9) — значения коэффициента зеркального отражения во всей исследуемой спектральной области не превышают 2% для полученных типов поверхностей (*типы А, В и С*). На рис. 9 представлен спектр зеркального отражения для поверхности *типа А*, значение коэффициента отражения для поверхностей *типа В и С* не превышает значение для поверхности *типа А*. Подобный эффект был описан в работе [51]: плазменное наноструктурирование пиролитического графита привело к появлению на поверхности наноструктур (наностолбики, нанодиски, наноконусы) и уменьшению среднего коэффициента зеркального отражения в диапазоне $400\text{--}2000 \text{ nm}$ с $30\text{--}60\%$ до $0.05 \pm 0.03\%$. Обнаруженный эффект может свидетельствовать о формировании на поверхности кристаллов GaTe наноструктур, являющихся сильно рассеивающими и/или поглощающими центрами.

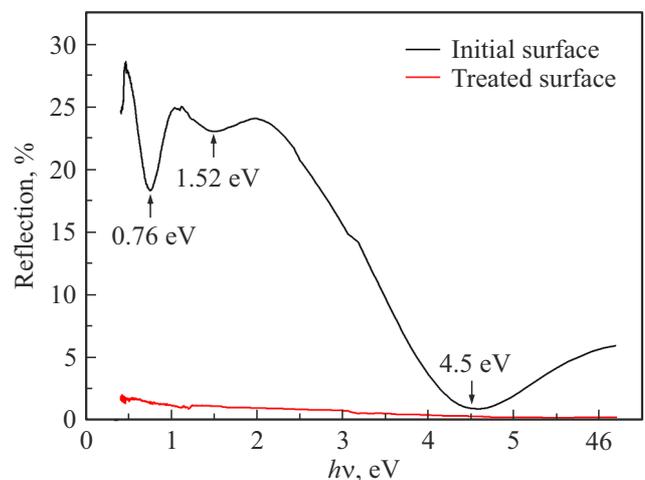


Рис. 9. Спектры оптического отражения поверхности кристаллов GaTe для исходного состояния (верхняя кривая) и после плазменной обработки $E_i = 100 \text{ eV}$, $t = 120 \text{ s}$ (*тип А*).

4. Заключение

Результаты данной работы показали, что обработка кристаллов теллурида галлия в высокоплотной аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления приводит к эффективной модификации поверхности с формированием нано- и субмикронных структур различной архитектуры. При вариации энергии ионов аргона (100–200 eV) и времени обработки (15–120 s) возможно целенаправленное создание ансамблей нановыступов, наноконусов, капельных структур. Важно отметить, что процессы распыления сопровождаются уменьшением концентрации теллура в приповерхностном слое кристалла, что способствует снижению окислительных процессов в атмосфере воздуха и приводит к уменьшению концентрации кислорода на поверхности. В процессе ионно-плазменной обработки наблюдалось активное обогащение поверхности кристаллов галлием с формированием нано- и субмикронных капель металла. Важным практическим результатом наноструктурирования поверхности кристаллов GaTe явился обнаруженный эффект подавления зеркального оптического отражения, что может быть использовано в приборных оптоэлектронных системах на основе теллурида галлия.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, тема № FFNN-2022-0017; государственного задания ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, тема FFWE-2022-0003; в рамках инициативной НИР ЯрГУ и Государственной программы научных исследований РБ „Материаловедение, новые материалы и технологии“ (1.4.2). РЭМ-исследования и рентгеновская дифрактометрия 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] A. Yamamoto, A. Syouji, T. Goto, E. Kulatov, K. Ohno, Y. Kawazoe, K. Uchida, N. Miura. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **64**, 3, 035210 (2001).
- [2] M. Liu, S. Yang, M. Han, S. Feng, G.G. Wang, L. Dang, B. Zou, Y. Cai, H. Sun, J. Yu, J.C. Han, Z. Liu. *Small* **17**, 21, 2007909 (2021).
- [3] J.J. Fonseca, S. Tongay, M. Topsakal, A.R. Chew, A.J. Lin, C. Ko, A.V. Luce, A. Salleo, J. Wu, O. Dubon. *Adv. Mater.* **28**, 30, 6465 (2016).
- [4] J. Susoma, J. Lahtinen, M. Kim, J. Riikonen, H. Lipsanen. *AIP Adv.* **7**, 1, 015014 (2017).
- [5] Q. Chen, Y. Chen, J. Wang, M. Liu, Z. Chen. *Crystals* **12**, 5, 627 (2022).
- [6] T. Singha, M. Karmakar, P. Kumbhakar, C.S. Tiwary, P.K. Datta. *Appl. Phys. Lett.* **120**, 2, 021101 (2022).
- [7] A.B. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. *ФТТ* **60**, 9, 1645 (2018). [A.V. Kosobutsky, S.Yu. Sarkisov. *Phys. Solid State* **60**, 9, 1686 (2018).]
- [8] K. Lai, S. Ju, H. Zhu, H. Wang, H. Wu, B. Yang, E. Zhang, M. Yang, F. Li, S. Cui, X. Deng, Z. Han, M. Zhu, J. Dai. *Commun. Phys.* **5**, 143 (2022).
- [9] J.F. Sánchez-Royo, J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Muñoz-Sanjosé, G. Tobías, P. Ordejón, E. Canadell, Y. Huttel. *Phys. Rev. B* **65**, 11, 115201 (2002).
- [10] N.N. Kolesnikov, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, A.V. Timonina. *J. Cryst. Growth* **365**, 1, 59 (2013).
- [11] Q. Zhao, T. Wang, Y. Miao, F. Ma, Y. Xie, X. Ma, Y. Gu, J. Li, J. He, B. Chen, S. Xi, L. Xu, H. Zhen, Z. Yin, J. Li, J. Ren, W. Jie. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 18719 (2016).
- [12] Xi. Wang, Xu. Wang, H. Zou, Y. Fu, X. He, L. Zhang. *Chin. Phys. B* **30**, 1, 01640 (2021).
- [13] Y.W. Yu, M. Ran, S.S. Zhou, R.Y. Wang, F.Y. Zhou, H.Q. Li, L. Gan, M.Q. Zhu, T.Y. Zhai. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 23, 1901012 (2019).
- [14] L. Gousov, A. Gousov. *Phys. Status Solidi* **51**, K213 (1979).
- [15] S. Huang, Y. Tatsumi, X. Ling, H. Guo, Z. Wang, G. Watson, A.A. Puzetzy, D.B. Geohegan, J. Kong, J. Li, T. Yang, R. Saito, M.S. Dresselhaus. *ACS Nano* **10**, 9, 8964 (2016).
- [16] H. Wang, M. Chen, M. Zhu, Y. Wang, B. Dong, X. Sun, X. Zhang, S. Cao, X. Li, J. Huang, L. Zhang, W. Liu, D. Sun, Y. Ye, K. Song, J. Wang, Y. Han, T. Yang, H. Guo, C. Qin, L. Xiao, J. Zhang, J. Chen, Z. Han, Z. Zhang. *Nature Commun.* **10**, 2302 (2019).
- [17] F. Liu, H. Shimotani, H. Shang, T. Kanagasekaran, V. Zólyomi, N. Drummond, V.I. Fal'ko, K. Tanigaki. *ACS Nano* **8**, 1, 752 (2014).
- [18] K.C. Mandal, R.M. Krishna, T.C. Hayes, P.G. Muzykov, S. Das, T.S. Sudarshan. In *IEEE Nucl. Sci. Symp.* **58**, 4, 3719 (2010). DOI:10.1109/NSSMIC.2010.5874507
- [19] X. Xia, X. Li, H. Wang. *J. Semicond.* **41**, 072902 (2020).
- [20] Z. Wang, K. Xu, Y. Li, X. Zhan, M. Safdar, Q. Wang, F. Wang, J. He. *ACS Nano* **8**, 5, 4859 (2014).
- [21] P. Hu, J. Zhang, M. Yoon, X.-F. Qiao, X. Zhang, W. Feng, P. Tan, W. Zheng, J. Liu, X. Wang, J. Idrobo, D. Geohegan, K. Xiao. *Nano Res.* **7**, 5, 694 (2014).
- [22] D.N. Bose, S. Pal. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **63**, 23, 235321 (2001).
- [23] S. Pal, D. Bose. *Solid State Commun.* **97**, 8, 725 (1996).
- [24] S. Siddique, C.C. Gowda, R. Tromer, S. Demiss, A.R. Singh Gautam, O.E. Femi, P. Kumbhakar, D.S. Galvao, A. Chandra, C.S. Tiwary. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 5, 4829 (2021).
- [25] L.-C. Tien, Y.-C. Shih. *Nanomaterials* **11**, 3, 778 (2021).
- [26] F. Bondino, S. Duman, S. Nappini, G. D'Olimpio, C. Ghica, T.O. Menteş, F. Mazzola, M.C. Istrate, M. Jugovac, M. Vorokhta, S. Santoro, B. Gürbulak, A. Locatelli, D.W. Boukhvalov, A. Politano. *Adv. Funct. Mater.* **32**, 41, 2205923 (2022).
- [27] V.P. Hoang Huy, I.T. Kim, J. Hur. *Nanomaterials* **12**, 19, 3362 (2022).
- [28] G. Yu, Z. Liu, X.M. Xie, X. Ouyang, G.Z. Shen. *J. Mater. Chem. C* **2**, 30, 6104 (2014).
- [29] H. Cai, B. Chen, G. Wang, E. Soignard, A. Khosravi, M. Manca, X. Marie, S. L.Y. Chang, B. Urbaszek, S. Tongay. *Adv. Mater.* **29**, 8, 1605551 (2017).
- [30] L.-C. Tien, Y.-C. Shih, C.-Y. Chen, Y.-T. Huang, R.-S. Chen. *J. Alloys Comp.* **876**, 160195 (2021).

- [31] S.P. Saeb, M. Varga. In: ASDAM 2022 / Eds J. Marek et al. IEEE 2022, 111-113 (2022). ISBN 978-1-6654-6977-7.
- [32] I. Levchenko, K. Ostrikov. *J. Phys. D* **40**, 8, 2308 (2007).
- [33] 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>
- [34] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, V.V. Naumov, R. Juskenas, M. Skapas, E. Abramof, P.H.O. Rappl. *Semicond. Sci. Technol.* **34**, 9, 095001 (2019).
- [35] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, D.A. Mokrov, I.I. Amirov, V.V. Naumov, V.F. Gremenok, R. Juskenas, M. Skapas, W.Y. Kim, K. Bente, Y.-D. Chung. *Semicond. Sci. Technol.* **32**, 7, 075014 (2017).
- [36] S. Rasool, K. Saritha, K.T. Ramakrishna Reddy, M.S. Tivanov, V.F. Gremenok, S.P. Zimin, A.S. Pipkova, L.A. Mazaletskiy, I.I. Amirov. *Mater. Res. Exp.* **7**, 1, 016431 (2020).
- [37] 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>
- [38] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76th ed. CRC Press, N.Y. (1995) P. 3–320.
- [39] T. Li, J. Feng, L. Liang, W. Sun, X. Wang, J. Wu, P. Xu, M. Liu, D. Ma. *ACS Omega* **5**, 16, 9550 (2020).
- [40] J. Dong, K.-P. Gradwohl, Y. Xu, T. Wang, B. Zhang, B. Xiao, C. Teichert, W. Jie. *Photon. Res.* **7**, 5, 518 (2019).
- [41] И.Г. Сорина, С. Тien, Е.В. Чарная, Ю.А. Кумзеров, Л.А. Смирнов. *ФТТ* **40**, 8, 1552 (1998). [I.G. Sorina, C. Tien, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov, L.A. Smirnov. *Phys. Solid State* **40**, 8, 1407 (1998)].
- [42] M. Yarema, M. Wörle, M.D. Rossell, R. Erni, R. Caputo, L. Protesescu, K.V. Kravchyk, D.N. Dirin, K. Lienau, F. Rohrer, A. Schilling, M. Nachttegaal, M.V. Kovalenko. *J. Am.Chem. Soc.* **136**, 35, 12422 (2014).
- [43] M. Kotha, T. Murray, D. Tuschel, S. Gallis. *Nanomaterials* **9**, 11, 1510 (2019).
- [44] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, B. Frit. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 9, 1499 (2000).
- [45] M. Smirnov, V. Kuznetsov, E. Roginskii, J. Cornette, M. Dutreilh-Colas, O. Noguera, O. Masson, P. Thomas. *J. Phys.: Condens.Matter* **30**, 47, 475403 (2018).
- [46] B.M. Janzen, P. Mazzolini, R. Gillen, A. Falkenstein, M. Martin, H. Tornatzky, J. Maultzsch, O. Bierwagen, M.R. Wagner. *J. Mater. Chem. C* **9**, 7, 2311 (2021).
- [47] N.T. Hoang, J.H. Lee, T.H. Vu, S. Cho, M.J. Seong. *Sci. Rep.* **11**, 21202 (2021).
- [48] J.C. Irwin, B.P. Clayman, D.G. Mead. *Phys. Rev. B* **19**, 4, 2099 (1979).
- [49] C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi, J. Nakai. *J. Phys. Soc. Jpn* **29**, 1, 150 (1970).
- [50] V. Grasso, G. Mondio, G. Saitta. *Phys. Lett. A* **46**, 2, 95 (1973).
- [51] Y. Sun, J. Evans, F. Ding, N. Liu, W. Liu, Y. Zhang, S. He. *Opt. Exp.* **23**, 15, 20115 (2015).

Редактор К.В. Емцев