

УДК 539.216.2

Особенности распыления в плазме поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со столбчатой структурой

С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, И.И. Амиров, Г.А. Дубов, В.В. Наумов,
В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, Х.Г. Сейди

Проведены измерения скоростей распыления поликристаллических пленок тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,16-0,85$) со столбчатой структурой при обработке в аргоновой плазме. Установлен эффект снижения скоростей распыления поликристаллических пленок теллурида свинца — теллурида олова по сравнению с монокристаллическими слоями и предложена соответствующая физическая модель. Описано формирование наноструктур на поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при обработке в плазме, морфология которых зависит от скорости распыления материала.

PACS: 68.55.J-; 52.77.Vn; 81.16.Pr.

Ключевые слова: твердые растворы, теллуриды свинца и олова, поликристаллические пленки, плазменная обработка, скорость распыления, окисление, наноструктуры.

Введение

Актуальной прикладной физической задачей в настоящее время является разработка новых технологических методов микро- и наноструктурирования функциональных материалов оптоэлектроники для создания приборных структур с улучшенными свойствами. Сухое плазменное травление служит одной из наиболее универсальных технологических операций, особенностью которой применительно к многокомпонентным материалам является вариация скорости распыления при изменении состава. Данный фактор особенно важен при создании устройств с многослойными структурами на основе твердых растворов. Полупрово-

дниковые тройные твердые растворы на основе халькогенидов свинца — халькогенидов олова, такие как $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xS$ и др., представляют большой интерес с точки зрения применения в ИК-оптоэлектронике [1, 2] и в термоэлектрических устройствах нового поколения [3].

При применении технологической операции плазменной обработки к твердым растворам на основе халькогенидов свинца важно ответить на вопросы о скорости распыления материалов при изменении их состава и структурных характеристик. Ранее нами была установлена высокая скорость травления в аргоновой плазме монокристаллических пленок бинарных твердых растворов халькогенидов свинца ($PbTe$, $PbSe$, PbS), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si (111) [4], и тройных твердых растворов на основе халькогенидов свинца, выращенных на подложках BaF_2 (111) [5, 6].

В данной работе представлены результаты исследования модификации поверхности и измерения скоростей распыления в аргоновой плазме поликристаллических пленок тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со столбчатой структурой на стеклянных подложках и сравнения этих скоростей с данными [5, 6] для (111)-ориентированных монокристаллических образцов теллурида свинца — теллурида олова.

Методика эксперимента

Пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (мольная доля олова $x = 0,16-0,85$) толщиной 0,8–1,4 мкм выращи-

Зимин Сергей Павлович, профессор¹.
Горлачев Егор Сергеевич, вед. инженер¹, науч. сотр.².
Амиров Ильдар Искандерович, зав. лабораторией².
Дубов Георгий Андреевич, аспирант¹.
Наумов Виктор Васильевич, старший науч. сотр.².
Гременок Валерий Феликсович, зав. лабораторией³.
Иванов Василий Алексеевич, вед. науч. сотр.³.
Сейди Хассан Горбани, аспирант³.

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова.

Россия, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14.
Тел.: (4852) 797774. E-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

²Ярославский филиал Физико-технологического института РАН.

Россия, 150007, г. Ярославль, ул. Университетская, 21

³ГО «НППЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19.

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2013 г.

© Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Дубов Г.А., Наумов В.В., Гременок В.Ф., Иванов В.А., Сейди Х.Г., 2013

вались на стеклянных подложках методом «горячей стенки» [7] при температуре подложек 250–340 °С и давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Па. Исходные составы, используемые для напыления, были синтезированы путем реакции элементов Pb, Sn и Te (чистотой 99,999%) в кварцевых запаянных ампулах. Исследования кристаллической структуры пленок и фазового состава проводились методами рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3М в излучении медного источника. Физические характеристики пленок приведены в таблице. Пленки являлись поликристаллическими, со столбчатой структурой, с размером кристаллитов в поперечнике столбиков в диапазоне от десятков до сотен нм. Характерное электронно-микроскопическое изображение скола пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на стеклянной подложке, полученное на микроскопе JEOL 6400, приведено на рис. 1.

Эксперименты по плазменной обработке пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ выполнялись в реакторе плотной плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления [4–6]. Подробно конструкция, принцип работы реактора и методика плазменной обработки описаны в [8]. Плазмообразующим газом являлся аргон, расход составлял 5 нсм³/мин, рабочее давление — 0,07 Па. Мощность ВЧ-смещения на электроде-подложкодержателе задавалась равной 300 Вт. Потенциал самосмещения при этом составлял 200 ± 10 В.

Процесс плазменной обработки пленок проводился в два этапа. На первом этапе накладной маской (пластиной монокристаллического кремния) закрывалась часть поверхности пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и проводилось распыление в течение 30 с. Во время второго этапа маска сдвигалась в сторону обрабатываемой поверхности и вновь осуществлялась обработка длительностью 30 с. Таким образом, на поверхности исследуемых пленок были сформированы

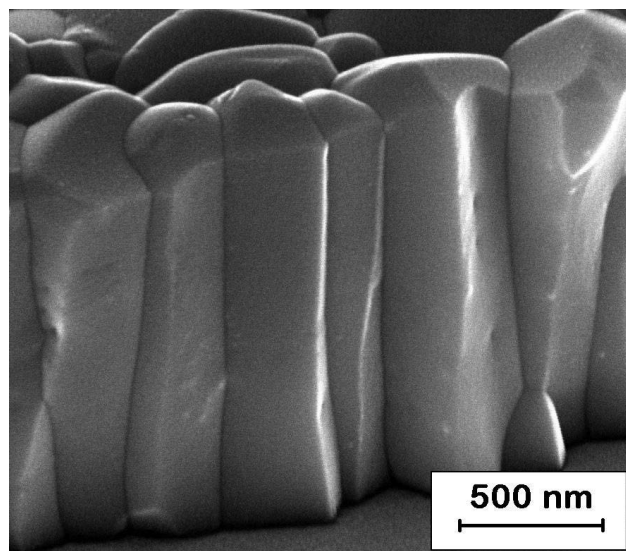


Рис. 1. Характерный вид скола поликристаллической пленки теллурида свинца – теллурида олова со столбчатыми кристаллитами на стеклянной подложке

три области: исходная и обработанные в плазме в течение 30 и 60 с. Скорость распыления материала рассчитывалась из измерений высоты ступеней травления профилометром Talystep с экспериментальной точностью ~10 нм. Исследования морфологии поверхности пленок после плазменной обработки проводились методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения на установке Supra 40 (Carl Zeiss). Локальный химический состав образцов контролировался методами энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) с использованием приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к установке Supra 40.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты определения скоростей распыления поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Таблица

Физические характеристики пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$

№ обр.	x	Рефлексы на дифрактограмме	Размер зерна, мкм	Скорость распыления на 1-м этапе, нм/с	Скорость распыления на 2-м этапе, нм/с
1	0,16	(200), (400), (442)	0,3–1,0	8,0	10,7
2	0,42	(200), (220), (222), (311), (422), (442)	0,7–3,0	5,3	6,0
3	0,74	(200), (220), (222), (400), (311), (422), (440)	0,1–0,5	2,0	2,7
4	0,82	(200), (220), (222), (400), (311), (422), (442)	0,7–4,0	4,0	9,3
5	0,85	(200), (220), (222), (400), (311)	0,5–2,0	2,7	6,7

на стеклянных подложках приведены в таблице. Важной особенностью, которая не характерна для монокристаллических пленок халькогенидов свинца, явилось существенное различие в скоростях распыления на первом и втором этапах плазменной обработки. Исходная поверхность распылялась медленнее, чем поверхность, предварительно обработанная в плазме в течение 30 с. При этом различие в скорости распыления может достигать двухкратной величины. Важно отметить, что измеренные скорости распыления, находясь в общем случае в интервале 2,0–10,7 нм/с, заметно уступают значениям для монокристаллических (111)-ориентированных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe/VaF_2$ (111). Как было установлено ранее [5, 6], для монокристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0-0,6$) на фториде бария имеют место высокие скорости плазменного распыления в узком диапазоне 14,3–15,1 нм/с, и зависимость скорости от величины x при этом отсутствует. Это свойство тройного твердого раствора теллурида свинца–теллурида олова определяется свойствами бинарных соединений, образующих раствор ($PbTe$ и $SnTe$ в случае $Pb_{1-x}Sn_xTe$). В силу того, что для бинарных молекул $SnTe$ и $PbTe$, покидающих поверхность, энергии сублимации практически равны, скорость распыления ионами аргона не зависит от мольной доли x [5].

Полученные для исследуемых пленок результаты вариации скоростей распыления от времени и их уменьшения по сравнению с монокристаллическими пленками могут быть объяснены на основе следующей модели. Известно [9], что в поликристаллических пленках теллурида свинца со сформированной столбчатой структурой при нахождении в естественной воздушной среде активно протекает процесс диффузии молекул кислорода из воздуха вглубь пленки по межзеренным промежуткам. Концентрация молекул кислорода у поверхности образца может достигать значений 10^{22} см⁻³. Она уменьшается примерно на порядок по мере углубления в пленку на расстояние 200 нм и остается практически постоянной до подложки. При окислении тройного твердого раствора преимущественно образуются оксиды свинца, олова, теллура и их соединения [10, 11 и др.], которые, как правило, представляют собой труднораспыляемые фазы, обволакивающие отдельные кристаллиты пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Оксидные образования имеют аморфную или кристаллическую структуру, при плазменном воздействии наиболее нестабильные из них могут распадаться с образованием кислорода.

Из такой физической модели вытекают три важных следствия об особенностях процессов распыления поликристаллических пленок со столбчатой структурой. Во-первых, скорости травления на поверхности должны быть значительно ниже, чем в объеме из-за большой концентрации кислорода (оксидных фаз). Во-вторых, присутствие кислорода и связанных с ним труднораспыляемых областей в объеме пленки будет приводить к снижению скоростей травления по сравнению с монокристаллическими пленками, для которых концентрация кислорода в объеме незначительна. В-третьих, изначально не стоит ожидать постоянства скорости распыления поликристаллических пленок со столбчатой структурой от состава. Это связано с тем, что величина скорости распыления в сильной степени будут зависеть от диффузии кислорода, размеров зерен и содержания олова, которое окисляется интенсивнее, чем свинец [11–14].

Важным процессом, сопровождающим плазменное распыление поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на стеклянных подложках в аргоновой плазме, явилось формирование наноструктур на поверхности слоя после обработки. При этом локализация и морфологические параметры наноструктур зависели от длительности плазменного травления и скорости распыления. Начальный микрорельеф поверхности для пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ определялся только присутствием кристаллитов с четкими границами и ямок выхода дислокаций с малой плотностью на поверхности отдельных кристаллитов (рис. 2, а). Для случая максимальной скорости распыления, соответствующей минимальной мольной доле олова в пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (образец 1 в таблице), модификации морфологии поверхности, характеризующейся появлением наноструктур, в ходе плазменной обработки практически не происходило. По мере уменьшения скорости распыления пленок (образцы 2, 4, 5 в таблице) после начальной (30 с) обработки в плазме происходило формирование наноструктур, специфическим свойством которых была их локализация на граничных участках кристаллитов (рис. 2, б). Размеры наноструктур квазисферической формы составляли 30–100 нм, поверхностная плотность в областях локализации — $1,2 \cdot 10^{10}$ см⁻². После второго этапа плазменной обработки происходило небольшое увеличение характерного размера наноструктур до 50–150 нм и уменьшение плотности до $8 \cdot 10^9$ см⁻², при этом они начинали распространяться по большей площади поверхности пленки (рис. 2, в).

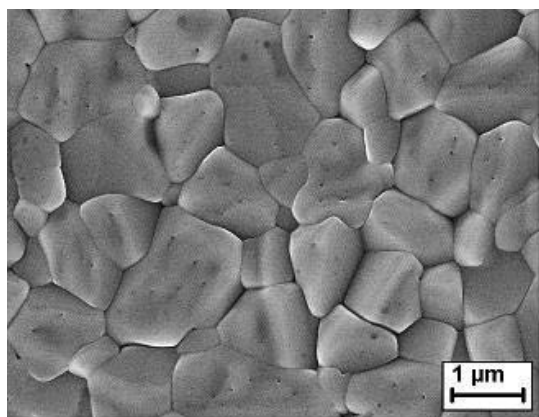
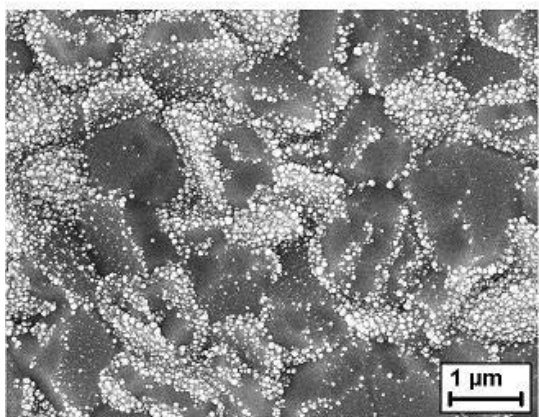
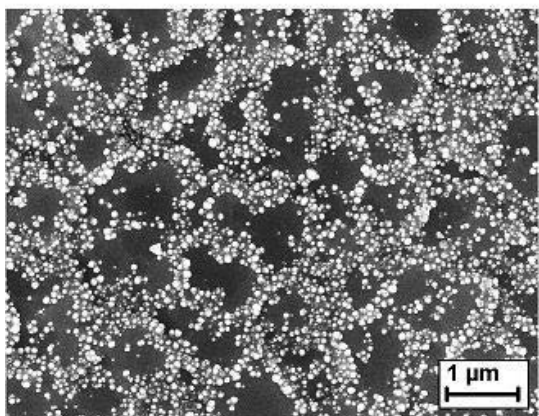
**а****б****в**

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности поликристаллической пленки $Pb_{0,15}Sn_{0,85}Te$ на стеклянной подложке: а – в исходном состоянии, б – после 1-го этапа распыления, в – после 2-го этапа распыления

Нужно указать, что наблюдающийся в данном случае процесс связан не с процессами микромаскирования [8], а с переосаждением распыленного материала в виде нановыступов. Последнее происходит с преимущественной локализацией наноструктур на протяженных неоднородностях рельефа, в данном случае на границах кристаллитов. Ранее аналогичный эффект локализации самоформирующихся наноструктур наблюдался на нанотеррасах монокристаллических слоев халькогенидов свинца [8]. Изменение размеров, плотности и расположения наноструктур в ходе второго этапа плазменной обработки показывает, что имеет

место постоянный процесс поверхностного распыления–переосаждения материала. Для поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, характеризующихся наиболее низкой скоростью распыления (образец 3 в таблице), уже после первого этапа обработки вся поверхность полностью покрывалась массивом наноструктур со средним размером 40–50 нм и чрезвычайно высокой плотностью до $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Вторым этапом обработки в данном случае также приводил к небольшой вариации плотности и размеров структур, что подтверждает ключевую роль процессов распыления–переосаждения в процессе формирования наблюдаемых наноструктур.

На рис. 3 приведено характерное СЭМ-изображение массива наноструктур на поверхности пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x = 0,74$ после второго этапа распыления. Полученные результаты позволяют предположить, что наиболее эффективно наноструктуры формируются при малых скоростях распыления, когда процессы переосаждения материала могут протекать стабильно. При повышении скоростей травления начинают доминировать процессы физического распыления поверхности, подавляющие переосаждение материала и рост наноструктур.

Изучение сколов пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после плазменной обработки показало, что сформированные наноструктуры монолитны с нижележащим слоем. ЭДРА исследования свидетельствовали о неизменности концентраций элементов свинца, олова и теллура в приповерхностной области пленок тройных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после операций плазменной обработки по сравнению с исходным состоянием. Это позволяет сделать вывод о том, что сформированные наноструктуры имеют тот же состав, что и исходный тройной твердый раствор, и не представляют собой материал новой

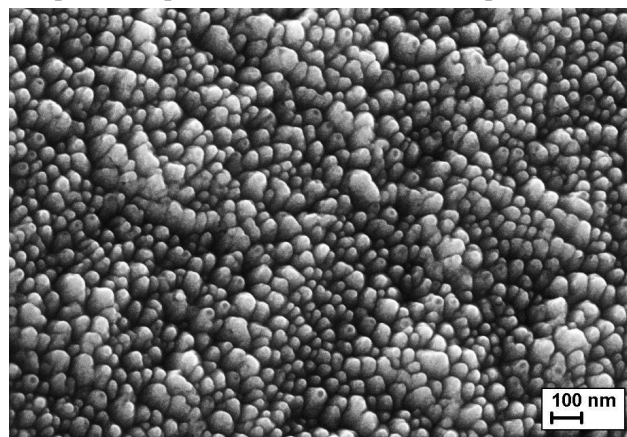


Рис. 3. СЭМ-изображение массива наноструктур на поверхности поликристаллической пленки $Pb_{0,26}Sn_{0,74}Te$ после плазменной обработки

фазы (как, например, металлический Pb при формировании нанопроволок в [15]), что очень важно для дальнейшего применения плазменной обработки слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с целью модификации поверхности на наноуровне.

Заключение

В ходе экспериментальных исследований установлены особенности распыления столбчатых поликристаллических пленок теллурида свинца–теллурида олова на стеклянных подложках в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления. Скорости распыления составляют 2,0–10,7 нм/с и значительно уступают данному показателю (14,3–15,1 нм/с) для монокристаллов и монокристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ориентации (111) на подложках фторида бария при идентичных режимах плазменной обработки. Величина скорости распыления для каждого образца не является постоянной величиной по толщине пленки и минимальна для поверхностного слоя.

Для объяснения полученных зависимостей необходимо учитывать процессы эффективного окисления межзеренных границ и образования труднораспыляемых оксидных фаз. Важной особенностью процессов распыления поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со столбчатой структурой является формирование квазисферических наноструктур, параметры которых зависят от скорости распыления пленок и общей длительности обработки. Вариацию скорости распыления столбчатых поликристаллических пленок теллурида свинца–теллурида олова по толщине необходимо принимать во внимание при анализе профилей элементов методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Явление самоформирования наноструктур высокой плотности на поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обладает значительным прикладным потенциалом для применения в приборных структурах для ИК-оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-02-90029-Бел_а и 12-02-90419-Укр_а) и БРФФИ (грант Ф12Р-111).

СЭМ и ЭДРА исследования на установке Supra 40 были проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро- и наноструктур» (ЦКП ДМНС) на базе ЯрГУ и ЯФ ФТИАН РАН.

Литература

1. *Unuchak D.M., Bente K., Ivanov V.A., Gremenok V.F.* // Cryst. Res. Technol. 2010. V. 45. P. 1113.
2. *Abramof E., De Andrada e Silva E.A., Ferreira S.O., Motisuke P., Rappl P.H. O., Ueta A.Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 085304.
3. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* // УФН. 2010. Т. 180. С. 821.
4. *Zimin S.P., Amirov I.I., Gorlachev E.S.* // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 055018.
5. *Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I. I., Zogg H., Abramof E., Rappl P.H. O.* // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 105003.
6. *Амиров И.И., Зимин С.П., Горлачев Е.С., Намумов В.В., Абрамоф Э., Ратпл П.Э. О.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 8. С. 17.
7. *Башкиров С.А., Гременок В.Ф., Иванов В.А.* // ФТП. 2011. № 45. С. 765.
8. *Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Zogg H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 165205.
9. *Wang J., Hu J., Becla P., Agarwal A.M., Kimerling L.C.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 83719.
10. *Cape J.A., Hale L.G., Tennant W.E.* // Surface Sci. 1977. V. 62. P. 639.
11. *Badrinarayanan S., Mandale A.B., Sinha A.P. B.* // Mater. Chem. Phys. 1984. V. 11. P. 1.
12. *Bettini M., Richter H.J.* // Surface Sci. 1979. V. 80. P. 334.
13. *Frankenthal R.P., Siconolfi D.J.* // Corrosion Sci. 1981. V. 21. P. 479.
14. *Berchenko N.N., Nikiforov A. Yu., Fadeyev S.V.* // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. P. 518.
15. *Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Намумов В.В.* // ПЖТФ. 2011. Т. 37. № 19. С. 80.

Properties of plasma sputtering of polycrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ films with columnar structure

S.P. Zimin¹, E.S. Gorlachev^{1,2}, I.I. Amirov², G.A. Dubov¹, V.V. Naumov², V.F. Gremenok³, V.A. Ivanov³, and H.G. Seidi³

¹ Yaroslavl State University
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150000, Russia
E-mail: zimin@uniyar.ac.ru

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

³ Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus
Minsk, Belarus

The measurements of the sputtering rates of polycrystalline films of ternary solid solution $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.16-0.85$) with a columnar structure during argon plasma treatment are carried out. The effect of the sputtering rate decrease for the polycrystalline films of lead telluride – tin telluride in comparison with monocrystalline layers is shown and a corresponding physical model is proposed. The features of the formation of nanostructures with the morphology depending on the material sputtering rate on the surface of the polycrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ films during plasma treatment are described.

PACS: 68.55.J-; 52.77.Bn; 81.16.Pr.

Keywords: solid solutions, lead and tin tellurides, polycrystalline films, plasma treatment, sputtering rate, oxidation, nanostructures.

Bibliography – 15 references

Received February 12, 2013