ФИЗИКА ПЛАЗМЫ
И ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ

УДК 621.382

Динамика роста наноструктур на поверхности пленок SnS при плазменной обработке

С. П. Зимин, Е. С. Горлачев, Д. А. Мокров, И. И. Амиров, В. Ф. Гременок, В. А. Иванов

В работе исследовано формирование массивов конических наноструктур на поверхности нанокристаллических пленок сульфида олова при обработке пленок в аргоновой плазме индукционного разряда в течение 30 и 60 с. Исходные слои SnS выращивались методом «горячей стенки» при температуре стеклянных подложек 290 °С и характеризовались лепестковой структурой с толщиной пластинок 50—300 нм. Показано, что плазмостимулированный рост наноструктур имеет место одновременно со сглаживанием развитой исходной поверхности пленок. Описаны геометрические параметры наноструктур сульфида олова, особенности их локализации, проанализированы основные закономерности динамики их роста по времени. Показано, что рост наноструктур SnS в ходе плазменной обработки имеет сложный характер и происходит с участием самоформирующихся сферических затравок Sn по механизму «пар-жидкость-кристалл» при локализации на торцах крупных нанокристаллитов.

PACS: 81.07.Bc; 52.77.Bn

Ключевые слова: сульфид олова, нанокристаллические пленки, метод «горячей стенки», аргоновая плотная плазма, высокочастотный индукционный разряд низкого давления, плазменное распыление, сглаживание поверхности, конические наноструктуры, плазмостимулированный рост.

Введение

Топологические изоляторы, обладающие уникальными свойствами поверхности, представляют собой новые материалы с перспективными применениями в электронике и фотоэлектронике. Одну из наиболее активно исследуемых групп топологических изоляторов составляют материалы на базе халькогенидов свинца─олова $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [1—3]. Данные полупроводниковые материалы широко применяются для термоэлектрических и оптоэлектронных устройств, поэтому дополнительное использование свойств топологических изоляторов с новыми возможностями является актуальным. Одним из методов усиления свойств топологических изоляторов является наноструктурирование их поверхности [3].

В рамках комплекса наших предыдущих исследований была разработана методика контролируемого микро- и наноструктурирования поверхности слоев халькогенидов свинца с использованием плазменной обработки [4—6]. В работах [5, 6] были проведены исследования процессов распыления и модификации поверхности поликристаллических пленок тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xS$ (x = 0,9—1,0) в аргоновой плотной плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления. Были установлены низкие скорости распыления для слоистых пленок, состоящих из пластинчатых кристаллитов лепестковой формы, и описан важный для создания приборных многослойных структур эффект сглаживания поверхности в ходе плазменной обработки. Дополнительным явлением, требующим отдельного рас-

Зимин Сергей Павлович, профессор[1].
Горлачев Егор Сергеевич, научный сотрудник[2].
Мокров Дмитрий Андреевич, аспирант[1].
Амиров Ильдар Искандерович, заведующий лабораторией[2].
Гременок Валерий Феликсович, заведующий лабораторией[3].
Иванов Василий Алексеевич, ведущий научный сотрудник[3].
[1] Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
Россия, 150003, г. Ярославль, ул. Советская, 14.
E-mail: zimin@uniyar.ac.ru
[2] Ярославский филиал Физико-технологического института РАН.
Россия, 150007, г. Ярославль, ул. Университетская, 21.
[3] Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению».
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19.

Статья поступила в редакцию 27 июня 2016 г.

© Зимин С. П., Горлачев Е. С., Мокров Д. А., Амиров И. И., Гременок В. Ф., Иванов В. А., 2016

смотрения, явилось формирование наноструктур на поверхности пластинчатых кристаллитов при плазменной обработке. В работе [7] нами были детально изучены процессы роста конических наноструктур на поверхности пленок сульфида олова (SnS) в ходе плазменной обработки для случая пленок, выращенных при невысокой температуре подложки (210 °C) и представляющих собой набор пластинчатых нанокристаллитов малой толщины ~10 нм.

В данной работе продолжены исследования плазмостимулированного роста наноструктур на развитой лепестковой поверхности слоистых поликристаллических слоев сульфида олова, выращенных при температуре подложки 290 °C и характеризующихся более крупными пластинчатыми кристаллитами.

Эксперимент

Пленки SnS толщиной 1,0—5,5 мкм выращивались на стеклянных подложках марки Corning 7059 методом «горячей стенки» [8]. В качестве исходного материала для осаждения использовался поликристаллический слиток, синтезированный методом сплавления смеси Sn и S. Напыление пленок производилось в кварцевой трубке при давлении 5×10^{-4} Па и температуре стенок 550 °C. В данной работе исследовались образцы, которые выращивались при температуре подложек 290 °C.

Плазменная обработка структур проводилась в аргоновой плотной плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления в соответствии с отработанной методикой травления слоев бинарных и тройных соединений халькогенидов свинца на различных подложках [4—6]. Режимы обработки были следующими: расход аргона 10 нсм^3/мин, рабочее давление 0,07 Па, мощность ВЧ-смещения на алюминиевом подложкодержателе 300 Вт, что задавало среднюю энергию бомбардирующих ионов аргона ~0,2 кэВ. С целью определения динамики процессов модификации поверхности по времени образцы разделялись на две группы, для которых длительность обработки составляла 30 и 60 с.

Кристаллическая структура пленок SnS исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Siemens D-5000 при излучении CuK_α (λ = 1,5418 Å) с измерением 2θ в диапазоне от 10° до 100° с шагом 0,01°. Исследование морфологии поверхности пленочных структур проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL 6400. Определение локального элементного состава пленок проводилось методами энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРА) при помощи приставки микроскопа JEOL 6400.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа [5, 6], исследуемые пленки SnS, полученные при высокой температуре подложки (290 °C), являлись поликристаллическими с орторомбической структурой, при этом пленки имели преимущественную ориентацию в плоскости (010) в отличие от режимов низкой температуры (210 °C) [7], когда пленки имели преимущественную ориентацию в плоскости (111). На дифрактограммах для исследуемых пленок наблюдались только рефлексы SnS без проявления посторонних фаз, таких как SnO_2. ЭДРА-исследования также показали однофазность пленок без выделения оксидных фаз с дальним порядком в обнаруживаемых объемах, что говорит о низкой окисляемости исследуемых слоев на воздухе по сравнению с материалами на основе халькогенидов свинца [4].

Морфология исходной поверхности слоев SnS характеризовалась выраженной слоистой поликристаллической морфологией с пластинчатыми кристаллитами лепестковой формы, расположенными под определенным углом по отношению к нормали к подложке. Нанокристаллиты имели толщину 50—300 нм и латеральные размеры 900—1350 нм при поверхностной плотности 2×10^8 см$^{-2}$. Типичное РЭМ-изображение исходной поверхности и скола пленки сульфида олова приведено на рис. 1.

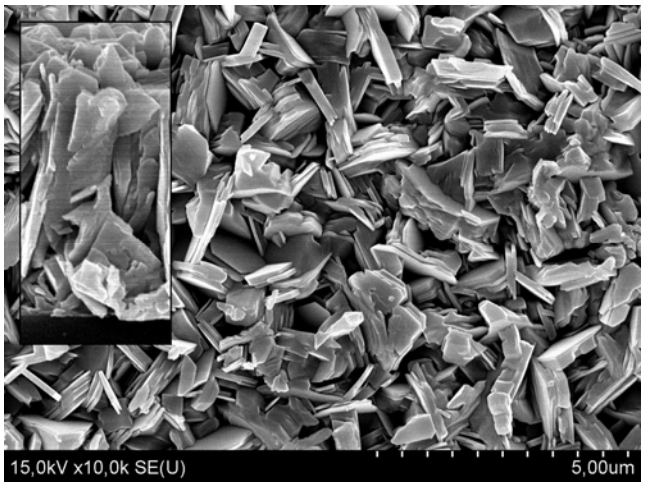


Рис. 1. РЭМ-изображение исходной поверхности нанокристаллической пленки SnS, выращенной на стеклянной подложке при температуре 290 °C; на вставке приведено РЭМ-изображение скола пленки SnS под углом 45° в том же масштабе.

В результате плазменной обработки поверхности пленок SnS имели место два одновременных процесса: во-первых, в силу физического распыления поверхности ионами аргона происходило стравливание выступающих вершин пластинчатых нанокристаллитов и межкристаллитных границ, приводящее к общему сглаживанию поверхности. Во-вторых, наблюдалось самоформирование двух массивов конических нановыступов. На ровных участках пленки наблюдались мелкие нановыступы с латеральными размерами 35—50 нм, тогда как на торцах не полностью сглаженных перпендикулярных поверхности пленки SnS кристаллитов формировались более крупные конические структуры с диаметром у основания 90—175 нм и высотой до 35—50 нм.

Типичное РЭМ-изображение поверхности пленки SnS после плазменной обработки длительностью 30 с приведено на рис. 2. На вставке к рис. 2 приведен скол структуры после плазменной обработки в течение 30 с. Сравнение морфологии сколов на рис. 1 и рис. 2 позволяет говорить о том, что модификация (сглаживание и наноструктурирование) в ходе плазменной обработке идет только в приповерхностном слое, причем без нарушения слоистой структуры нижележащей области пленки.

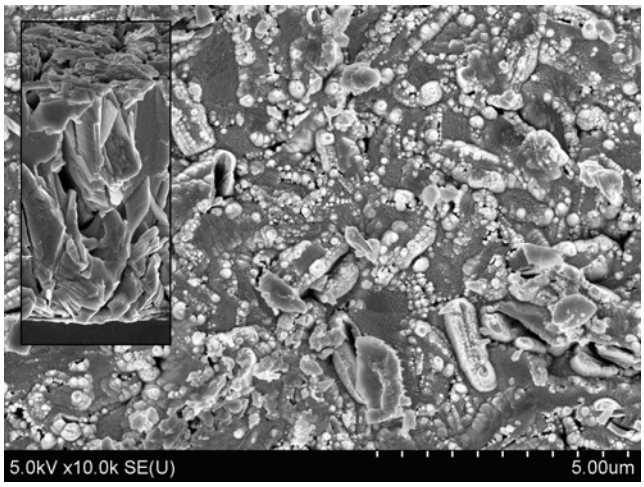
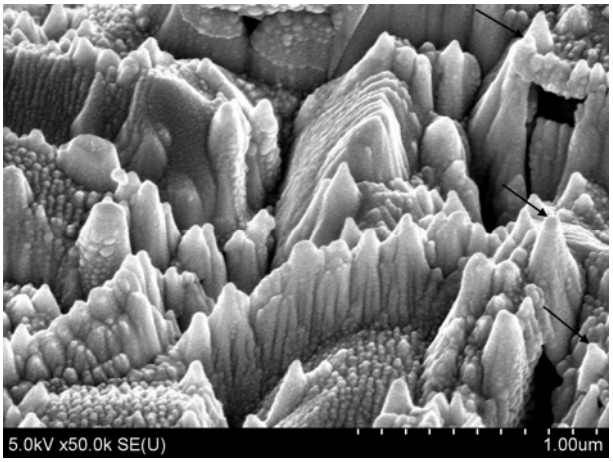


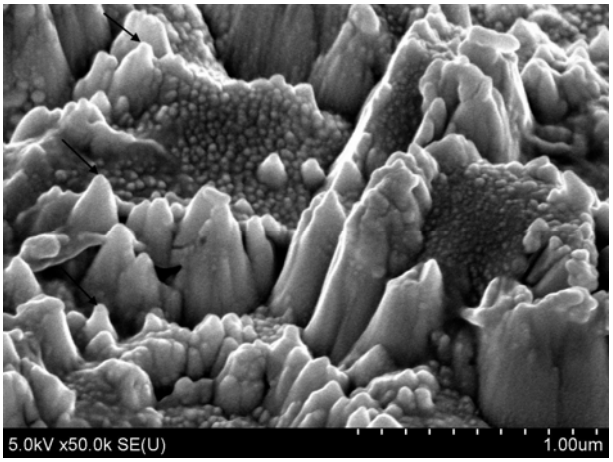
Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности пленки SnS после плазменной обработки длительностью 30 с; на вставке приведено РЭМ-изображение скола пленки SnS под углом 45° в том же масштабе.

Если после обработки длительностью 30 с конические нановыступы формировались в основном на торцах стравливаемых выступающих кристаллитов (см. рис. 3, *а*), то после обработки в течение 60 с крупные нановыступы появляются и на сглаженной поверхности. Рост крупных конических наноструктур заметно усиливался, их высота возрастала до 190—200 нм (рис. 3, *б*). Для описываемых наноструктур наблюдались сферические кластеры на вершинах диаметром 60—160 нм.

На рис. 4 приведено изображение скола пленки после обработки в течение 60 с, из которого очевидно формирование на поверхности массива крупных наноконусов.



а



б

Рис. 3. РЭМ-изображения конических наноструктур, сформированных на поверхности пленки SnS после плазменной обработки длительностью 30 с (а) и 60 с (б), вид под углом 45°; стрелками указаны примеры типичных сферических кластеров на вершинах конических нановыступов.

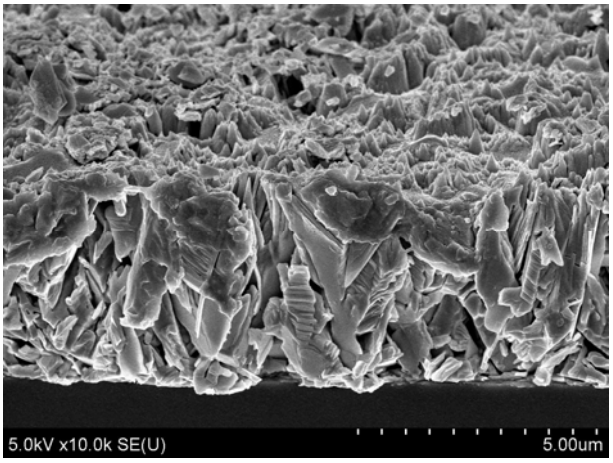


Рис. 4. РЭМ-изображение скола пленки SnS после плазменной обработки длительностью 60 с с коническими наноструктурами на поверхности, вид под углом 45°.

Морфология сформированных наноструктур в виде конусов со сферическими кластерами на вершинах и их вертикальный рост при увеличении длительности обработки указывают на то, что рост происходит с участием механизма «пар—жидкость—кристалл». Известно, что посредством данного механизма осуществляются эпитаксиальный рост нанонитей SnS [9] и плазмостимулированный рост нанонитей PbTe в близких условиях плазменной обработки [10]. Естественно, что параллельное протекание нескольких процессов [7] (распыление, переосаждение, рост наноструктур и др.) не может привести к появлению классических нанонитей, а способствует получению специфических нанообразований с круглыми кластерами на вершинах. В нашем случае при плазменной обработке пленок происходит распыление ионами аргона как бинарных молекул SnS [6], так и отдельных атомов Sn и S. Активная динамика модификации поверхности для большей длительности обработки 60 с, когда поверхность сильнее сглаживается в ходе распыления ионами аргона, объясняется высокой концентрацией распыленного материала и его активной диффузией по всей поверхности, что приводит к ослаблению эффекта локализации роста.

Поскольку обрабатываемая поверхность при ионном распылении находится в условиях повышенной температуры (до 500 К), то атомы Sn за счет диффузионных процессов собираются в жидкофазные кластеры. Часть распыляемых бинарных молекул SnS, осаждаясь на поверхность, собирается на кластерах—затравках олова и кристаллизуется, приводя к постепенному росту квазиодномерных конических наноструктур с остающимися на вершинах кластерах Sn по механизму «пар—жидкость—кристалл».

Особенность исследуемых пленок SnS, полученных при высокой температуре положки, в виде анизотропных свойств пластинчатых кристаллитов объясняет эффекты разделения наноструктур на две группы и их локализации. Так, на торцах кристаллитов в силу большой концентрации оборванных связей, которые активно принимают «строительные» частицы из газовой фазы, идет активный рост и формирование крупных конических нановыступов. На более сглаженных участках поверхности преобладают эффекты диффузии, и имеющиеся переосаждаемые частицы распределяются на создание массива более мелких наноструктур.

Необходимо указать, что поскольку самоформирование наноструктур идет непосредственно на обрабатываемой в плазме поверхности (в отличие от подхода, изложенного в [10], когда область роста нанонитей была защищена накладной маской и скорость распыления материала была на порядок выше), их рост ограничен процессами ионного травления и, по всей видимости, происходит непосредственно по окончании процесса распыления из имеющегося на тот момент объема газовой фазы бинарных молекул SnS в приповерхностной области пленки и жидкой фазы Sn на поверхности. Нельзя исключать и эффект микромаскирования жидкими кластерами олова, приводящий к формированию наноструктур за счет процессов физического селективного распыления, на что косвенно может указывать коническая форма последних и активный рост на «возвышенных» участках пленки.

Очевидно, что механизм плазмостимулированного формирования конических наноструктур при плазменной обработке кристаллических слоистых пленок SnS является комплексным и включает в себя многие процессы, и его более строгое определение будет требовать дальнейших исследований. Важно отметить, что реализованный подход к формированию наноструктур сульфида олова в рамках плазменной обработки обладает весомыми преимуществами по сравнению с эпитаксиальными методиками: низкие температуры; одношаговость процесса и его интеграция в традиционные циклы производства без необходимости внесения дополнительных химических процессов; экономичность в силу отсутствия необходимости использования специальных катализаторов для затравок (Bi, Au, Pt, In, Ga), поскольку затравки самоформируются из распыленного избыточного олова, являющегося одним из наиболее используемых материалов для затравок эпитаксиального роста «пар—жидкость—кристалл». К недостаткам метода на данный момент можно отнести менее упорядоченный ориентированный рост наноструктур по сравнению с эпитаксиальным методом, что может быть в перспективе преодолено путем оптимизации режимов плазменной обработки.

Результаты, полученные в данной работе для пленок SnS с крупными нанокристаллитами, имеют и общие черты и особенности процессов плазменного наноструктурирования по сравнению с данными [7] для наноразмерных лепестковыми нанокристаллитов. При реализации общего комплексного механизма формирования конических наноструктур для пленок SnS с крупными нанопластинками возникают специфические явления, связные с изначально более неровной поверхностью, большим размахом высот выступающих нанопластинок, сложностью их сглаживания и особенностью процессов переосаждения распыляемых частиц на лепестковую поверхность. В результате формирующиеся конические наноструктуры имеют больший разброс по геометрическим параметрам и местам локализации.

Заключение

В работе описаны изменения морфологии поверхности, имеющие место при обработке в аргоновой плазме лепестковых нанокристаллических пленок сульфида олова, принадлежащего к группе топологических изоляторов. Во-первых, происходит сглаживание исходной развитой нанокристаллической поверхности пленок сульфида олова, выращенных методом «горячей стенки» на стеклянных подложках при температуре 290 °C. Во-вторых, происходит самоформирование конических наноструктур со сферическими затравками на вершинах. Физический механизм плазмостимулированного самоформирования наноструктур имеет сложный характер и включает в себя механизм «пар-жидкость-кристалл» с самоформирующимися затравками Sn. Полученные результаты сглаживания нанокристаллической поверхности и самоформирования наноструктур перспективны для как модификации поликристаллических слоев SnS в технологии производства солнечных элементов с улучшенными характеристиками, так и для создания устройств на базе топологических изоляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sun Y., Zhong Z., Shirakawa T., Franchini C., Li D., Li Y., Yunoki S., Chen X.-Q.* // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 235122.

2. *Egorova S. G., Chernichkin V. I., Ryabova L. I., Skipetrov E. P., Yashina L. V., Danilov S. N., Ganichev S. D., Khokhlov D. R.* // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 11540.

3. *Li Z., Shao S., Li N., McCall K., Wang J., Zhang S. X.* // Nano Lett. 2013. Vol. 13. P. 5443.

4. *Zimin S. P., Gorlachev E. S., Gremenok V. F., Tsyrelchuk I. N., Naumov V. V., Amirov I. I., Dubov G. A.* // Semicond. Sci. Technol. 2014. Vol. 29. P. 075020.

5. *Зимин С. П., Горлачев Е. С., Амиров И. И., Наумов В. В., Дубов Г. А., Гременок В. Ф., Цырельчук И. Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования. 2014. № 6. С. 93.

6. *Zimin S. P., Gorlachev E. S., Amirov I. I., Naumov V. V., Dubov G. A., Gremenok G. F., Bashkirov S. A.* // Semicond. Sci. Technol. 2014. Vol. 29. P. 015009.

7. *Зимин С. П., Горлачев Е. С., Мокров Д. А., Амиров И. И., Гременок В. Ф., Иванов В. А.* // Известия вузов. Электроника. 2016. Т. 21. № 5 (в печати).

8. *Гременок В. Ф., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Башкиров С. А., Иванов В. А.* // ФТП. 2011. Т. 45. С. 1084.

9. *Suryawanshi S. R., Warule S. S., Patil S. S., Patil K. R., More M. A.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. P. 2018.

10. *Zimin S. P., Gorlachev E. S., Amirov I. I., Naumov V. V., Bagiyeva G. Z.* // Semicond. Sci. Technol. 2015. Vol. 30. P. 035017.

Nanostructure growth dynamics on the surface of SnS films during plasma treatment

S. P. Zimin[1], *E. S. Gorlachev*[2], *D. A. Mokrov*[1], *I. I. Amirov*[2], *V. F. Gremenok*[3], *and V. A. Ivanov*[3]

[1] Yaroslavl State University
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003, Russia
E-mail: zimin@uniyar.ac.ru

[2] Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences
21 Universitetskaya str., Yaroslavl, 150007, Russia

[3] Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus
19 P. Brovka str., Minsk, 220072, Belarus

Received June 27, 2016

We report the studies of the conical nanostructure arrays formation on the surface of nanocrystalline tin sulphide films during the film treatment in inductively coupled argon plasma with a 30 s and 60 s duration. Initial SnS layers were grown via hot wall epitaxy method with the glass substrate temperature of 290 °C and were characterized by a petal-like morphology with the petal thickness of 50—300 nm. We show that the plasma-assisted nanostructure growth takes place simultaneously with the initial film surface smoothing. We describe the geometrical parameters of the tin sulphide nanostructures, their localization properties, and the basic features of the dynamics of their growth. We conclude that the SnS nanostructure growth during plasma treatment has a complex nature and involves self-forming spherical Sn droplets via vapor-liquid-solid mechanism with the localization on the edges of larger crystallites.

PACS: 81.07.Bc; 52.77.Bn

Keywords: tin sulphide, nanocrystalline films, hot wall epitaxy method, high-density low-pressure inductively coupled argon plasma, plasma sputtering, surface smoothing, conical nanostructures, vapor-liquid-solid mechanism, plasma-assisted growth.

REFERENCES

1. Y. Sun, Z. Zhong, T. Shirakawa, C. Franchini, D. Li, Y. Li, S. Yunoki, and X.-Q. Chen, Phys. Rev. B, **88**, 235122 (2013).

2. S. G. Egorova, V. I. Chernichkin, L. I. Ryabova, E. P. Skipetrov, L. V. Yashina, S. N. Danilov, S. D. Ganichev, and D. R. Khokhlov, Sci. Rep., **5,** 11540 (2015).

3. Z. Li, S. Shao, N. Li, K. McCall, J. Wang, and S. X. Zhang, Nano Lett., **13**, 5443 (2013).

4. S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, V. F. Gremenok, I. N. Tsyrelchuk, V. V. Naumov, I. I. Amirov, and G. A. Dubov, Semicond. Sci. Technol., **29**, 075020 (2014).

5. S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, G. A. Dubov, I. I. Amirov, V. V. Naumov, V. F. Gremenok, and I. N. Tsyrelchuk, J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech., **8**, 602 (2014).

6. S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, I. I. Amirov, V. V. Naumov, G. A. Dubov, V. F. Gremenok, and S. A. Bashkirov, Semicond. Sci. Technol., **29**, 015009 (2014).

7. S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, D. A. Mokrov, I. I. Amirov, V. F. Gremenok, and V. A. Ivanov, Izvestiya Vuzov. Elektronika, **21** (2016) (in print).

8. V. F. Gremenok , V. Yu. Rud', Yu. V. Rud', S. A. Bashkirov, and V. A. Ivanov, Semiconductors, **45**, 1053 (2011).

9. S. R. Suryawanshi, S. S. Warule, S. S. Patil, K. R. Patil, and M. A. More, ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 2018 (2014).

10. S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, I. I. Amirov, V. V. Naumov, and G. Z. Bagiyeva, Semicond. Sci. Technol., **30**, 035017 (2015).