

УДК 539.216.2

С.П. ЗИМИН*, Е.С. ГОРЛАЧЕВ*, И.И. АМИРОВ**

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МОДИФИКАЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА¹

Проведено исследование влияния облучения электронами с энергией 2 МэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² на процессы модификации микрорельефа поверхности поликристаллических пленок PbS на подложках BaF₂ при обработке в аргоновой плазме. Описана морфология пленок на различных этапах, обнаружен эффект формирования развитого рельефа сульфида свинца при двухстадийной обработке. Анализируются физические причины наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: тонкие пленки, халькогениды свинца, электронное облучение, плазменная обработка, модификация поверхности, микрорельеф.

Введение

Радиационная обработка является одной из перспективных областей нанотехнологии. Процессы электронного и ионного облучения поверхности применяются для получения наноструктурированных материалов с модифицированными свойствами [1]. В настоящее время новым актуальным направлением становится исследование влияния электронного облучения на особенности морфологических и структурных свойств полупроводниковых наноструктур, в которых максимальным образом становятся выражены радиационные эффекты, такие, как формирование и накопление точечных дефектов. Облучение в данном случае может служить одним из этапов создания наноструктурированных материалов с новыми свойствами. Облучение электронами традиционно используется для управления концентрацией носителей заряда в халькогенидах свинца, позволяя получать полностью компенсированное состояние [2]. Одним из традиционных фотопроводящих материалов данной группы является PbS – прямозонный полупроводник с узкой шириной запрещенной зоны для объемного кристалла (0,41 эВ) и высокой величиной боровского радиуса экситона (20 нм). Наноструктурированный сульфид свинца представляет особый интерес с точки зрения использования в устройствах ИК-оптоэлектроники спектральной области 1–5 мкм. К настоящему времени достаточно успешно освоены *bottom-up*-методы получения наноструктур PbS, основанные на методах коллоидной химии [3, 4]. Полученные таким образом ансамбли квантовых точек PbS могут применяться для создания излучающих устройств ИК-диапазона [4], в том числе на длине волны оптокоммуникаций 1,55 мкм [5], фотодетекторов [6], элементов солнечных батарей на кремнии [7]. Однако такой подход обладает значительным недостатком, поскольку не позволяет внедрить химические операции в традиционный цикл производства. Альтернативным перспективным подходом служит использование тонких пленок PbS и других халькогенидов свинца на монокристаллических подложках с целью их интеграции в гибридные монолитные устройства. В данном случае могут успешно применяться *top-down*-методы наноструктурирования поверхности, наиболее универсальным и эффективным из которых служит плазменная обработка [8]. Важной задачей является проведение исследований роли радиационно-индуцированных эффектов в процессах плазменной обработки слоев халькогенидов свинца. В данной работе будут приведены результаты экспериментальных исследований влияния облучения высокоэнергетичными электронами на морфологию поверхности пленок PbS и ее последующую модификацию в ходе плазменной обработки.

Эксперимент

Поликристаллические пленки PbS выращивались на BaF₂(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре подложки 100 °С. Пленки имели зеркальную поверхность и высокую

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект 2.1.1/466).

адгезию к подложке. Облучение структур проводилось пучком электронов с энергией 2 МэВ и флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре на воздухе на установке ЭЛУ-4. Плазменная обработка исходных и облученных пленок осуществлялась в аргоновой плотной плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления (ВЧИ-плазме) [9]. Мощность ВЧ-смещения на алюминиевом электроде-подложкодержателе составляла 200 Вт, расход аргона – $10 \text{ нсм}^3/\text{мин}$, давление в камере плазменного реактора – 0,08 Па, длительность обработки – 60 с. Плазменная обработка поверхности в реакторе ВЧИ-плазмы определяется воздействием на подложку энергетических ионов Ar^+ , приводящим к физическому распылению материала. Исследование морфологии поверхности пленок проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Quanta 200 3D и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондового комплекса NTEGRA Aura NT-MDT. АСМ-сканирование выполнялось в полу-контактном режиме в нормальных условиях на воздухе с использованием поликремниевых кантилеверов HA_NC NT-MDT с номинальным радиусом кривизны острия 10 нм.

Результаты и их обсуждение

Поверхность исходных поликристаллических пленок $\text{PbS}/\text{BaF}_2(111)$ характеризовалась наличием нанорельефа, связанного с зернами поликристаллического материала. На рис. 1 показано типичное РЭМ-изображение поверхности пленки PbS . Средняя плотность зерен составляла $1,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Трехмерное АСМ-изображение характерного участка поверхности исходной пленки сульфида свинца (а) и АСМ-профилограмма типичных зерен (б) приведены на рис. 2. Высота структур h на поверхности была 35–40 нм, латеральный l размер у основания – 0,6–1,5 мкм.

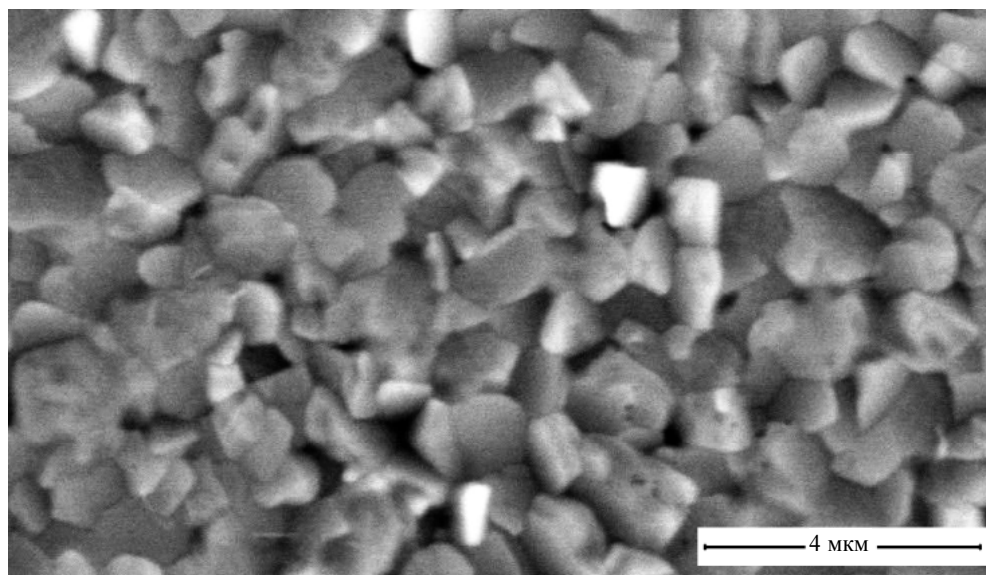


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности поликристаллической пленки $\text{PbS}/\text{BaF}_2(111)$

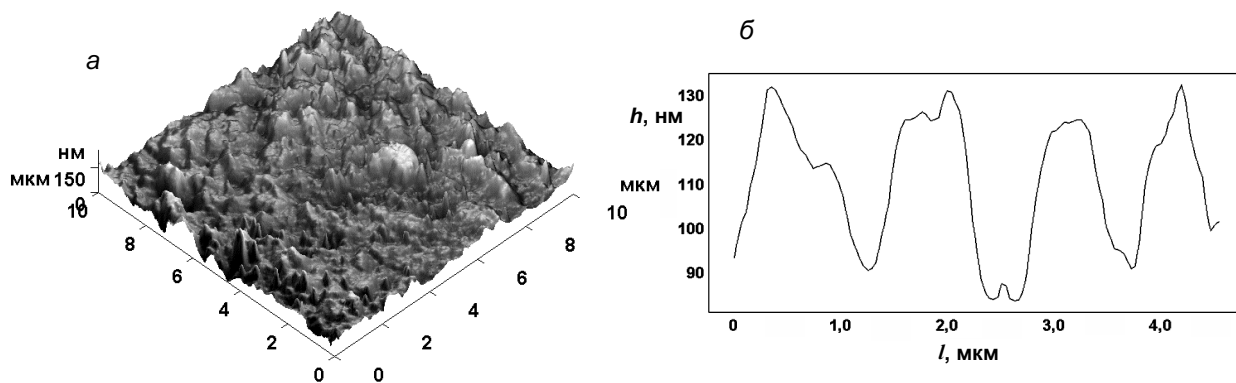


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение (а) поверхности пленки $\text{PbS}/\text{BaF}_2(111)$ в исходном состоянии и АСМ-профилограмма типичных нановыступов (б)

После проведения плазменной обработки исходных необлученных пленок PbS имела место модификация поверхности, характеризующаяся незначительным увеличением высот зерен на поверхности до 45–55 нм. Важной особенностью плазменной обработки в данном случае явилось то, что при плазменном распылении поликристаллических пленок PbS/BaF₂(111) отсутствовали эффекты микромаскирования и формирования развитого микрорельефа. Это связано с отсутствием в объеме зерен PbS пронизывающих дислокаций, которые могут служить центрами нуклеации микромасок для монокристаллических пленок халькогенидов свинца [8].

В работе [10] на примере формирования мезаструктур PbTe и PbSnSeTe путем травления тонких поликристаллических пленок в ВЧИ-плазме установлено, что в поликристаллическом материале роль поверхности межзеренных границ существенно возрастает. В ряде работ [11–13], в которых рассматривалась возможность модификации микрорельефа поверхности различных поликристаллических материалов (алмаза, меди, халькопиритных полупроводников) при обработке ионами аргона, был показан результат существенного увеличения микрорельефа при падении ионов по нормали к поверхности и снижения микрорельефа при наклонном падении пучка ионов. Данный эффект вызван тем, что зерна травятся медленнее, чем области между ними, и в дополнение к этому за счет рассеяния ионов от боковых граней зерен имеет место локальное увеличение скорости распыления в областях между ними. При падении ионов под углом к поверхности распылению подвергаются в основном вершины зерен, за счет чего имеет место выравнивание поверхности. Необходимо указать на то, что в ВЧИ-плазме ионы бомбардируют поверхность под средним углом 0° относительно нормали. Поэтому в ходе плазменной обработки может иметь место увеличение высот зерен относительно среднего уровня поверхности. Формирование такого рода рельефа качественно может быть описано с использованием теории эрозии первого порядка, разработанной Картером [14]. Вместе с тем поверхность поликристаллического материала может увеличивать свою шероховатость в процессе распыления за счет различной кристаллографической ориентации множества отдельных кристаллитов, поскольку коэффициенты распыления кристаллитов, имеющих различную ориентацию по отношению к потоку ионов, бомбардирующих поверхность, различны [15]. Таким образом, увеличение высот зерен на поверхности поликристаллических пленок PbS в ходе плазменной обработки от 40 до 55 нм вызвано особенностями распыления отдельных зерен и преимущественного распыления областей между ними. В [13] показано, что распыление поликристаллических полупроводниковых пленок ионами с энергией порядка сотен электронвольт не приводит к изменению постоянной решетки и нарушению кристаллической структуры. Описанные физические закономерности могут составить основу методики для прецизионного уменьшения толщины пленок PbS до нужной величины и формирования мезаструктур.

Пленки сульфида свинца, подвергнутые электронному облучению, обладали такой же морфологией поверхности, что и исходные пленки. Было установлено, что исходная толщина и морфология поверхности пленок после проведения электронного облучения не претерпела какой-либо экспериментально обнаруживаемой модификации. Распыление материала при электронном облучении не происходило. Однако после проведения плазменной обработки облученных структур имело место значительное изменение состояния поверхности. На рис. 3 представлены трехмерное АСМ-изображение характерного участка поверхности пленки сульфида свинца после облучения и плазменной обработки (а) и АСМ-профилограмма сформированных микровыступов (б). На поверхности пленок PbS, подвергнутых двухстадийной обработке электронного облучения и плазменного распыления, происходило формирование отдельных крупных микровыступов. Плотность данных микроструктур составляла $(2-3) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, латеральные размеры $l = 1,4-2,0 \text{ мкм}$. Средняя высота микровыступов h составляла 580–700 нм, значительно превышая размах рельефа для исходной поверхности.

Рассмотрим возможные физические механизмы, лежащие в основе формирования развитого микрорельефа при плазменной обработке облученных поликристаллических пленок PbS. Халькогениды свинца кристаллизуются со значительными отклонениями от стехиометрического состава и вследствие этого обладают большим числом электрически активных точечных дефектов. Известно, что электронное облучение халькогенидов свинца сильно влияет на тип и концентрацию точечных дефектов. Однако данные дефекты не могут приводить к формированию локальных структур, что было установлено для случая плазменной обработки необлученных пленок. Известно, что в ходе обработки тонких пленок сульфида свинца с энергией электронов порядка единиц мегаэлектронвольт и высоким флюенсом $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ имеет место увеличение концентрации кислорода в приповерхностном слое [16]. Данный эффект связан с радиационно-стимулированной адсорбции-

ей и диффузией, идущих по вакансионному механизму. Ранее было показано [17], что характерной особенностью для пленок PbS после облучения является формирование набора оксидных фаз свинца Pb_mO_n . Структурных превращений, таких, как аморфизация, в материале при этом не происходит. При дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ толщина модифицированного оксидосодержащего слоя может достигать 200 нм. При этом распределение по толщине приповерхностного слоя скоплений оксидной фазы Pb_mO_n может быть достаточно неоднородным. В ходе распыления поверхности облученных пленок в плазме локальные кластеры Pb_mO_n имеют значительно более низкую скорость распыления, чем сильнораспыляемый сульфид свинца. В результате плазменной обработки такие области играют роль собственных микромасок материала, приводящих к локальному уменьшению скорости травления и формированию системы микровыступов на поверхности. Таким образом, на основе вышеописанных данных можно утверждать, что физической причиной процесса формирования сильно выраженного микрорельефа с высотами микроструктур до 700 нм при плазменной обработке поликристаллических пленок PbS, подвергнутых предварительному электронному облучению, служит нуклеация в ходе облучения скоплений труднораспыляемой оксидной фазы.

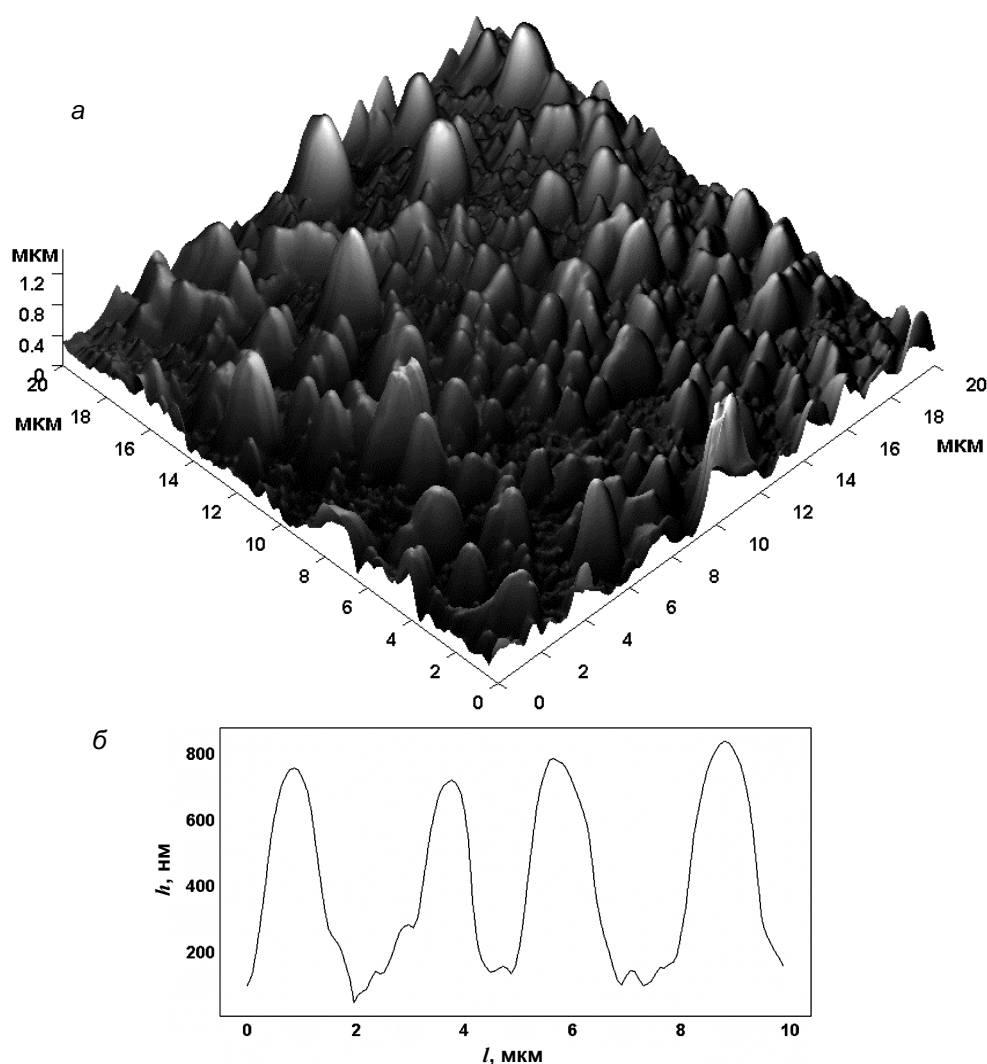


Рис. 3. Вид поверхности пленки $PbS/BaF_2(111)$ после двухстадийного процесса электронного облучения и плазменной обработки: *a* – трехмерное АСМ-изображение; *б* – АСМ-профиль микровыступов на поверхности

Выводы

В ходе работы были рассмотрены особенности модификации рельефа поверхности пленок $PbS/BaF_2(111)$ при обработке в аргоновой ВЧИ-плазме и влияния на нее облучения электронами с энергией 2 МэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что в ходе плазменной обработки исходных

поликристаллических пленок PbS происходит незначительное увеличение высот зерен на поверхности, вызванное особенностями распыления отдельных зерен различной кристаллографической ориентации и областей между ними. В случае обработки в плазме облученных структур имеет место формирование микровыступов высотой до 700 нм, что объясняется формированием в процессе облучения неоднородного приповерхностного слоя оксидов свинца, приводящего к неоднородному локальному распылению материала. Установленные физические механизмы, лежащие в основе наблюдаемой модификации поверхности для данного двухстадийного процесса, необходимо учитывать при производстве приборных фотоэлектрических структур на основе слоев PbS с применением операций электронного облучения и плазменной обработки.

Авторы признательны Р.Ф. Зайкиной за электронное облучение образцов и С.В. Кутровской за помощь в проведении исследований на электронном и атомно-силовом микроскопах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krashennnikov A.V., Nordlund K. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 071301–1-70.
2. Зимин С.П., Зайкина Р.Ф. // *ФТП.* – 1995. – Т. 29. – № 4. – С. 729–733.
3. Hines M.A., Scholes G.D. // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 1844–1849.
4. Bakueva L., Gorelikov I., Musikhin S., et al. // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 926–929.
5. Rakher M.T., Bose R., Wong C.W., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 161108–1-3.
6. Konstantatos G., Sargent E.H. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 173505–1-3.
7. Shcherbatyuk G.V., Inman R.H., Wang C., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 191901–1-3.
8. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., et al. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 165205–1-6.
9. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И. и др. // *Микроэлектроника.* – 2008. – Т. 37. – № 3. – С. 200–212.
10. Boniche I., Morgan B.C., Taylor P.J., et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2008. – V. 26. – P. 739–744.
11. Saitoh H., Kyuno T., Hosoda I., et al. // *J. Mater. Sci.* – 1996. – V. 31. – P. 603–606.
12. Hino T., Nakai T., Nishikawa M., et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2006. – V. 24. – No. 4. – P. 1918–1921.
13. Frost F., Lippold G., Otte K., et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1999. – V. 17. – No. 3. – P. 793–798.
14. Carter G. // *Vacuum.* – 1996. – V. 47. – No. 5. – P. 409–420.
15. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. *Ионно-плазменная обработка материалов.* – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.
16. Зимин С.П., Зайкина Р.Ф., Борзова Г.А. // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* – 1997. – № 10. – С. 92–95.
17. Зимин С.П., Зайкина Р.Ф., Борзова Г.А. // *Неорган. материалы.* – 1998. – Т. 34. – № 11. – С. 1373–1376.

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
г. Ярославль, Россия

Поступила в редакцию 02.11.10.

**Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,
г. Ярославль, Россия
E-mail: zimin@uniyar.ac.ru