

ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# КРЕМНИЕВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

ФИЗИКА  
ТЕХНОЛОГИЯ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Монография*

Под общей редакцией В.И. Рудакова

Ярославль  
«Индиго», 2014

УДК 621.382

ББК 38.852

К 79

Авторы: А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая, А.В. Проказников,  
Н.А. Аржанова, О.С. Трушин, Н.И. Барабанова, В.И. Рудаков,  
В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара, Е.С. Горлачев, С.П. Зимин,  
В.Ф. Бочкарев, А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик,  
А.А. Мироненко, В.Н. Гусев, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко,  
И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов, В.М. Мордвинцев,  
С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин.

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор *Н.И. Боргардт*  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

К 79

**Кремниевые наноструктуры. Физика. Технология. Моделирование:**  
монография / Под общ. ред. В.И. Рудакова. – Ярославль: Изд-во «Индиго»,  
2014. – 560 с.

ISBN 978-5-91722-225-7

В коллективной монографии рассмотрены физические явления, лежащие в основе технологических процессов изготовления кремниевых наноструктур. Представлены и обобщены данные об особенностях формирования наноструктур на основе кремния. Рассмотрены традиционные и новые подходы к проблеме моделирования технологических процессов.

Для научных работников, занимающихся физикой полупроводников, и специалистов в области полупроводниковой технологии, а также для всех, кто интересуется кремниевыми наноструктурами.

УДК 621.382

ISBN 978-5-91722-225-7

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	7
-------------------	---

## ГЛАВА 1.

### САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУР В РАМКАХ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕЛОКАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ЭРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

*(А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая)*

§ 1. Введение .....	8
§ 2. Математические модели эрозии .....	14
§ 3. Пространственно-нелокальная модель эрозии .....	28
§ 4. Состояние равновесия нелокальной нелинейной модели .....	38
§ 5. Волновые решения нелокального уравнения эрозии .....	46
§ 6. Заключение .....	52
Литература .....	53

## ГЛАВА 2.

### ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУР В КРЕМНИИ

*(А.В. Проказников, Н.А. Аржанова)*

§ 1. Введение .....	56
§ 2. Экспериментальные данные по колебательным процессам в явлениях на поверхности и свойства приграничного слоя .....	60
§ 3. Распределение потенциала и система уравнений для динамических переменных .....	66
§ 4. Постановка проблемы и обоснование алгоритма компьютерного моделирования формирования пористого пространства .....	76
§ 5. Масштабная инвариантность задачи .....	80
§ 6. Исследование закономерностей решения .....	84
§ 7. Результаты компьютерного моделирования .....	85
§ 8. Обсуждение .....	92
§ 9. Заключение .....	99
Литература .....	100

### **ГЛАВА 3.**

#### **МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

*(О.С. Трушин, Н.И. Барабанова)*

§ 1. Введение .....	106
§ 2. Микромагнитная модель .....	107
§ 3. Комплекс микромагнитного моделирования MICROMAG .....	110
§ 4. Однослойные магнитные наноструктуры .....	116
§ 5. Многослойные магнитные наноструктуры .....	132
§ 6. Заключение .....	141
Литература.....	142

### **ГЛАВА 4.**

#### **НЕЛИНЕЙНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КРЕМНИЕВОЙ ПЛАСТИНЕ ПРИ ЛАМПОВОМ НАГРЕВЕ**

*(В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара)*

§ 1. Введение .....	145
§ 2. Методика исследования нелинейных эффектов в кремниевой пластине при лучистом нагреве .....	147
§ 3. Температурная и оптическая бистабильность в кремниевой пластине .....	163
§ 4. Температурные автоколебания в кремниевой пластине .....	184
§ 5. Заключение .....	196
Литература.....	198

### **ГЛАВА 5.**

#### **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ**

*(Е.С. Горлачев, С.П. Зимин)*

§ 1. Введение .....	202
§ 2. Формирование наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца .....	205
§ 3. Формирование наноструктурированных халькогенидов свинца методами плазменной обработки .....	217
§ 4. Формирование массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления методом плазменной обработки.....	238
§ 5. Заключение .....	246
Литература.....	246

## **ГЛАВА 6.**

### **ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК**

*(В.Ф. Бочкарев)*

§ 1. Введение .....	255
§ 2. Методы роста пленок .....	258
§ 3. Получение диэлектрических пленок .....	267
§ 4. Рост пленок никеля .....	292
§ 5. Получение пленок ниобия .....	305
§ 6. Заключение .....	316
Литература.....	317

## **ГЛАВА 7.**

### **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НИЗКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ**

*(А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев)*

§ 1. Введение .....	323
§ 2. Установка плазмохимического осаждения .....	324
§ 3. Физика низкочастотного разряда .....	329
§ 4. Технологические особенности получения материалов.....	337
§ 5. Термическая стабильность и метастабильные процессы в пленках аморфного кремния, полученного методом НЧ-СПГФО .....	353
§ 6. Текстура поверхности аморфного кремния .....	358
§ 7. Фотолюминесценция нитрида кремния.....	364
§ 8. Эффект переключения проводимости .....	372
§ 9. Заключение .....	379
Литература.....	380

## **ГЛАВА 8.**

### **ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КНИ МДП-НАНОТРАНЗИСТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

*(В.И. Рудаков, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, В.В. Овчаров)*

§ 1. Введение .....	386
§ 2. Получение и свойства затворных структур типа W/HfO <sub>2</sub> /Si для МДП-нанотранзистора .....	388
§ 3. Формирование сверхмелких <i>p-n</i> -переходов в КНИ-структурах.....	403

§ 4. Получение ультратонких слоев силицида кобальта в структурах типа Ti/Co/Ti-, TiN/Ti/Co- и TiN/Co/Si (100) .....	416
§ 5. Заключение .....	428
Литература.....	429

## **ГЛАВА 9.**

### **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА**

#### **МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАНТИЛЕВЕРОВ**

*(И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов)*

§ 1. Введение .....	434
§ 2. Изготовление кантилеверов и методы экспериментальных исследований .....	436
§ 3. Особенности изготовления и конструкции кантилеверов. Морфология поверхности.....	446
§ 4. Математическая модель кантилевера .....	460
§ 5. Результаты измерений резонансных характеристик кантилеверов и их анализ .....	474
§ 6. Заключение .....	488
Литература.....	489

## **ГЛАВА 10.**

### **ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ**

*(В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин)*

§ 1. Введение .....	493
§ 2. Физические основы явления электроформовки .....	494
§ 3. Развитие конструкции ячейки и матрицы памяти на основе открытых «сэндвич»-структур и технологии их изготовления.....	516
§ 4. Особенности процесса электроформовки и основные свойства ячеек памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах .....	530
§ 5. Заключение .....	556
Литература.....	557

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Появление этой монографии связано с определенным этапом развития научного коллектива Ярославского Филиала Физико-технологического института Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН). За тридцатилетний период деятельности с момента создания институт неоднократно подвергался реорганизациям и имел разные названия: Институт микроэлектроники АН СССР, Институт микроэлектроники РАН, Институт микроэлектроники и информатики РАН. С самого начала внимание научных сотрудников института было сосредоточено главным образом на исследованиях в области кремниевых технологий, поскольку кремний был и остается основным материалом микроэлектроники, на базе которого создаются различные полупроводниковые приборы и устройства. Открытие новых физических явлений в мире наномасштабов потребовало проведения более детальных теоретических и экспериментальных исследований. Произошел переход от микро- к наноструктурам. Научная деятельность института также внесла существенный вклад в становление кремниевой нанотехнологии.

Конечно, рамки одной монографии тесны для охвата всех проблем в физике кремниевых наноструктур и даже подведения итогов научной деятельности института. Однако представленные в книге материалы дают возможность оценить многогранность и плодотворность исследований сотрудников ЯФ ФТИАН РАН. Монография посвящена особенностям формирования как самих кремниевых наноструктур, так и элементов наноприборов, которые могут быть использованы для совершенствования известных и создания новых полупроводниковых устройств. Большое внимание уделяется исследованию физических явлений, лежащих в основе технологических процессов, для глубокого понимания которых широко используется моделирование. В книгу вошли уже опубликованные в научных изданиях результаты исследований и совершенно новые данные. Надеемся, что монография будет интересна и тем, кто много лет посвятил служению науке в области полупроводниковой электроники, и тем, кто делает первые шаги в физике, технологии и моделировании кремниевых наноструктур.

Авторы благодарны Богоявленской Е.А. за большую работу, проведенную при подготовке рукописи к печати.

*В.И. Рудаков*

## Глава 5

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

*Е.С. Горлачев, С.П. Зимин\**

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды свинца  $PbX$  ( $X = Te, Se, S$ ) и твердые растворы на их основе представляют собой одну из наиболее важных групп узкозонных полупроводниковых материалов, которые активно используются в современной твердотельной электронике при производстве устройств инфракрасной оптоэлектроники и термоэлектрических приборов. Исторически это были одни из первых активно изучаемых полупроводниковых материалов, исследования которых заложили основы физики полупроводников и полупроводниковых приборов. К настоящему времени достаточно хорошо изучены свойства халькогенидов свинца, разработаны эффективные методы роста монокристаллов  $PbX$ , формирования пленочных однослойных и многослойных структур (сверхрешетки, структуры с квантовыми ямами) с уникальными физическими свойствами. Эти сведения систематизированы в отечественных и зарубежных монографиях разных лет [1–5 и др.]. В последние годы интерес к халькогенидам свинца резко возрос в связи с новыми возможностями, появляющимися при переходе материалов в область нанометровых размеров. Специфические особенности халькогенидов свинца, связанные с малыми эффективными массами носителей и высокими значениями диэлектрической проницаемости, делают эту группу полупроводников перспективной для реализации условий размерного квантования и локализации носителей [6]. Переход к квантовым размерным эффектам осуществляется в данных материалах при размерах  $30 \div 50$  нм (при некоторых условиях до 150 нм), в то время как для кремния необходимо достигнуть размеров менее  $4 \div 5$  нм. Первые публикации по созданию низкоразмерных систем  $PbX$  и изучению квантовых размерных эффектов появились в 1975–1986 гг. [7–11 и др.]. Накопленный опыт и активное развитие нанотехнологий позволили использовать наноструктурированные

---

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



халькогениды свинца в устройствах солнечной энергетики, оптоэлектронике, наноэлектронике, в термоэлектрических приборах, медицине, биологии и т.д. В последнее время большое внимание уделяется улучшению функциональных характеристик полупроводниковых структур на основе халькогенидов свинца (термоэлектрическая добротность, спектры пропускания, спектры отражения и пр.) путем нанесения на подложку или введения в газообразную, жидкую или твердую среду элементов PbX нанометровых размеров. Разработка новых методов синтеза наноструктур PbX является актуальной и востребованной задачей современной полупроводниковой технологии.

К настоящему времени разработано несколько подходов к формированию нанокристаллов (квантовых точек, нульмерных 0D-систем) халькогенидов свинца. Наиболее отработанным подходом является синтез квантовых точек в матрицах на основе полимеров [12]. Полупроводниковые нанокристаллы в оптически прозрачной матрице привлекают значительный интерес в силу большого потенциала их использования в нелинейной оптике, например в фотонных переключателях. Органические материалы, такие как полимеры и неорганические стекла, традиционно используются в качестве матриц для формирования полупроводниковых наноструктур. Полимеры служат хорошими матрицами за счет того, что они легко поддаются технологической обработке и демонстрируют долговременную стабильность. Синтез квантовых точек в стеклянных матрицах [13] позволяет формировать нанокомпозиты стекло-PbX. Нанокристаллы, выращенные в стеклянной матрице, по своей форме близки к сферической и обладают более или менее узким распределением по размерам в зависимости от термической истории образца. Стеклянная матрица при этом структурно однородна и обладает очень низким коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, что делает такие образцы перспективными для применений в оптоэлектронных устройствах ИК-диапазона. Альтернативным подходом служит формирование квантовых точек в пористых матрицах (цеолиты, золь-гели) [14], когда размер наноструктур определяется пористой морфологией матрицы. Другим активно применяемым методом является гидротермальный метод, или метод химического осаждения из водных растворов [15, 16], который имеет преимущества перед другими известными методами синтеза халькогенидов свинца. Так, метод осаждения из водных растворов позволяет получать полупроводниковые нанокристаллы меньшего размера. Формирование зародышей и их рост в растворе при химическом осаждении, как правило, приводит к правильной симметричной форме нанокристаллитов, которая очень важна для достижения оптимального дискретного спектра энергетических уровней квантовых точек. Среди других преимуществ метода химического осаждения из водных растворов можно указать, что метод относительно дешев, позволяет наносить пленки на подложки различных размеров, обходиться без использования токсичных газовых прекурсоров, не требует дорогостоящего сложного оборудования и позволяет вести процесс при давлениях и температурах, близких к нормальным условиям. Синтез нанокристаллов в водных растворах является необходимым для совместимости метода с медицинскими и биологическими

применениями. Другими важнейшими особенностями данного способа синтеза коллоидных квантовых точек являются простота, использование нетоксичных растворителей и умеренные температуры реакции [17, 18]. Если ранее значительный интерес привлекал синтез коллоидных частиц в водных растворах, то сейчас представляется очевидным, что высокотемпературный синтез в органических растворителях (органометаллический метод) дает лучшие результаты с точки зрения монодисперсности подготовленных коллоидных нанокристаллов [19]. Интересной особенностью вышеизложенных методов (коллоидные, гидротермальный) в приложении к материалам РbХ является возможность получения наноструктур сложной формы: нанокубы [20], наносферы [21], нанозвезды [22], наноцветки [23], а также сложные иерархические наноструктуры [24]. Явление самоформирования островков на рассогласованной по параметру кристаллической решетки подложке в последние годы легло в основу синтеза полупроводниковых квантовых точек методом молекулярно-лучевой эпитаксии [25–27]. Это явление обусловлено релаксацией упругой энергии отдельных островков, спонтанно зарождающихся на поверхности растущего эпитаксиального слоя после завершения смачивающего слоя. На ранних стадиях роста такие наноструктуры должны быть полностью когерентными к подложке и не содержать дислокаций и других дефектов структуры. Таким образом, квантовые точки на требуемых подложках могут быть получены *in situ*, что позволяет избавиться от затруднений, связанных, например, с переносом и осаждением коллоидных квантовых точек.

Одномерные наноструктуры (квантовые нити, 1D-системы) обладают двумя квантово-ограниченными направлениями, а третье направление остается свободным для электрического переноса носителей. Это дает уникальную особенность для использования 1D-систем в устройствах, где необходима электрическая проводимость в одном направлении. При появлении квантово-размерных эффектов в поперечном направлении размеры квантовых нитей вдоль их длины достаточно велики, чтобы они сохраняли монокристаллическую структуру, позволяя проводить расчеты их свойств на основе данных для объемных материалов. В области наноструктурированных халькогенидов свинца формирование квантовых нитей (нанонитей, нанопроволок, наностержней) в силу несомненного потенциала их практических применений имеет большое значение, сравнимое с синтезом нанокристаллов. При этом методы формирования нанонитей РbХ во многом являются основанными на традиционных методах синтеза квантовых точек, но имеют место и специфические подходы: коллоидный синтез нанонитей [28], гидротермальный метод формирования нанонитей [29], химическое осаждение [30], эпитаксиальный рост нанонитей халькогенидов свинца по механизму «пар–жидкость–кристалл» [31], электрохимическое осаждение [32], Принц-технология [33].

Необходимо отметить, что практически все вышеуказанные подходы к наноструктурированию халькогенидов свинца относятся к технологической группе «*bottom-up*», в соответствии с которой низкоразмерные структуры создаются из отдельных элементов (атомов, молекул, кластеров) в ходе индуцированных различными способами процессов самоформирования (осаждение, эпитаксия и пр.).

Альтернативой выступает подход «*top-down*», когда формирование нанообъектов происходит при локальном удалении элементов исходного объемного кристаллического материала (травление, физическое распыление и пр.). В данной главе будут рассмотрены вопросы получения пористых пленок халькогенидов свинца методом анодной электрохимической обработки, описаны процессы наноструктурирования поверхности PbX с помощью плазменной обработки и проанализированы возможности нового способа формирования наноструктур халькогенидов свинца по механизму «пар–жидкость–кристалл» в ходе плазменного распыления.

## **§ 2. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА**

### **А. Технологические проблемы формирования пористых халькогенидов свинца**

Формирование пористых халькогенидов свинца представляет важную задачу для технологии полупроводникового материаловедения, что связано с двумя новыми перспективными направлениями использования материалов PbX. Во-первых, теоретически обосновано [34], что применение пористых сред дает положительный эффект в термоэлектрических системах нового поколения. Этот эффект связан с возможностью уменьшения коэффициента теплопроводности материала при порообразовании. Во-вторых, при большой величине пористости  $P$  (отношение объема пор к общему объему материала) и наличии развитой системы мелких пор появляется возможность создания ансамблей связанных нанокристаллов PbX с определенными геометрическими размерами. Варьируя величину пористости, размеры пор и нанокристаллов, можно эффективно управлять шириной запрещенной зоны, коэффициентами преломления и отражения, электрическими параметрами в широком диапазоне значений.

Предложено несколько подходов к синтезу пористых халькогенидов свинца. Первый подход [34] основан на горячем прессовании (923 К, 35 МПа) смеси мелких кристаллитов PbTe и KCl, после чего проводится операция обработки полученного композиционного материала в воде. В результате растворения хлорида кальция образуется система связанных кристаллов теллурида свинца с пористостью до 40 %. Размеры кристаллитов PbTe в этом методе достаточно велики и составляют 400 ÷ 800 мкм. Второй подход связан с процессами создания сквозных пор в процессе роста пленок халькогенидов свинца в рамках различных методик и в процессе обработки нанокристаллов PbX. В работе [35] процессы порообразования сопровождали электрохимический синтез PbTe на золотой подложке. В статьях [36, 37] пористая нерегулярная сеть из нанокристаллов PbSe формировалась при химическом осаждении с дополнительной обработкой пленок в КОН и при импульсном соноэлектрохимическом синтезе соответственно.

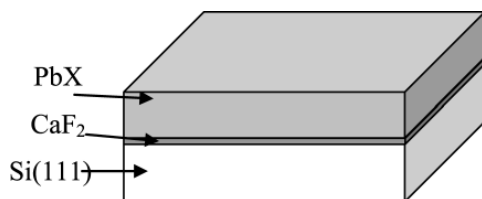
Авторы [38] наблюдали наличие пор в теллуриде свинца после плазменной обработки нанокристаллов, полученных предварительно из жидкого раствора. В работе [39] поры сопровождали процесс формирования материала  $\text{PbTe(B)}$ . Недостатком всех рассмотренных приемов является невозможность управления величиной пористости в широких пределах, сложность контролируемой вариации получаемой структуры, отсутствие механизмов изменения морфологии пор и т.д. Порообразование в данных методах является, скорее, побочным отрицательным явлением, чем надежным инструментом создания упорядоченной пористой структуры.

Наиболее универсальным методом формирования пористых материалов в рамках концепции «*top-down*» является анодная электрохимическая обработка (анодное травление). Данный метод заключается в создании пористых объектов, когда при высокой пористости размеры оставшихся после вытравливания элементов кристаллической матрицы могут быть уменьшены до пределов квантово-размерных эффектов. К преимуществам этого метода получения наноструктур следует отнести простоту и контролируемость процесса, эффективность и экономичность. Как известно, первым представителем пористых материалов, а вместе с тем и новым видом наноструктурированного материала, является пористый кремний [40, 41], получаемый при обработке поверхности  $\text{Si}$  в электролитических водных растворах плавиковой кислоты  $\text{HF}$ . Варьируя параметры электрохимического травления, возможно получение пористых слоев толщиной от единиц до сотен микрон с различной морфологией и размерами пор. С появлением возможности трансформации физико-химических и оптических свойств исходного материала с помощью анодного травления весьма интересным и перспективным оказалось расширение области применения этого способа на другие функциональные полупроводниковые материалы. Известен ряд работ по формированию пористой структуры в материалах  $\text{A}^3\text{B}^5$  и  $\text{A}^2\text{B}^6$ , однако существует только одна работа [42], в которой описывается анодная электрохимическая модификация материалов  $\text{A}^4\text{B}^6$  ( $\text{PbTe}$ ).

### **Б. Методика проведения анодной электрохимической обработки слоев халькогенидов свинца на кремниевых подложках**

Отсутствие качественных плоскопараллельных монокристаллических пластин халькогенидов свинца большой площади, необходимых для классических процедур порообразования [40], предопределило поиск других технологических методов электрохимического травления данных материалов. Для экспериментальных исследований использовались эпитаксиальные монокристаллические пленки халькогенидов свинца ( $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ) толщиной  $1,5 \div 5$  мкм, выращенные на подложках монокристаллического  $\text{Si}(111)$  с буферным слоем  $\text{CaF}_2$  толщиной 2 нм. Применение эпитаксиальных систем позволяло проводить обработку в электрохимических ячейках для кремниевых пластин, а туннельно-тонкий слой фторида кальция обеспечивал необходимое токопрохождение через слой диэлектрика.

Пленочные структуры  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в ЕТН (г. Цюрих) [43–45]. Процесс роста пленок  $\text{PbX}$  осуществлялся при температуре подложки  $400 \div 420$  °С и скорости роста  $\sim 1$  мкм/час. Для решения проблемы большого рассогласования постоянных решеток халькогенидов свинца и кремния применялся успешно зарекомендовавший себя подход использования буферных слоев  $\text{CaF}_2$  [43]. Схематичный вид используемых образцов  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  представлен на рис. 5.1.

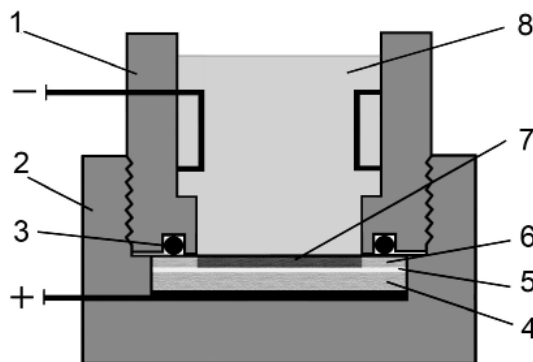


**Рисунок 5.1.** Схематичный вид исходных эпитаксиальных пленочных структур  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

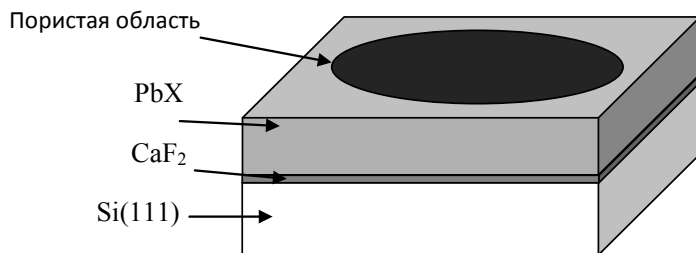
Особенностью используемых пленочных структур  $\text{PbX}(111)$  являлось присутствие в их объеме пронизывающих дислокаций, появление которых обусловлено рассогласованием постоянных решетки материалов пленок и подложки. Плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях определялась методами анизотропного химического травления и из измерений низкотемпературных подвижностей Холла и для используемых толщин пленок, как правило, лежала в интервале  $1 \cdot 10^7 \div 4 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>. Другим ключевым свойством поверхности пленок халькогенидов свинца на кремнии ориентации (111) являются пересекающиеся нанотеррасы высотой  $1,5 \div 3$  нм со ступенями в трех направлениях с плотностью выступающих углов треугольных нанотеррас  $(1 \div 8) \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>. Образование террас на поверхности обусловлено процессами пластической релаксации механических напряжений в слоях  $\text{PbX}(111)$  путем скольжения дислокаций в системе  $\langle 011 \rangle \{001\}$ .

Методика формирования локальных пористых областей халькогенидов свинца на кремниевых подложках [46] использует фторопластовую электролитическую ячейку вертикального типа (рис. 5.2). Исходные пластины со структурами  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  и  $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  разрезались на элементы площадью  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>. Для очистки от поверхностных загрязнений каждый из образцов промывался в изопропиловом спирте в течение 1 мин и сушился под вертикальным ламинарным потоком непосредственно перед размещением в ячейке. Образец помещался на алюминиевый анод-подложкодержатель, что обеспечивало омический контакт. Он закреплялся с помощью кольцевых эластичных уплотнителей, которые закрывали часть поверхности и обеспечивали ее защиту. После заливки травителя в ячейку к клеммам анода и платинового катода подключался источник питания. Электрохимическая анодная обработка проводилась при

протекании тока  $I_0$ . В результате на контактирующей с электролитом поверхности пленок PbX происходило формирование локальной цветной пористой области с заданной площадью (рис. 5.3).



**Рисунок 5.2.** Схематичный вид электролитической ячейки вертикального типа для проведения операций электрохимической анодной обработки пленочных кристаллических структур PbX на кремнии: 1 – верхняя часть фторопластовой ванны с кольцевым платиновым катодом, 2 – нижняя часть ванны с плоским металлическим анодом, 3 – кольцо-уплотнитель, 4 – кремниевая подложка, 5 – буферный слой  $\text{CaF}_2$ , 6 – слой PbX, 7 – модифицированная (пористая) область, 8 – электролит



**Рисунок 5.3.** Схематичный вид структур  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с локальной пористой областью, полученной анодной электрохимической обработкой

Основными варьируемыми параметрами процесса анодной обработки, позволяющими контролировать особенности получаемых пористых областей, являлись длительность процесса анодирования  $t_{an}$  и плотность тока анодирования  $j_{an}$ , рассчитываемая по соотношению:

$$j_{an} = \frac{I_0}{S_{\Pi}}, \quad (5.1)$$

где  $S_{\text{п}}$  – площадь обрабатываемой поверхности. С учетом того, что в используемой ячейке анодному воздействию подвергается область в форме круга диаметром  $D$ , имеем:

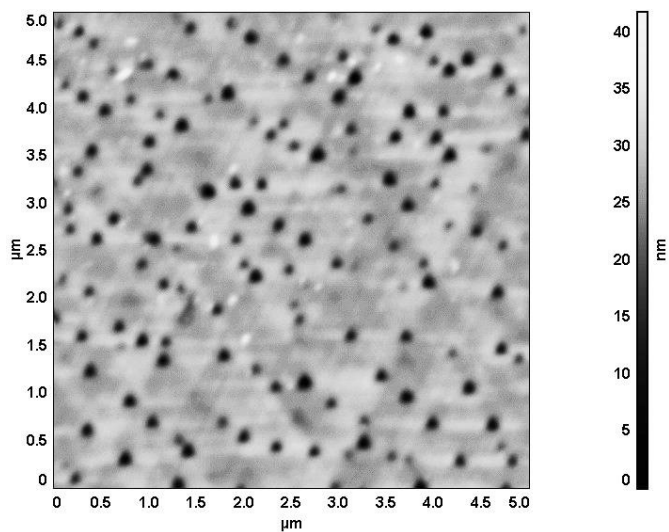
$$j_{\text{ан}} = \frac{4I_0}{\pi D^2}. \quad (5.2)$$

Ключевым аспектом осуществления электрохимического травления является подбор состава травителя. Проведение комплекса исследований по оптимизации условий электрохимической обработки пленок халькогенидов свинца в различных электролитах показало, что наиболее эффективным для решения задачи порообразования является травитель Норра [47, 48], для приготовления 100 мл которого смешиваются 20 г КОН на 45 мл дистиллированной воды, 35 мл глицерина, 20 мл этанола. Раствор Норра широко используется для полировки теллурида свинца при высоких  $j_{\text{ан}}$  ( $\sim 200$  мА/см<sup>2</sup>), поэтому по аналогии с кремнием для формирования пористых слоев халькогенидов свинца в дальнейшем был использован этот электролит при вариации  $t_{\text{ан}}$  в интервале  $5 \div 30$  мин и  $j_{\text{ан}} = 1 \div 10$  мА/см<sup>2</sup> [49].

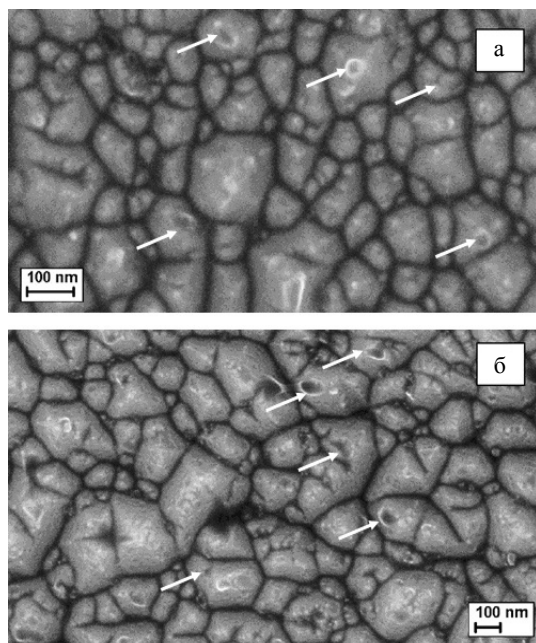
## В. Морфология пористых пленок и нанопористых многослойных систем PbX на кремнии

Анодная электрохимическая обработка в электролите Норра приводила к двум параллельным процессам: уменьшению толщины пленки PbX вследствие электрополировки и к формированию приповерхностных пористых слоев. Важно отметить, что параметры пористой структуры, включая толщину пористой области, находятся в сильной зависимости от концентрации носителей заряда в исходной пленке, времени процесса, плотности тока анодирования и т.д. Поэтому далее в качестве примера проанализируем только несколько конкретных ситуаций для пленок теллурида и селенида свинца.

Рассмотрим особенности формирования пористых слоев на примере пленок PbTe с невысокой концентрацией дырок при 77 К ( $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>), находящихся при комнатной температуре в области смешанной проводимости и обладающих эффективным электронным типом проводимости. На исходной поверхности пленок PbTe толщиной 2,3 мкм присутствовали типичные ямки выхода пронизывающих дислокаций. На рис. 5.4 приведено изображение атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности пленки PbTe в исходном состоянии с ямками выхода дислокаций глубиной  $\sim 10$  нм и с плотностью  $(6 \div 7) \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>. После проведения анодной обработки ( $j_{\text{ан}} = 2 \div 4$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_{\text{ан}} = 10 \div 20$  мин) толщина теллурида свинца уменьшилась до  $500 \div 1200$  нм, а поверхность пленок PbTe приобрела модифицированную морфологию, характеризующуюся присутствием нанодоменов с латеральными размерами  $40 \div 300$  нм и поверхностной плотностью  $\sim 1 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, на поверхности практически каждого домена наблюдались выходы наклонных пор (рис. 5.5).



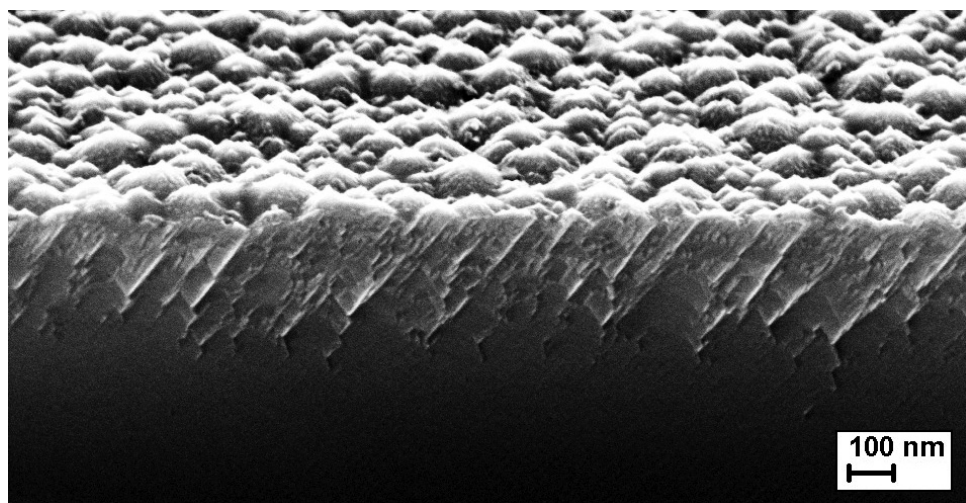
**Рисунок 5.4.** АСМ-топография типичного участка исходной поверхности эпитаксиальной пленки PbTe



**Рисунок 5.5.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности пористого слоя PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) для режима  $j_{an} = 4$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_{an} = 10$  мин (а) и  $j_{an} = 4$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_{an} = 18$  мин (б). Стрелками указаны выходы пор



На сколах структуры  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  после анодного травления, выполненных по направлению  $[110]$ , наблюдались цилиндрические поры с диаметром  $7 \div 26$  нм, ориентированные под углом  $\sim 35^\circ$  к поверхности. Характерное изображение пор, полученное методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведено на рис. 5.6. Размер пор позволяет идентифицировать их как мезопоры по международной классификации IUPAC [40]. В соответствии с данными метода полного внешнего отражения рентгеновских лучей пористость анодированных слоев  $\text{PbTe}$  могла варьироваться в интервале  $10 \div 68$  %. Важной особенностью пористой структуры явилось распространение мезопор на глубину  $150 \div 180$  нм, практически не зависящую от длительности обработки в рамках данных режимов. Уменьшение толщины пленки дало возможность выработать технологические условия, позволяющие формировать полностью мезопористые слои  $\text{PbTe}$  с толщиной  $200 \div 250$  нм на кремнии [50].



**Рисунок 5.6.** СЭМ-изображение скола многослойной пористой структуры с пористым приповерхностным слоем  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  (режим получения  $j_{an} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{an} = 10$  мин), наклон образца при съемке  $70^\circ$

Для анализа причин появления пористой морфологии необходимо учитывать характерную особенность эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца на  $\text{Si}(111)$ , заключающуюся в наличии пронизывающих дислокаций с плотностью  $1 \cdot 10^7 \div 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  и террасированной морфологии поверхности [46]. Данные неоднородности структуры могут вызывать процесс фрагментации эпитаксиальных пленок на нанодомены в процессе анодного травления. В то же время не исключена и роль релаксации механических напряжений в пленке при анодной электрохимической обработке. Пронизывающие дислокации распространяются в пленке  $\text{PbTe}(111)$  под углом  $36^\circ$  (угол между направлениями  $[111]$  и  $[101]$ ) [43],

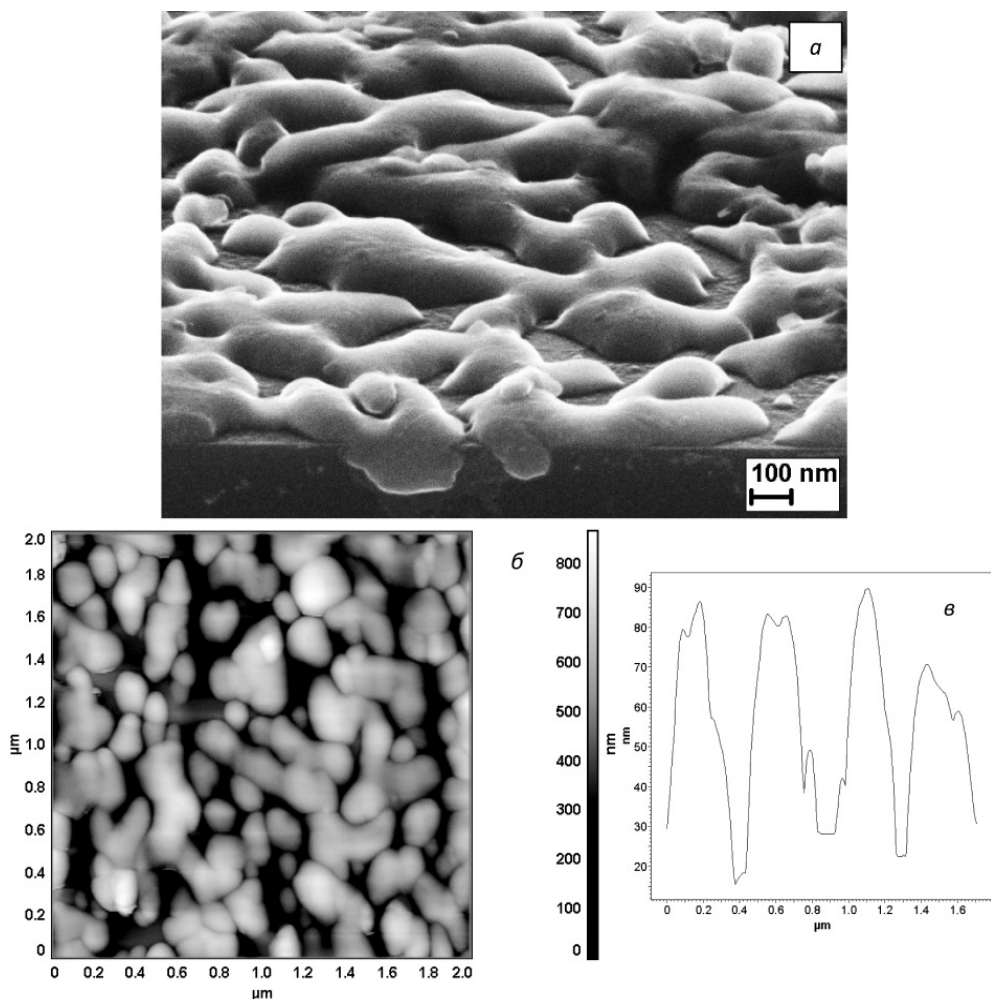
близким к углу распространения наблюдаемых мезопор, однако проведенные оценки показывают, что поры имеют плотность на несколько порядков выше, чем дислокации, и поэтому не связаны с последними. Как правило, в полупроводниках ориентации (111) предпочтительное распространение пор соответствует одному из двух наборов эквивалентных направлений:  $\langle 11\bar{3} \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$  [51]. В первом случае угол пор к нормали должен составлять  $29^\circ$ , а во втором –  $35^\circ$ , что позволяет сделать вывод об определяющей роли кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$  в процессе формирования мезопор в слоях PbTe на Si(111).

Процессы анодной электрохимической обработки пленок PbSe в электролите Норра сопровождались более высокими скоростями удаления приповерхностного слоя по сравнению с PbTe. Экспериментальные измерения толщин показали, что удаление материала линейно зависит от плотности тока анодирования и от времени. Для пленочных образцов PbSe при  $j_{an} = 2 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{an} = 10 \text{ мин}$  удаляется слой толщиной  $\sim 750 \text{ нм}$ , а для образцов с  $j_{an} = 4 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{an} = 10 \text{ мин}$  – толщиной  $\sim 1500 \text{ нм}$ . Эти результаты, во-первых, находятся в соответствии с данными работы [52], где сообщалось, что для электрополировки селенида свинца необходимы значительно меньшие плотности тока, чем для теллурида. Во-вторых, для PbSe в соперничестве процессов удаления слоя и порообразования преобладающим становится первый фактор, что вносит свои коррективы в особенности формирования пористого слоя.

При формировании пористых слоев PbSe [53] использовались исходные пленочные эпитаксиальные структуры, находящиеся при комнатной температуре в области смешанной проводимости, с морфологией двух типов. Для первого типа поверхность пленок была ровной и имела классический террасированный вид. Модификация поверхности для данных образцов PbSe после анодной электрохимической обработки заключалась в формировании приповерхностной несплошной пленки толщиной до  $90 \div 100 \text{ нм}$ , притом, что нижележащий слой PbSe остается немодифицированным. Поверхностная пленка представляла собой систему сформированных в ходе электрохимического травления агломерированных сегментов PbSe с латеральными размерами  $80 \div 400 \text{ нм}$ .

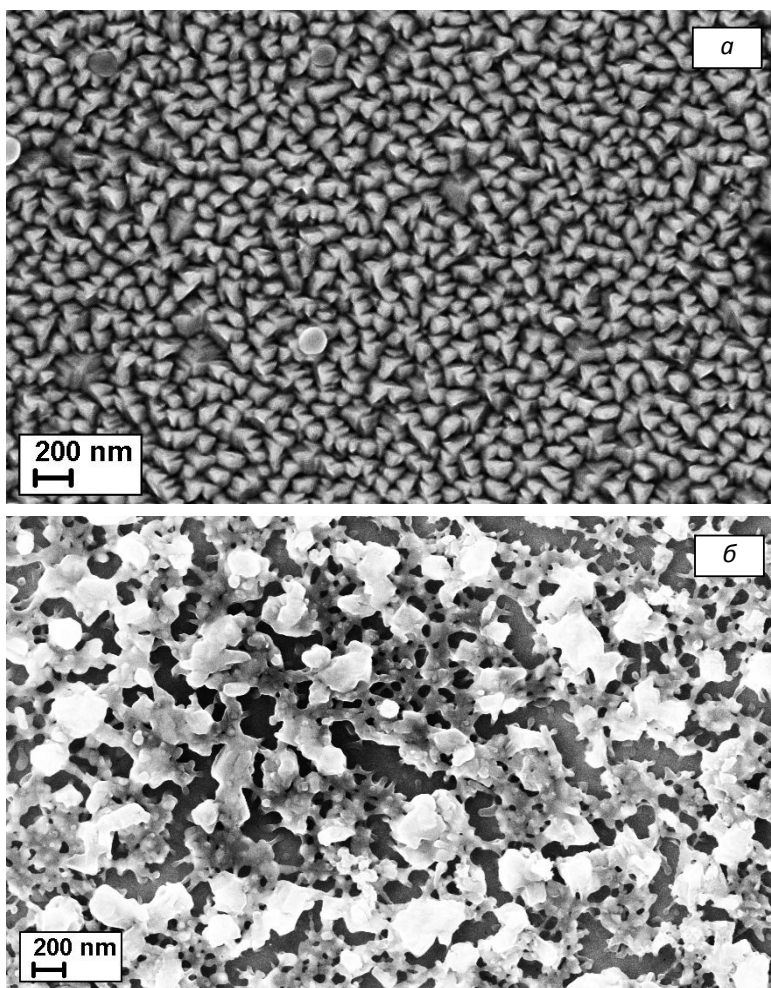
Возможным практическим применением данного эффекта может быть изготовление изолированных островков PbSe непосредственно на подложке Si. Для этого необходимо применить анодную обработку с высокими  $j_{an}$  и  $t_{an}$ , чтобы полностью удалить нижележащий немодифицированный слой PbSe многослойной структуры и оставить несплошную пленку непосредственно на кремниевой подложке. Этот подход оказался эффективным, в результате чего стало возможным изготовление подобных структур для исходных пленок с относительно небольшой первоначальной толщиной ( $2 \text{ мкм}$ ) при длительном травлении  $18 \div 20 \text{ мин}$  (рис. 5.7).

Вторая группа пленочных образцов PbSe обладала принципиально другой морфологией поверхности в исходном состоянии, показанной на рис. 5.8а. Поверхность пленки PbSe является развитой, четко разделенной на гранулы практически одинаковой треугольной формы, латеральные размеры которых находятся в интервале  $100 \div 300 \text{ нм}$ . Поверхность после анодного травления показана



**Рисунок 5.7.** СЭМ-изображение скола (а) (наклон при съемке  $70^\circ$ ), АСМ-топография (б) и АСМ-профилограмма (в) островковой пленки PbSe на Si после длительного анодного травления ( $j_{an} = 2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{an} = 20 \text{ мин}$ )

на рис. 5.8б и характеризуется наличием сложного пористого слоя. Для пленок с первоначальной гранулированной морфологией поверхности имеет место существенно иная модификация приповерхностного слоя толщиной  $\sim 150 \div 200 \text{ нм}$  [53]. Пористая картина может быть описана как иерархическая пористая сеть с большими открытыми макропорами ( $100 \div 250 \text{ нм}$ ), на стенках которых имеется система меньших макропор ( $50 \div 75 \text{ нм}$ ) и мезопор ( $15 \div 20 \text{ нм}$ ) (рис. 5.8). Методами рентгеновской дифрактометрии выявлено, что после анодного травления данные слои PbSe не показывают изменения кристаллографической ориентации (111) по сравнению с исходными монокристаллическими пленками и не проявляют

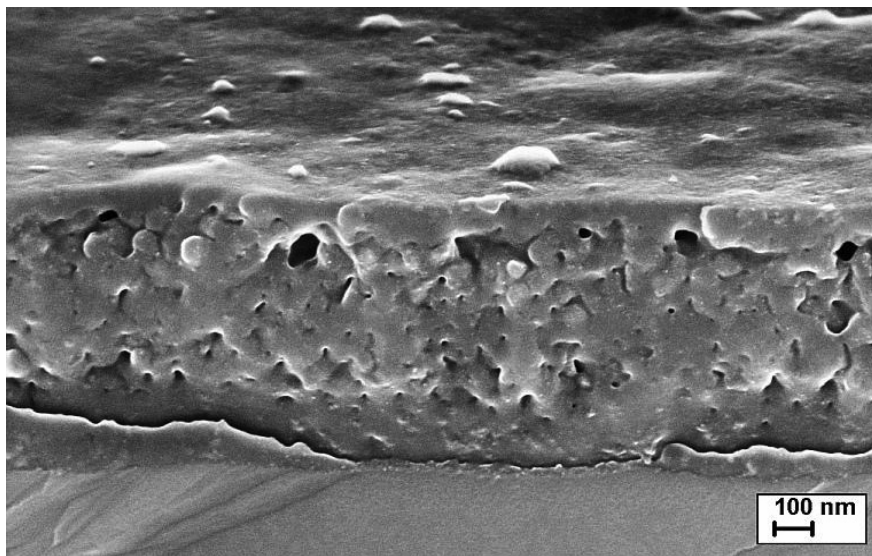


**Рисунок 5.8.** СЭМ-изображение поверхности пленки PbSe в исходном состоянии (а) и после анодной обработки (б) ( $j_{\text{ан}} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{ан}} = 10 \text{ мин}$ )

какой-либо экспериментально заметной аморфизации или появления новых фаз. Наиболее вероятной причиной такой сложной пористой морфологии в данном случае служит неоднородность электрического поля при анодной обработке пленок с сильноразвитым исходным микрорельефом. В этом случае при используемых низких плотностях тока поверхность предпочтительно травится на дефектах и неоднородностях структуры и границы элементов исходного рельефа служат центрами нуклеации пор образующейся наносистемы.

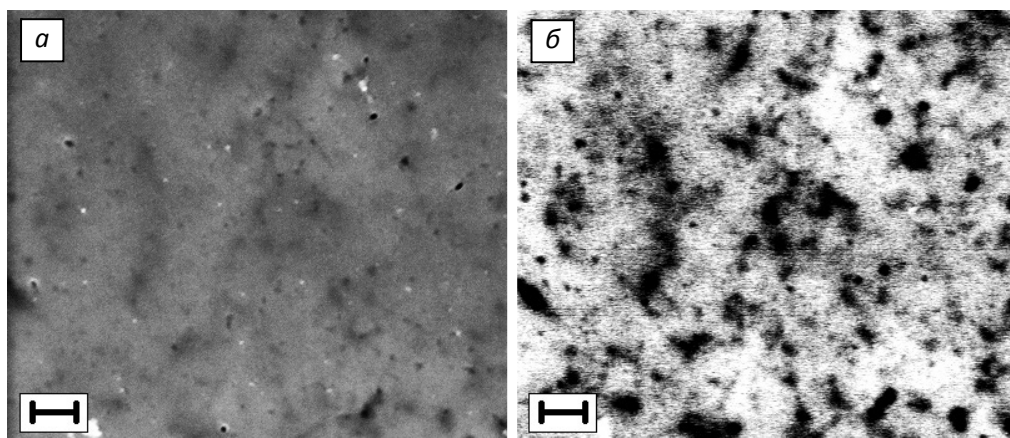
Главной проблемой в вышеописанных результатах для селенида свинца явилась нежелательно высокая скорость травления PbSe, что не позволяло достичь формирования развитого толстого пористого слоя, что определило

необходимость поиска нового электролита с низкой скоростью электрополировки. Было предложено использовать раствор 10 мл  $\text{HNO}_3$ , 10 мл ледяной (неразбавленной) уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40 мл глицерина (электролит впервые использован Томпкинсом и Джонсоном [54] для электрохимического травления селенида свинца при высоких плотностях тока), для которого по аналогии с ситуацией пористого кремния снижена плотность тока ( $1 \text{ мА/см}^2$ ) и температура обработки ( $20^\circ\text{C}$ ). В данном электролите азотная кислота является травящим агентом, а уксусная кислота является смачивающим агентом, который замедляет удаление пленки. Анодная обработка позволила получать выраженные мезопористые слои с толщиной до 750 нм (рис. 5.9). Средний размер мезопор составил 22 нм при их плотности на поверхности  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Пористость слоев достигала 62 %. Рентгеновские исследования не показали образование каких-либо новых соединений дополнительно к кубической структуре  $\text{PbSe}$ . Энерго-дисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА) свидетельствовал, что стехиометрия  $\text{PbSe}$  для пористого слоя была сильно изменена. Сравнение концентраций элементов свинца и селена [55] показало высокую химическую неоднородность между пористым слоем и нижележащим немодифицированным слоем. Для исходной пленки отношение между атомами  $\text{Pb}$  и  $\text{Se}$  на поверхности было 0,96, а для пористого слоя стало 0,07. По-видимому, во время анодного травления положительные ионы свинца растворяются в электролите, а отрицательные ионы селена переосаждаются на стенках пор и поверхности образца. Это подтверждается изображениями в обратно-рассеянных электронах (рис. 5.10), из которых видно,



**Рисунок 5.9.** Типичное СЭМ-изображение мезопористого слоя  $\text{PbSe}$  (3 %  $\text{Sn}$ ), полученного путем анодной электрохимической обработки в электролите на основе уксусной кислоты

что многие поры на поверхности закрыты в связи с активным переосаждением продуктов электрохимических реакций. В частности, наблюдаются более темные области вокруг пор, которые становятся более выраженными с увеличением энергии электронов, что означает, что выход обратно-рассеянных электронов в этих областях уменьшается. Причиной этого является увеличение доли неупругих столкновений электронов с поверхностью образца, что свидетельствует о «мягкой», аморфной области. Наличие селенового покрытия поверхности и пор подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии и имеет практические перспективы для применения в фотоэлектронных устройствах с активными слоями селена и мезопористыми слоями PbSe.



**Рисунок 5.10.** СЭМ-изображение поверхности мезопористого слоя PbSe (а) и изображение того же участка в обратно-рассеянных электронах при смешении 10 кэВ (б). Масштабная метка – 200 нм

Таким образом, предложен новый подход к формированию наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца с разнообразной морфологией на кремниевых подложках с использованием анодного электрохимического травления в электролитах на основе гидроксида калия и смеси азотной и уксусной кислот. Изменением технологических режимов можно целенаправленно управлять параметрами пористых структур PbX. Это открывает широкие перспективы для практического использования данного подхода. Подробную информацию о физических параметрах пористых слоев халькогенидов свинца, методиках их измерения, зависимостях оптических свойств, элементного состава, пористости, электропроводности и т.д. от технологических режимов анодной электрохимической обработки можно найти в работах [46, 50, 53, 55–57].

### § 3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА МЕТОДАМИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

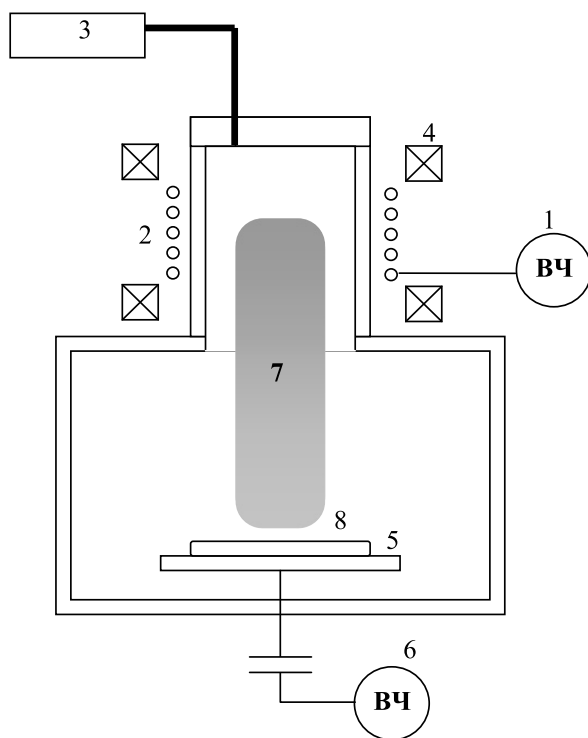
#### А. Методика плазменной обработки пленочных структур со слоями халькогенидов свинца

Обработка в плазме является наиболее перспективным методом «*top-down*» формирования нанообъектов на поверхности твердых тел. Экспериментальные исследования по созданию наноструктурированных полупроводников PbX при помощи плазменных процессов ограничены. Можно указать лишь на работу [58], где демонстрировалась возможность селективного плазмохимического травления халькогенидов свинца для формирования нанорельефа поверхности в виде канавок с размерами  $\sim 400$  нм. Ниже будут приведены результаты по изучению особенностей распыления халькогенидов свинца в плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления, по формированию 0D-наноструктур PbX при обработке PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111) в плазме, по исследованию влияния вариации режимов и внешних воздействий на параметры наноструктур.

Для экспериментальных исследований использовались эпитаксиальные монокристаллические пленки халькогенидов свинца (PbTe, PbSe, PbS) толщиной  $1,5 \div 5$  мкм, выращенные на подложках монокристаллического Si(111) методом МЛЭ в ЕТН (г. Цюрих) [43–45]. Все слои имели ориентацию [111] вдоль оси роста и характеризовались монокристаллической структурой, подтверждаемой рентгенографическими исследованиями. Схематическое изображение эпитаксиальных образцов приведено на рис. 5.1.

Эксперименты по плазменной обработке эпитаксиальных структур PbX выполнялись в реакторе плотной плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления (ВЧИ-плазмы) [59, 60]. Конструкция реактора представлена на рис. 5.11. Плазменный разряд зажигался при подаче ВЧ-мощности 800 Вт с индуктора (частота 13,56 МГц). Плазма диффузно распространялась из разрядной в реакционную камеру. Откачка камеры осуществлялась при помощи турбомолекулярного насоса, предельный остаточный вакуум составлял  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр. Использовалась химически инертная аргоновая плазма; расход Ar в основных экспериментах составлял 10 нсм<sup>3</sup>/мин, рабочее давление – 0,07 Па.

На алюминиевый электрод-подложкодержатель подавалась ВЧ-мощность  $0 \div 400$  Вт от отдельного ВЧ-генератора (13,56 МГц). Энергия бомбардирующих ионов увеличивалась с возрастанием ВЧ-мощности на подложкодержателе в соответствии с ростом отрицательного потенциала самосмещения. При отсутствии ВЧ-смещения на подложке средняя энергия ионов Ar<sup>+</sup> была равна потенциалу самосмещения плазмы. Использование аргоновой индукционной плазмы позволяло практически полностью исключить процессы химического травления и обеспечить физическое распыление приповерхностной области пленок. Простой состав аргоновой плазмы (газ электронов, атомы Ar и бомбардирующие подложку ионы Ar<sup>+</sup>) и химическая инертность делают аргон наиболее подходящим



**Рисунок 5.11.** Схема реактора ВЧИ-плазмы. 1 – ВЧ-генератор, 2 – индуктор, 3 – блок подачи газов, 4 – соленоиды, 5 – алюминиевый подложкодержатель, 6 – ВЧ-генератор смещения, 7 – ВЧИ-плазма, 8 – образец

газом для исследования процессов плазменного распыления твердых тел. Основу плазменной обработки в данном случае составляет воздействие на подложку энергетических ионов  $\text{Ag}^+$ , приводящее к распылению материала. Преимуществами используемой ВЧИ-плазмы являются низкое рабочее давление, высокая плотность потока ионов, независимое контролирование энергии ионов за счет изменения мощности ВЧ-смещения, направленность движения и моноэнергетичность ионов [61, 62].

В качестве накладной маски в процессах распыления использовался монокристаллический кремний. Высота ступени  $h_{\text{расп}}$  на границе распыленной и нераспыленной областей измерялась при помощи профилометра с вертикальным разрешением 1 нм и микроинтерферометра. Скорость распыления материала  $V_{\text{расп}}$  определялась как отношение толщины распыленного слоя к длительности обработки  $t$ :

$$V_{\text{расп}} = h_{\text{расп}} / t. \quad (5.3)$$



## Б. Скорости распыления халькогенидов свинца в аргонной плазме

Применение плазменных процессов травления, в отличие от обычно используемых жидкостных процессов, позволяет формировать анизотропные микроструктуры с низкой дефектностью. Это особенно важно при изготовлении инфракрасных излучателей и фотоприемных устройств на основе материалов  $A^4B^6$ , обладающих низким порогом радиационных повреждений. Эксперименты по определению скорости распыления пленок халькогенидов свинца проводились в реакторе ВЧИ-плазмы с применением плазмы инертных газов аргона и криптона. Мощность ВЧ-смещения  $W_{\text{см}}$  задавалась в интервале  $0 \div 400$  Вт ( $f = 13,56$  МГц). Известно, что в реакторе ВЧИ-плазмы можно независимо управлять энергией и плотностью ионного потока [63–65]. Плотность ионного потока определяется ВЧ-мощностью ( $W$ ), подаваемой на индуктор, а энергия ионов задается ВЧ-мощностью, подаваемой на ВЧ-электрод ( $W_{\text{см}}$ ). При подаче ВЧ-напряжения на электрод на нем возникает отрицательный потенциал самосмещения  $U_{\text{см}}$ , который определяет энергию бомбардирующих ионов. Функция распределения падающих на электрод ионов по энергиям (ФРИЭ), в отличие от случая подачи постоянного отрицательного потенциала на электрод, является двугорбой, а не моноэнергетической. В общем случае ее вид зависит от массы ионов и частоты приложенного ВЧ-поля [66]. Экспериментальные измерения ФРИЭ в реакторе ВЧИ-плазмы показали, что потенциал самосмещения расположен симметрично между двумя максимумами ФРИЭ [67, 68]. Средняя энергия бомбардирующих ионов  $E_i$  при этом определяется выражением [65]:

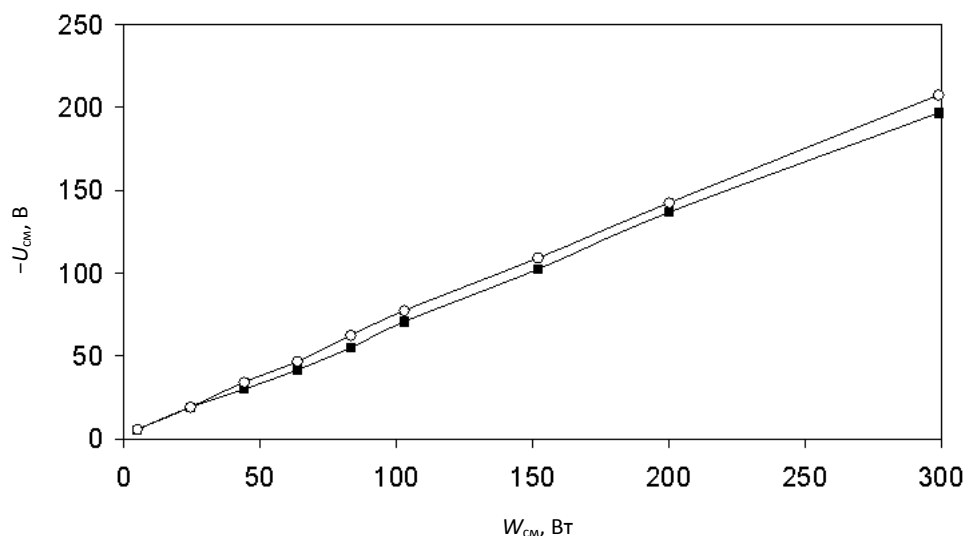
$$E_i = e \cdot (U_{\text{пл}} - U_{\text{см}}), \quad (5.4)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $U_{\text{пл}}$  – потенциал плазмы, составляющий в используемой экспериментальной установке 25 В.

Другая основная характеристика плазменного распыления – плотность ионного тока  $J$  – определялась из зависимости потенциала самосмещения от подаваемой ВЧ-мощности. В случае плотной плазмы, когда вся вкладываемая в разряд мощность ВЧ-смещения затрачивается на ускорение ионов в приэлектродном слое, можно записать  $W_{\text{см}} = I \cdot U_{\text{см}}$  [66], где  $I$  – ионный ток на электрод. Линейный характер зависимости потенциала самосмещения от подаваемой ВЧ-мощности в плазме Ag и Kr (рис. 5.12) подтверждает это положение. Отсюда:

$$J = \Delta W_{\text{см}} / \Delta |U_{\text{см}}| S, \quad (5.5)$$

где  $S$  – площадь электрода (201 см<sup>2</sup>). Необходимо отметить, что на ускорение ионов затрачивается, конечно, не вся подаваемая ВЧ-мощность смещения. Часть ВЧ-мощности может теряться в согласующем устройстве. Считается, что в случае полного согласования в плазму может передаваться до 95 % подаваемой ВЧ-мощности [69].



**Рисунок 5.12.** Зависимость отрицательного потенциала самосмещения на электроде-подложкодержателе от приложенной мощности ВЧ-смещения в реакторе ВЧИ-плазмы для аргонной (○) и криптоновой (■) плазмы.  $W = 800 \text{ Вт}$ ,  $Q_{\text{Аг, Кг}} = 10 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ,  $P = 0,08 \text{ Па}$ ,  $J(\text{Ar}^+) = 7,3 \text{ мА/см}^2$ ,  $J(\text{Kr}^+) = 7,5 \text{ мА/см}^2$

В экспериментах образцы размещались на алюминиевом подложкодержателе и переносились в реакционную камеру на ВЧ-электрод через шлюзовое устройство. Скорость распыления определялась по формуле (5.3). Величина ступеньки травления линейно зависела от времени обработки в интервале  $30 \div 120 \text{ с}$ . Это свидетельствовало о том, что скорость травления пленок PbSe, PbTe, PbS была постоянна во времени. Неравномерность скорости распыления материала образцов по радиусу держателя образцов не превышала 5 %, что говорит о равномерности потока ионов, падающего на электрод. Известно, что при обработке свободнолежащих на держателе подложки образцов в плазме происходит их нагрев [70]. Измерения температуры пластин Si лазерно-интерферометрическим способом показали, что в плазме она нагревалась до 500 К за 30 с при мощности ВЧ-смещения, равной 200 Вт. Поэтому была проведена проверка влияния температуры образца на скорость травления пленок. Они показали, что ступеньки травления термостатируемого образца, лежащего на массивном держателе на вакуумной смазке, и образца без смазки, были одинаковыми, свидетельствуя о независимости скорости распыления от температуры образца.

Результаты экспериментального определения скоростей распыления  $V_{\text{расп}}$  для халькогенидов свинца при распылении ионами аргона с энергией  $E_i = 200 \text{ эВ}$  ( $Q = 10 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ,  $P = 0,08 \text{ Па}$ ,  $J = 5,5 \text{ мА/см}^2$ ) приведены в Таблице 5.1.

**Таблица 5.1.** Скорости распыления и коэффициенты распыления для PbX в аргонной плазме

Материал	$V_{\text{расп}}, \text{ нм/с}$	$\rho_{\text{пл}}, \text{ г/см}^3$	$M, \text{ г/моль}$	$Y, \text{ молекула/ион}$	$E_{\text{субл}}, \text{ ккал/моль [71]}$
PbTe	$10,4 \pm 0,3$	8,2	334,79	$0,45 \pm 0,02$	53,5
PbSe	$8,9 \pm 0,3$	8,1	286,15	$0,44 \pm 0,02$	54,0
PbS	$8,8 \pm 0,3$	7,6	239,26	$0,49 \pm 0,02$	56,7

Из приведенных данных следует, что скорости распыления изучаемых материалов составляют  $8,8 \div 10,4$  нм/с и заметно превосходят скорости распыления известных бинарных полупроводников. Так, величина скорости распыления для PbTe, PbSe, PbS, приведенная к плотности ионного тока  $1 \text{ мА/см}^2$ , находится в интервале  $1,6 \div 1,9$  нм/с. Приведенные скорости распыления для Si [72], InN [73], GaN [74], InSb [75] и GaAs [76] при бомбардировке ионами аргона в аналогичных условиях составляют 0,02, 0,2, 0,4, 0,6 и 0,7 нм/с соответственно.

Основным параметром, описывающим эффективность процесса взаимодействия иона с твердым телом, является коэффициент распыления  $Y$ , показывающий сколько атомов покидают поверхность при воздействии одного иона. Для экспериментального определения коэффициента распыления  $Y$  материала, состоящего из одного сорта атомов, используется формула [77]:

$$Y(\text{атом/ион}) = \frac{V_{\text{расп}} \rho e N_A}{JM}, \quad (5.6)$$

где  $\rho$  – плотность исследуемой мишени,  $N_A$  – число Авогадро,  $M$  – молекулярная масса материала. Известно, что при применении многоатомных мишеней общий коэффициент распыления  $Y$  в общем случае будет определяться коэффициентами распыления и концентрациями атомов каждого сорта. Существует много моделей для определения коэффициента распыления двух и более компонентных соединений [77–81]. Важно отметить, что для изучаемых материалов имеет место особая ситуация, заметно упрощающая применяемые физические модели. В отличие от других многокомпонентных полупроводников для халькогенидов свинца величины энергии диссоциации молекул в кристаллическом и газообразном состоянии превосходят величины энергии сублимации  $E_{\text{субл}}$  при 298 К [71]. Это приводит к тому, что при распылении халькогенидов свинца поверхность покидают не отдельные атомы, а целые молекулы и их комплексы [82]. Кроме того, хорошо известно, что испарение PbX происходит в основном в виде бинарных молекул и степень диссоциации составляет всего несколько процентов [83].

В случае распыления целых молекул для определения коэффициента распыления  $Y$  можно воспользоваться формулой (5.6) для одноэлементной мишени, подставив значения плотности и молекулярной массы для PbX. Размерность определяемой величины в данных условиях будет молекула/ион.

$$Y(\text{молекула/ион}) = \frac{V_{\text{расп}} \rho_{\text{PbX}} e N_A}{JM_{\text{PbX}}} . \quad (5.7)$$

Значения плотности, молекулярной массы и коэффициента распыления при энергии первичных ионов 200 эВ для исследуемых халькогенидов свинца приведены в табл. 5.1. В классической последовательности PbTe–PbSe–PbS по мере уменьшения размеров и массы молекулы не наблюдается заметных отличий в коэффициенте распыления, который для всех трех составов находится в узком интервале  $0,46 \pm 0,05$  молекула/ион. Эта величина значительно меньше коэффициентов распыления Pb, Te, Se ионами аргона, которые при энергии 200 эВ равняются приблизительно 1,4, 2,2, 2,8 соответственно [84]. Более низкая величина коэффициента распыления халькогенидов свинца объясняется влиянием энергии связи в молекуле на их коэффициент распыления [83]. Поскольку коэффициенты распыления отдельных элементов, входящих в соединение, выше, чем коэффициент распыления соединения, то не должно наблюдаться накопление металла или халькогена на поверхности исследуемых пленок в процессе их распыления. Это подтверждается результатами проведенных ЭДРА-измерений, когда количество свинца и халькогена на поверхности исходной пленки и обработанной в плазме оставались постоянными.

Полученные близкие по значениям коэффициенты распыления для бинарных соединений халькогенидов свинца качественно могут быть объяснены в рамках модели Зигмунда для распыления монокристаллической мишени в режиме линейного каскада столкновений на основе теории переноса. Применимость этой модели в случае бинарных соединений халькогенидов свинца обусловлена возможностью простой замены распыляемых атомов одного сорта на молекулы. Для коэффициента распыления для энергий ионов  $\sim 1$  кэВ Зигмундом получена общая формула [85]:

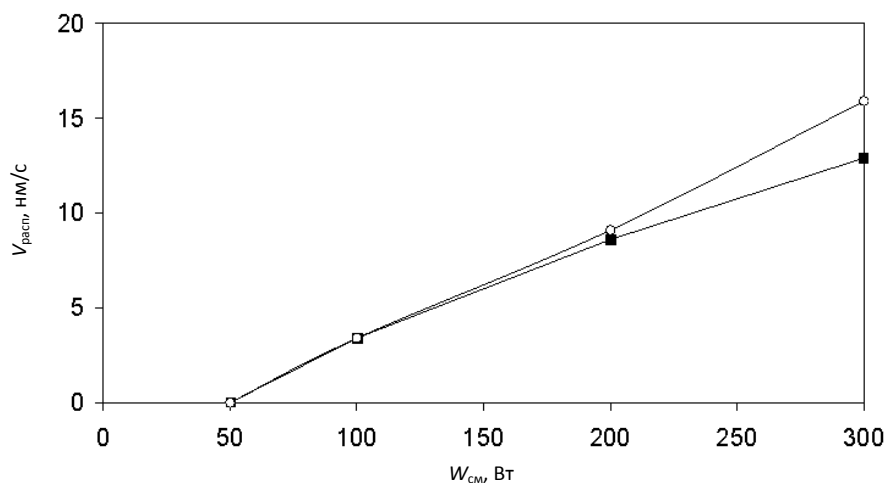
$$Y = \frac{0,042 \alpha S_n(E_i)}{U_0} , \quad (5.8)$$

где  $\alpha$  – фактор, зависящий от соотношения масс атома мишени и первичного иона,  $S_n(E_i)$  – сечение ядерного торможения,  $U_0$  – энергия поверхностной связи, в качестве которой часто используется энергия сублимации или энергия когезии. Замена халькогена в халькогенидах свинца (в силу малой массы по отношению к свинцу) не изменяет существенно величину произведения  $\alpha S_n$ , а величины  $U_0$  для бинарных соединений халькогенидов свинца являются близкими, отличающимися не более чем на 6 % (значения  $E_{\text{субл}}$  при 298 К приведены в табл. 5.1).

При увеличении энергии ионов аргона в интервале энергий 200 ÷ 400 эВ функция  $Y = f(E_i)$  имела зависимость, близкую к линейной, что характерно для диапазона малых энергий первичных ионов в теории Зигмунда [85]. При  $E_i = 400$  эВ значения коэффициентов распыления для халькогенидов свинца PbTe, PbSe, PbS находились в узком диапазоне  $0,91 \pm 0,10$ .

Таким образом, малые отличия величин  $Y$  для изучаемых соединений объясняются близостью физико-химических и термодинамических свойств халькогенидов свинца и малым отношением массы первичного иона по отношению к массе вылетающей молекулы. Именно поэтому скорости распыления PbTe в плазме Ag и Kr одинаковы, хотя массы ионов  $Kr^+$  и  $Ag^+$  отличаются почти в два раза. В (5.8) параметр  $\alpha$  при замене аргона на криптон практически не изменится [85], поскольку отношение массы летящего иона к массе молекулы PbX остается много меньше единицы. Параметр  $S_n(E_i)$  в рамках разных приводимых моделей [85] так же не должен существенно измениться, в результате чего возможные изменения скорости распыления не превышают экспериментальную погрешность. Факты неизменности коэффициента распыления для меди от состава инертного газа в области малых энергий (менее 1 кэВ) анализируются у Зигмунда в [85].

Зависимости скорости распыления от ВЧ-мощности смещения для бинарных соединений халькогенидов свинца в криптоной плазме имели линейный характер, что на примере теллурида свинца и селенида свинца показано на рис. 5.13. Уменьшение скорости распыления для PbSe при больших энергиях ионов  $Ag^+$  наблюдалось и в плазме Ag (см. табл. 5.1). Это объясняется близкими значениями энергии сублимации и коэффициентов распыления материалов и небольшими отличиями в  $M_{PbX}$ . Следует отметить, что без подачи мощности ВЧ-смещения при энергии ионов меньше 20 эВ распыления PbTe не происходит. Наоборот, наблюдается эффект вздутия материала на 60 нм за 120 с обработки. Из этих данных можно заключить, что порог распыления халькогенидов свинца составляет  $25 \div 30$  эВ.



**Рисунок 5.13.** Зависимость скорости распыления пленок PbTe (○) и PbSe (■) в ВЧИ-плазме Kr от мощности ВЧ-смещения.  $W = 800$  Вт,  $Q_{Kr} = 10$  нсм<sup>3</sup>/мин,  $P = 0,08$  Па,  $J(Kr^+) = 7,5$  мА/см<sup>2</sup>

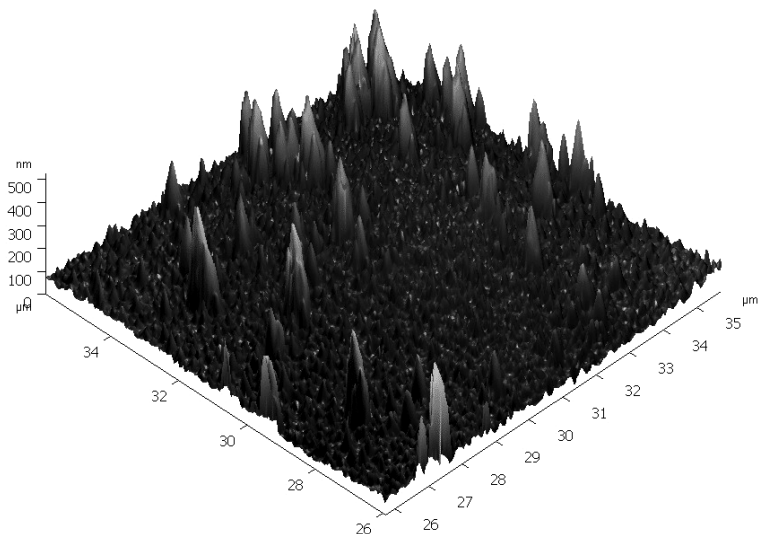
Важно сравнить между собой полученные скорости распыления в аргоновой ВЧИ-плазме и скорости физического ионного распыления по данным [86, 87]. Если экстраполировать данные для теллурида свинца в аргоновой плазме до значений  $U_{\text{см}} = 475$  В, то это будет соответствовать энергии ионов аргона 500 эВ. При приблизительно одинаковой энергии ионов (500 эВ) и одинаковой плотности ионного тока, равной  $1 \text{ мА/см}^2$ , скорость распыления  $\text{PbTe}(111)$  в плазме, составляя  $5,4 \text{ нм/с}$ , попадает в интервал данных для распыления ионным пучком  $\text{Ar}^+$  [86–88]. Сравнение приведенной скорости распыления  $\text{PbTe}$  в ВЧИ-плазме при средней энергии ионов 200 эВ и плотности ионного тока  $1 \text{ мА/см}^2$  с результатами ионного травления [87] показывает, что скорости распыления в плазме и пучком ионов практически одинаковы, составляя  $2,7 \div 2,8 \text{ нм/с}$ .

Особенностью ионного травления в аргоновой плазме халькогенидов свинца является распыление целых молекул [89], что позволяет свести к минимуму сегрегационные процессы в приповерхностном слое и применять для качественного анализа процессов распыления классические модели и формулы для одноэлементных мишеней. Коэффициенты распыления бинарных соединений халькогенидов свинца  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$  практически одинаковы и не изменяются при вариации плазмообразующего газа. Высокая скорость плазменного распыления  $\text{PbX}$  делает перспективным применение этого метода для формирования мезоструктур в технологии создания термоэлектрических и оптоэлектронных приборов. Предложенные выше модели в дальнейшем получили свое подтверждение при изучении особенностей плазменного распыления тройных твердых растворов на основе халькогенидов свинца ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  и др.). Эти сведения читатель найдет в работах [90, 91].

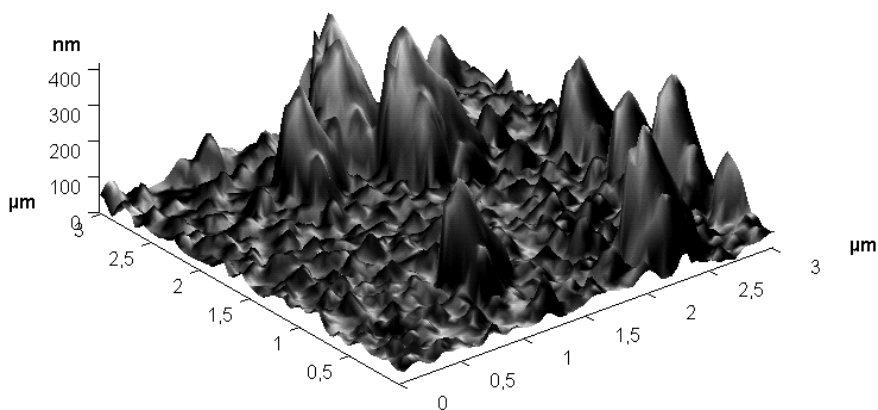
## **В. Эффект микромаскирования при плазменной обработке эпитаксиальных пленок $\text{PbX}$**

Особенностью эпитаксиальных структур  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , как отмечалось выше (см. рис. 5.4), является присутствие на поверхности треугольных нанотеррас и выходов пронизывающих дислокаций. Можно предположить, что наличие таких областей приведет к специфическим явлениям при плазменном распылении, что получило свое экспериментальное подтверждение. В ходе плазменной обработки в «базовом» режиме при мощности ВЧ-смещения 400 эВ и продолжительности 30 с при определенных условиях происходило селективное распыление поверхности пленок, приводящее к значительной модификации рельефа. Типичное трехмерное АСМ-изображение поверхности  $\text{PbTe}$  на  $\text{Si}(111)$  после плазменной обработки приведено на рис. 5.14. На поверхности формируются крупные выступы субмикронных размеров (микровыступы) высотой до  $350 \div 450 \text{ нм}$ , полушириной  $600 \div 800 \text{ нм}$ , с плотностью  $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Максимальная высота микровыступов соответствовала толщине распыленного слоя ( $350 \div 450 \text{ нм}$ ). Для ряда структур в верхней части всех микровыступов присутствовали ямки треугольной формы с латеральными размерами  $250 \div 300 \text{ нм}$  (рис. 5.15), что соответствует размерам ямок выхода дислокаций на исходной поверхности. Микро-

выступы были расположены на фоне однородного нанорельефа, показанного на рис. 5.15. Высота наноструктур составляла  $15 \div 55$  нм, полуширина выступов находилась в интервале  $40 \div 85$  нм, их плотность была  $\sim 10^9$  см $^{-2}$ .



**Рисунок 5.14.** Трехмерное АСМ-изображение типичного состояния поверхности  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  после плазменной обработки



**Рисунок 5.15.** Трехмерное АСМ-изображение морфологии поверхности пленки  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  после плазменной обработки

Сравнение значений плотностей микро- и нановыступов с параметрами структурных особенностей пленок  $\text{PbX}$  приведено в Таблице 5.2. Строгое соответствие плотности дислокаций в исходной пленке и микровыступов после

травления, а также присутствие на вершинах выступов ямок выхода дислокаций позволяют утверждать, что крупные выступы локализуются на местах выхода пронизывающих дислокаций эпитаксиального слоя [92]. Причина этого явления заключается в проявлении эффекта микромаскирования. Важно заметить, что плотность нановыступов (табл. 5.2) имеет для разных образцов близкие значения, соответствующие плотности выступающих вершин треугольных террас на исходной поверхности. Связь нановыступов и вершин нанотеррас дополнительно подтверждается экспериментами по распылению пленок PbX на подложках  $\text{BaF}_2(111)$ , рассмотренными в [92]. Как было установлено в ряде последних экспериментов, массив нановыступов формируется в ходе процессов переосаждения активно распыляемого материала (в том числе, по механизму роста «пар–жидкость–кристалл»), при этом вершины нанотеррас служат местами нуклеации нановыступов, что объясняет имеющуюся корреляцию их плотностей.

**Таблица 5.2.** Параметры морфологии пленок PbX после плазменной обработки

№	Материал пленки	Толщина пленки, мкм	Плотность дислокаций, $\text{см}^{-2}$	Плотность микровыступов, $\text{см}^{-2}$	Плотность нановыступов, $\text{см}^{-2}$
1	PbTe	5,0	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^9$
2	PbTe	4,5	$4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^9$
3	PbTe	4,3	$7 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^9$
4	PbTe(Bi)	3,2	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
5	PbSe	1,9	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$

Микромаскирование заключается в том, что самоформирующаяся маска субмикронных размеров, образованная слабодисперсными химическими соединениями, локализуется на определенных участках поверхности образца и препятствует распылению нижележащей области материала. В результате могут формироваться микроструктуры типа выступов, игл, конусов. В литературе достаточно подробно описаны эффекты формирования микроструктур в ходе плазменного травления Si [93], SiC [94] и других материалов [95, 96]. В настоящее время установлено, что основным источником материала микромасок в реакторах ВЧИ-плазмы служит алюминий, распыляющийся с поверхности электрода-подложкодержателя или стенок реактора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и переосаждающийся на поверхность образца. Причиной возникновения на поверхности конических образований может быть присутствие примеси с коэффициентом распыления, меньшим, чем у материала. Коническая форма приобретает вследствие того, что коэффициент распыления зависит от угла падения ионов [97].

Замена алюминиевого подложкодержателя на кремниевый приводит к резкому подавлению эффекта образования микровыступов. С целью определения химической природы посторонних элементов микромасок и их источника было



проведено сравнительное исследование методами вторично-ионно масс-спектрометрии (ВИМС) пленок PbX, обработанных на алюминиевом и кремниевом подложкодержателях. Элементный состав приповерхностной области пленок в обоих случаях содержал алюминий и фтор. Обнаружено, что в случае пленок, обработанных на алюминиевом электроде, концентрации Al и F в приповерхностной области в среднем выше, соответственно, на 1 и 2 порядка, чем для пленок, обработанных на кремниевом подложкодержателе. ВИМС-профили для пленок PbSe представлены на рис. 5.16. Алюминий может присутствовать на поверхности пленок за счет распыления электрода. Однако накопление значительных концентраций фтора на микроструктурированной поверхности объяснить сложнее. Присутствие следовых концентраций фтора может быть обусловлено распылением полимерных соединений со стенок реактора или открытых участков фторсодержащих подложек. Одновременное присутствие F и Al может приводить к сильному микромаскированию, поскольку соединения Al–F стабильны и слабо распыляемы [93].

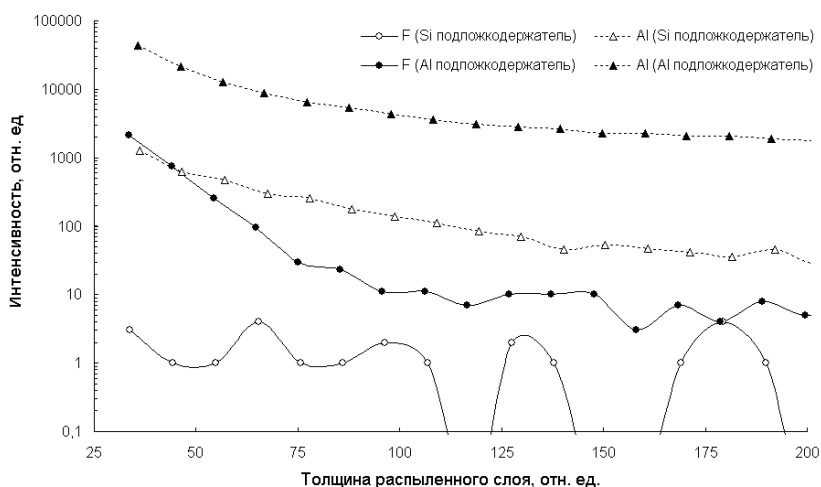
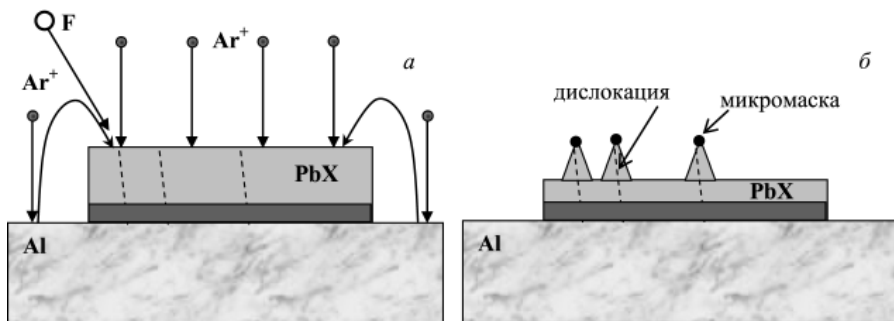


Рисунок 5.16. ВИМС-профили для пленок PbSe после плазменной обработки

По-видимому, нуклеация микромасок в случае распыления алюминиевого электрода связана с локализацией ионизованных Al-содержащих частиц в местах выхода дислокаций за счет встроенного заряда дислокационных линий. Зафиксированное высокое содержание F и Al на поверхности модифицированных пленок дает основания полагать, что микромасками служат нелетучие фториды алюминия или свинца. Механизм формирования микромасок непосредственно в области выходов пронизывающих дислокаций заключается в реакции фтора со свинцом, сегрегация которого происходит в атмосферах Коттрелла дислокаций

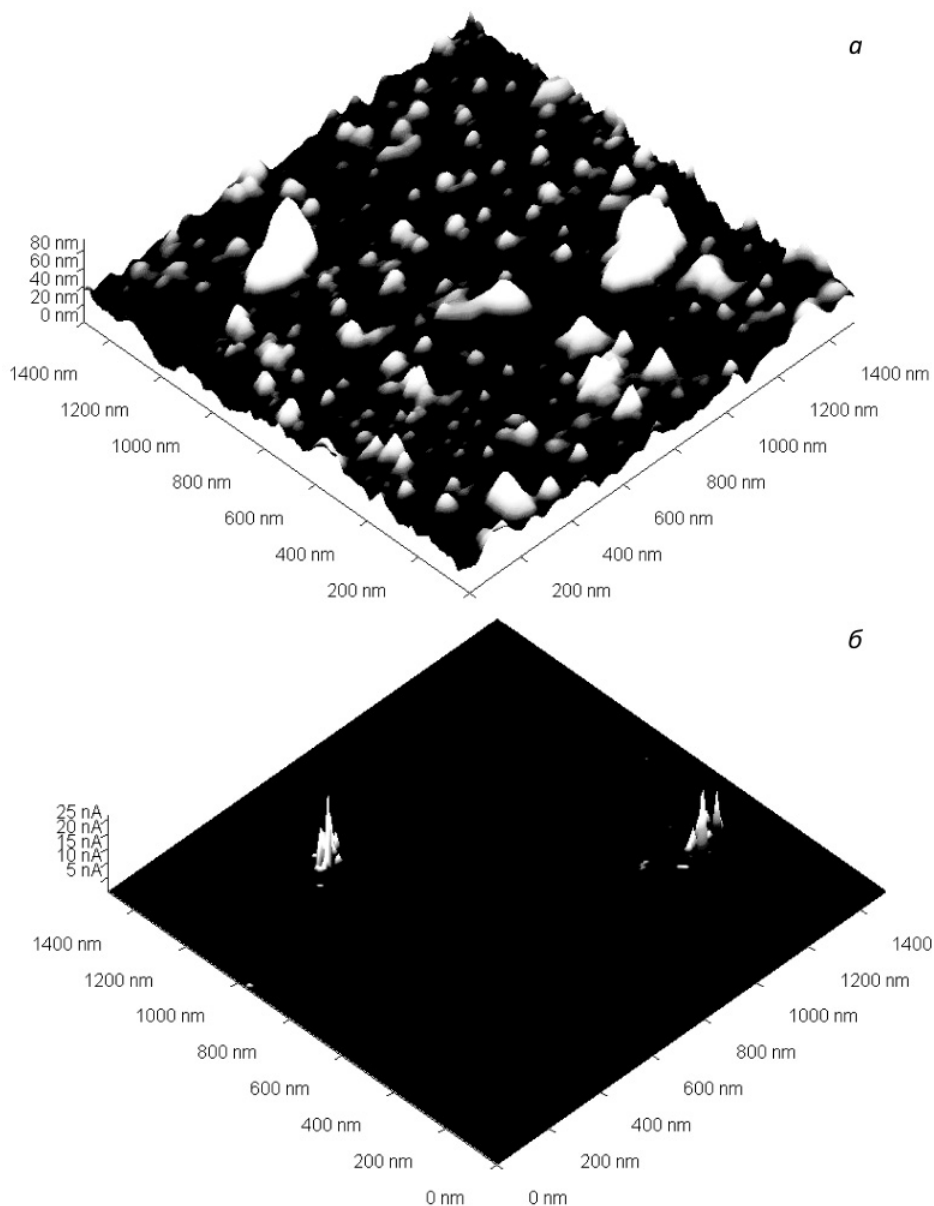
[97, 98]. Не исключен и эффект накопления распыленных с алюминиевого электрода-подложкодержателя заряженных наночастиц Al в области дислокаций. Физическая модель микромаскирования дислокаций в ходе плазменной обработки пленок PbX представлена на рис. 5.17.



**Рисунок 5.17.** Модель микромаскирования дислокаций при плазменной обработке пленок PbX: *а* – исходная пленка PbX на подложке Si, *б* – пленка после плазменного распыления

Для определения электрических параметров фазы, дающей вклад в образование микромасок, методами контактной АСМ с использованием кантилеверов с проводящим покрытием были проведены измерения карты тока по поверхности обработанных в плазме пленок PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111). Параллельно с исследованием рельефа поверхности проводилась регистрация тока, протекающего в системе зонд-поверхность, который, при условии постоянного контактного сопротивления, пропорционален удельной проводимости исследуемой точки. Было обнаружено, что в области вершин микровыступов, соответствующих областям выхода дислокаций на исходной поверхности, присутствуют участки с высокой проводимостью. АСМ-изображение участка пленки с микровыступом и соответствующая карта тока приведены на рис. 5.18.

Высокопроводящей фазе может соответствовать либо алюминий, внесенный в данную область в процессе плазменной обработки за счет распыления электрода, либо свинец, аккумулированный в области дислокаций в атмосферах Коттрелла. В литературе отсутствует информация об электрических свойствах тонких пленок Al<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, получаемых при распылении алюминия во фторсодержащей плазме. Это осложняется тем, что пленки могут быть неоднородными по составу и толщине, содержать большое число дефектов и примесных атомов. Однако известно [99, 100], что такие слои не являются диэлектрическими и не обладают высоким удельным сопротивлением. На основании данных работы [99] можно оценить, что удельное сопротивление пленок Al<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> в направлении роста находится на уровне 10<sup>-3</sup> Ом·см. Если учесть, что удельное сопротивление теллурида или селенида свинца превышает это значение на несколько порядков, то становится объяснимым появление высокопроводящей фазы на поверхности микровыступов.



**Рисунок 5.18.** Трехмерное АСМ-изображение (а) пленки PbSe после плазменной обработки и соответствующая карта тока (б)

Таким образом, причиной формирования микромасок в области дислокаций может служить присутствие встроенного заряда, локализуяющего ионизованные частицы  $\text{Al}^+$ , или избыточного Pb, вступающего в реакцию с фтором.

В первом случае микромаскирование может осуществляться слабодисперсными соединениями  $\text{AlF}_x$ , во втором –  $\text{PbF}_x$ . С практической точки зрения, появление микровыступов является нежелательным явлением, поскольку они могут повреждать вышележащие слои (металлизацию) и мешать при создании меза- и наноструктур. С целью устранения эффекта микромаскирования можно предложить несколько приемов. Во-первых, следует попытаться увеличить энергию ионов. При достижении ионами определенной пороговой энергии возможно добиться повреждения областей маски и снижения плотности микровыступов. Эффективность такого подхода показана в работе [101]. Во-вторых, необходимо исключить распыление алюминия (закрытие столика кремниевой пластиной) и провести очистку стенок плазменного реактора в кислородной плазме от продуктов загрязнения, накопленных в ходе предыдущих циклов обработки. В этих условиях микровыступы не формируются [59, 102]. Более того, в ходе плазменной обработки исходные треугольные ямки выхода пронизывающих дислокаций приобретают округлую форму за счет изотропного латерального распыления [102].

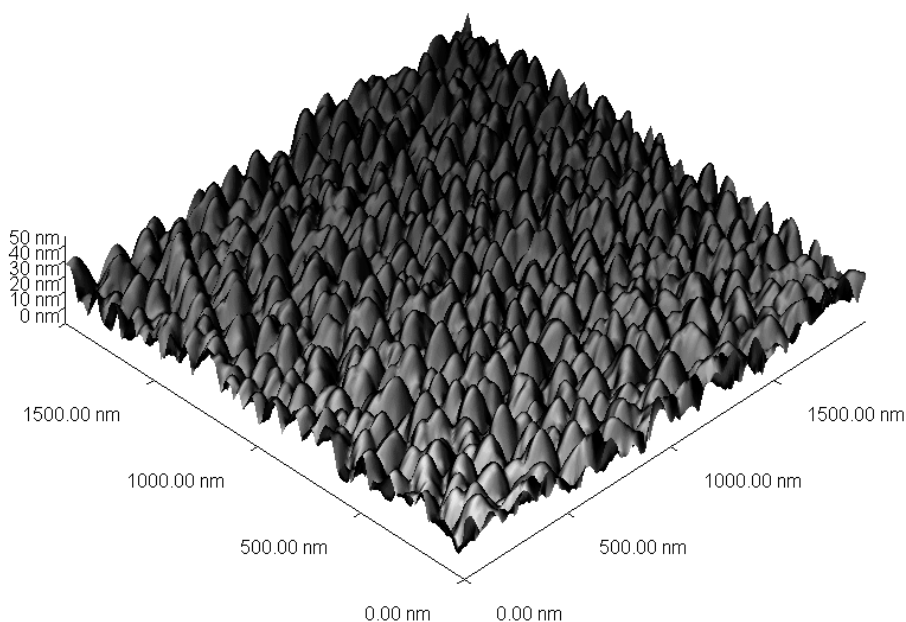
### **Г. Морфологические свойства наноструктур $\text{PbX}$ , формируемых при обработке в аргоновой плазме**

Важной практической задачей является формирование на поверхности плотного массива нановыступов, геометрические размеры которых соответствовали бы условиям размерного квантования. Для решения этой задачи необходимо подавить возникновение микровыступов. Поэтому нужно исключить появление эффекта микромаскирования и значительно уменьшить скорость распыления для стабилизации происходящих процессов. Среди различных приемов наиболее выгодным технологическим подходом является проведение плазменной обработки при отсутствии смещения на электроде-подложкодержателе. В этом случае не будет происходить распыления алюминиевого электрода и образования микромаски на местах выхода пронизывающих дислокаций. Не менее важно, что при этом будут сведены к минимуму радиационные повреждения материала и будет удален минимальный приповерхностный слой.

С целью формирования массивов наноструктур  $\text{PbX}$  предлагается использовать обработку слоев в аргоновой ВЧИ-плазме при отсутствии ВЧ-смещения на электроде. В этом случае энергия ионов  $\text{Ar}^+$  должна быть минимальной и составлять приблизительно  $10 \div 25$  эВ. В таком режиме путем одношагового процесса плазменной обработки на поверхности эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца на кремнии получены массивы наноструктур с параметрами, близкими к пределам квантово-размерных эффектов и сравнимые со структурами, получаемыми более дорогостоящими и сложными эпитаксиальными методами [27].

Типичные АСМ-изображения массива наноструктур  $\text{PbX}$  на примере  $\text{PbSe}$  приведены на рис. 5.19 и рис. 5.20. Плотность расположения нановыступов составляла от  $1 \cdot 10^9$  до  $8 \cdot 10^9$   $\text{см}^{-2}$  в зависимости от обрабатываемой структуры. Средняя высота нановыступов была  $10 \div 25$  нм, средний латеральный размер у основания – 100 нм. Среднее квадратичное отклонение структур по высоте составляло

45 ÷ 50 %. Заметной ступени травления в данном случае не наблюдалось, поскольку происходило распыление только приповерхностной ( $\sim 25 \div 30$  нм) области пленок. Обнаружено, что увеличение продолжительности обработки выше 120 с приводило к увеличению толщины распыленного слоя, появлению ступени травления и определенному увеличению высот наноструктур наряду с возникновением заметного нежелательного разброса их геометрических параметров.

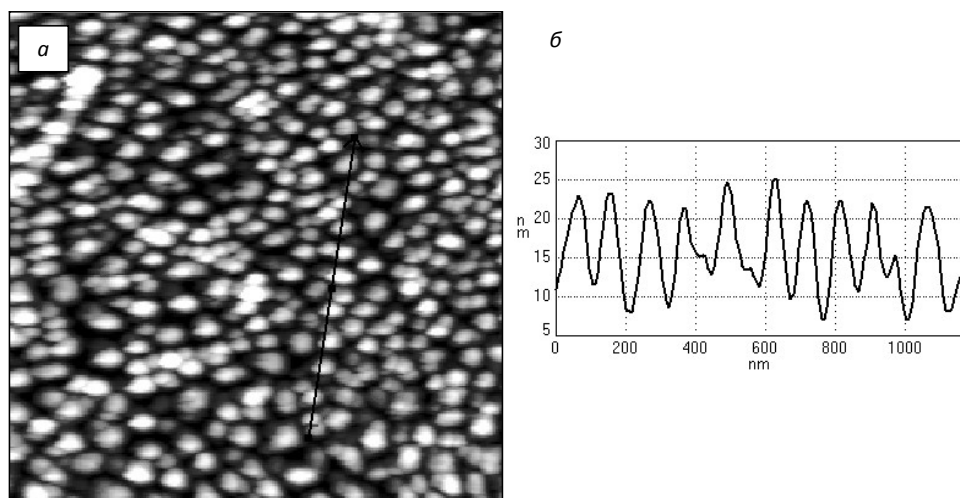


**Рисунок 5.19.** Трехмерное АСМ-изображение массива нановыступов халькогенидов свинца, сформированного на поверхности эпитаксиальной пленочной структуры  $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

Важным этапом является исследование параметров наноструктур  $\text{PbX}$  при вариации длительности обработки в сторону уменьшения (60 с). Получены массивы наноструктур со следующими морфологическими параметрами: средняя высота нановыступов –  $5 \div 10$  нм, средний латеральный размер у основания –  $100 \div 200$  нм. За счет уменьшения длительности обработки удалось уменьшить высоты наноструктур и величину их разброса, что связано с уменьшением толщины распыленного в ходе плазменной обработки приповерхностного слоя пленок  $\text{PbX}$ .

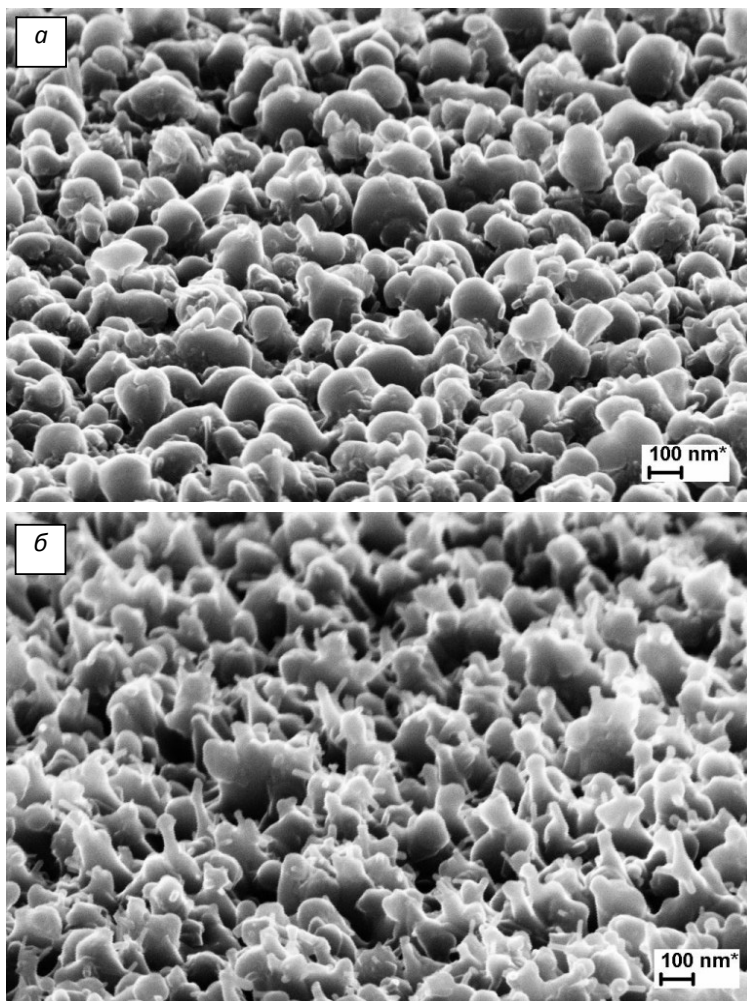
Следующей задачей явилось исследование возможности применения разработанной методики получения наноструктур  $\text{PbX}$  при больших величинах ВЧ-смещения, являющихся более воспроизводимыми и стабильными. Эксперименты проводились при мощности ВЧ-смещения 200 Вт. При размещении обрабатываемых структур  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  на алюминиевом (рис. 5.21a)

и кремниевом (рис. 5.21б) электродах-подложкодержателях средний латеральный размер нановыступов у основания составил  $100 \div 250$  нм и  $50 \div 150$  нм соответственно. Высота наноструктур равнялась  $150 \div 175$  нм для Al подложкодержателя и  $\sim 100$  нм для Si подложкодержателя. Поверхностная плотность расположения нановыступов практически не зависела от типа плазменной обработки и составляла  $4 \cdot 10^9$  см $^{-2}$ . Важным результатом является снижение размеров наноструктур практически вдвое, до пределов квантово-размерных эффектов, за счет использования электрода из кремния. Причиной влияния материала электрода-подложкодержателя на морфологию наноструктур является, по всей видимости, отвод тепла подложкодержателем и поглощение им радикалов плазмы, что влияет на поверхностные процессы плазменного травления пленок.



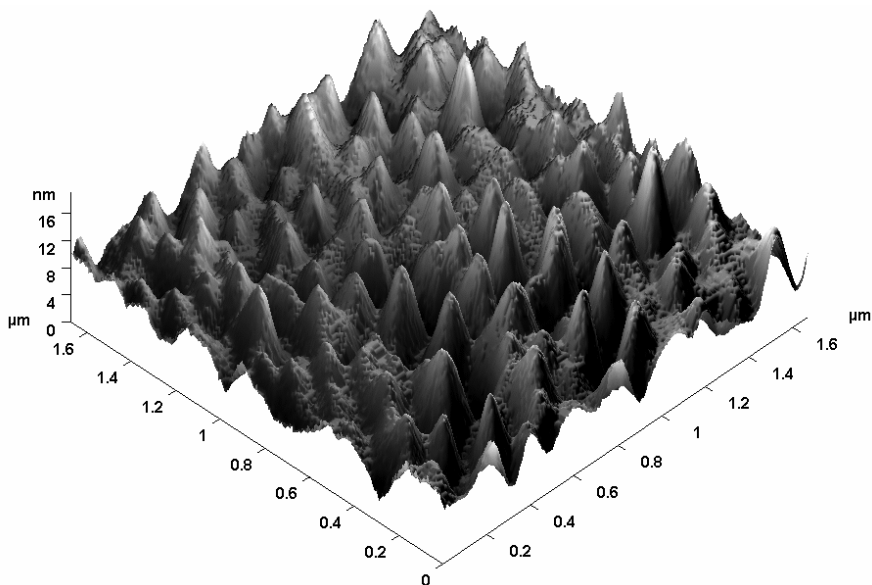
**Рисунок 5.20.** АСМ-изображение массива нановыступов PbX (а) и профилограмма типичных нановыступов (б), полученных при обработке поверхности пленок PbSe/CaF $_2$ /Si(111) в аргоновой ВЧИ-плазме

Из СЭМ-изображений на рис. 5.21 хорошо видно, что получаемые наноструктуры халькогенидов свинца имеют округлую и разветвленную (в ряде случаев близкую к «грибообразной») форму. Такая морфология поверхностных образований подтверждает значительную роль процессов переосаждения в ходе плазменного распыления и указывает на возможный механизм роста «пар–жидкость–кристалл». Согласно современным концепциям плазмостимулированного наноструктурирования [103, 104] механизмы формирования наноструктур представляют собой не чистое распыление материала, а в большинстве случаев комбинацию процессов «*top-down*», таких как плазменное селективное распыление, и самоорганизации «*bottom-up*» путем поверхностной диффузии и переосаждения материала.



**Рисунок 5.21.** СЭМ-изображения массивов наноструктур, сформированных на поверхности пленки PbSe в ВЧИ-плазме с мощностью ВЧ-смещения 200 Вт при размещении образца на Al (а) и Si (б) подложкодержателе

Очередным этапом экспериментального исследования стала модификация параметров получаемых нановыступов при использовании дополнительных технологических процедур, таких как термический отжиг. Для определения влияния отжига на параметры наноструктур использовались пленки PbX (PbSe) со сформированными наноструктурами с поверхностной плотностью  $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  и средним латеральным размером у основания  $100 \div 200 \text{ нм}$  (рис. 5.22). Отжиг проводился при температуре  $400^\circ\text{C}$  в вакууме ( $\sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$ ) в течение 1 ч. Температура процесса примерно соответствовала температуре подложки при эпитаксии пленки. АСМ-изображение наноструктур PbX на поверхности пленки



**Рисунок 5.22.** Трехмерное АСМ-изображение наноструктур на поверхности пленки PbSe, полученных в режиме плазменной обработки без ВЧ-смещения длительностью 1 мин

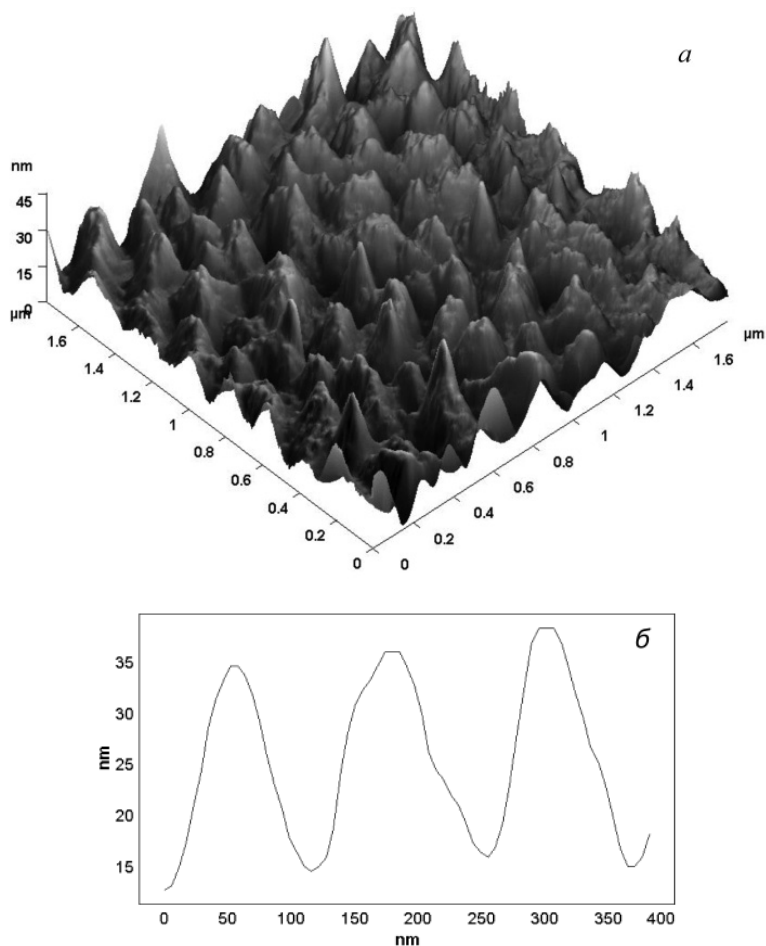
после проведения отжига приведено на рис. 5.23а. Плотность нановыступов не изменилась и составила  $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Также постоянными остались и латеральные размеры структур ( $100 \div 200 \text{ нм}$ ). Высота наноструктур в ходе отжига увеличилась в среднем в два раза и составила  $15 \div 25 \text{ нм}$  (рис. 5.23б). По всей видимости, явление увеличения высот наноструктур халькогенидов свинца при термическом воздействии обусловлено процессами поверхностной диффузии и выносом материала на вершины имеющихся особенностей нанорельефа. Полученный результат примечателен тем, что высокотемпературная термообработка не разрушает созданный ансамбль наноструктур. Это указывает на совместимость предложенной методики формирования массивов наноструктур PbX с термическими процессами полупроводниковой интегральной технологии. Исследования влияния электронного облучения на наноструктуры PbX подробно описаны в работе [105].

#### Д. Особенности распыления в плазме поликристаллических пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ со столбчатой структурой

Полупроводниковые тройные твердые растворы на основе халькогенидов свинца – халькогенидов олова, такие как  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  и др., представляют большой интерес с точки зрения применения в ИК-оптоэлектронике



[106, 107] и в термоэлектрических устройствах нового поколения [108]. В работах [90, 91] было показано, что высокая скорость травления в аргонной плазме характерна не только для монокристаллических пленок бинарных твердых растворов халькогенидов свинца (PbTe, PbSe, PbS), но и для монокристаллических слоев тройных твердых растворов на их основе ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  и др.). С физической точки зрения, переход к поликристаллической структуре пленок должен изменить не только их скорости распыления, но привести и к специфическим особенностям процессов наноструктурирования на поверхности. В данном разделе в качестве примера рассмотрены результаты исследования модификации поверхности и скоростей распыления в плазме поликристаллических пленок тройного твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  со столбчатой структурой.



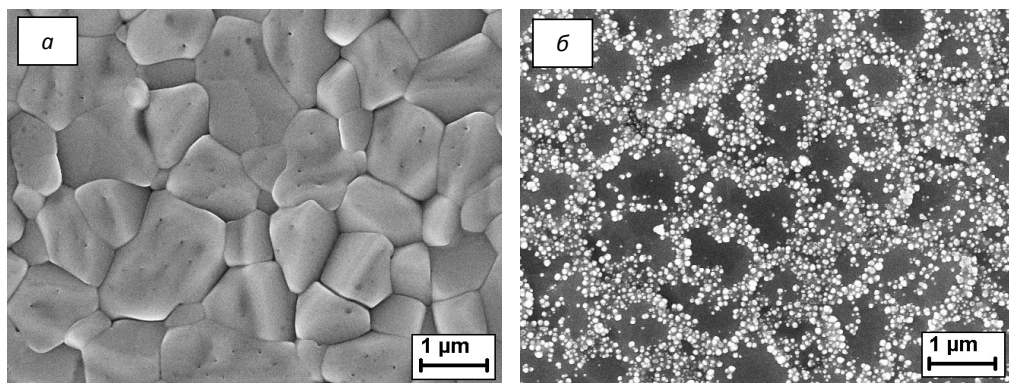
**Рисунок 5.23.** Трехмерное АСМ-изображение (а) и АСМ-профилограмма (б) наноструктур на поверхности пленки PbSe, полученных в режиме плазменной обработки без ВЧ-смещения длительностью 1 мин и подвергнутых вакуумному отжигу 400 °С

Пленки  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (мольная доля олова  $x = 0,16 \div 0,85$ ) толщиной  $0,8 \div 1,4$  мкм выращивались на стеклянных подложках методом «горячей стенки» [109] при температуре подложек  $250 \div 340$  °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. Пленки являлись поликристаллическими, со столбчатой структурой, с размером кристаллитов в поперечнике столбиков в диапазоне от десятков до сотен нм. Процесс плазменной обработки пленок проводился с мощностью ВЧ-смещения на электроде-подложкодержателе 300 Вт в два этапа по 30 с.

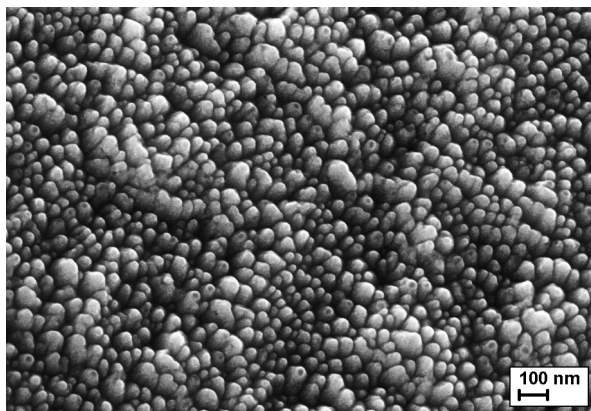
Важной особенностью явилось существенное различие в скоростях распыления на первом и втором этапах плазменной обработки. Исходная поверхность распылялась медленнее, чем поверхность, предварительно обработанная в плазме в течение 30 с. При этом различие в скорости распыления может достигать двухкратной величины. Измеренные скорости распыления находились в интервале  $2,0 \div 10,7$  нм/с. Они заметно ниже скоростей распыления монокристаллических (111)-ориентированных пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{BaF}_2(111)$ . Как было показано в [91], для монокристаллических пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $x = 0 \div 0,6$ ) на фториде бария имеют место скорости плазменного распыления в узком диапазоне  $14,3 \div 15,1$  нм/с, и зависимость скорости от величины  $x$  при этом отсутствует. Это свойство тройного твердого раствора теллурида свинца-олова определяется свойствами бинарных соединений, образующих раствор ( $\text{PbTe}$  и  $\text{SnTe}$  в случае  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ). В силу того, что для бинарных молекул  $\text{SnTe}$  и  $\text{PbTe}$ , покидающих поверхность, энергии сублимации практически равны, скорость распыления ионами аргона не зависит от мольной доли  $x$  [90].

Полученные для поликристаллических пленок результаты вариации скоростей распыления от времени и их уменьшения по сравнению с монокристаллическими пленками могут быть объяснены следующим образом. Известно [110], 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 межзерненным промежуткам. Концентрация молекул кислорода у поверхности образца может достигать значений  $10^{22}$  см<sup>-3</sup>. 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 [111, 112], которые, как правило, представляют собой труднораспыляемые фазы, обволакивающие отдельные кристаллиты пленки  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . 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 будет зависеть от диффузии кислорода, размеров зерен и содержания олова, которое окисляется интенсивнее, чем свинец [112].



**Рисунок 5.24.** СЭМ-изображение поверхности поликристаллической пленки  $\text{Pb}_{0.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Te}$  на стеклянной подложке: а – в исходном состоянии, б – после 2-го этапа распыления



**Рисунок 5.25.** СЭМ-изображение массива наноструктур на поверхности поликристаллической пленки  $\text{Pb}_{0.26}\text{Sn}_{0.74}\text{Te}$  после плазменной обработки

Важным процессом, сопровождающим плазменное распыление поликристаллических пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  на стеклянных подложках в аргоновой плазме, явилось формирование наноструктур на поверхности слоя после обработки.

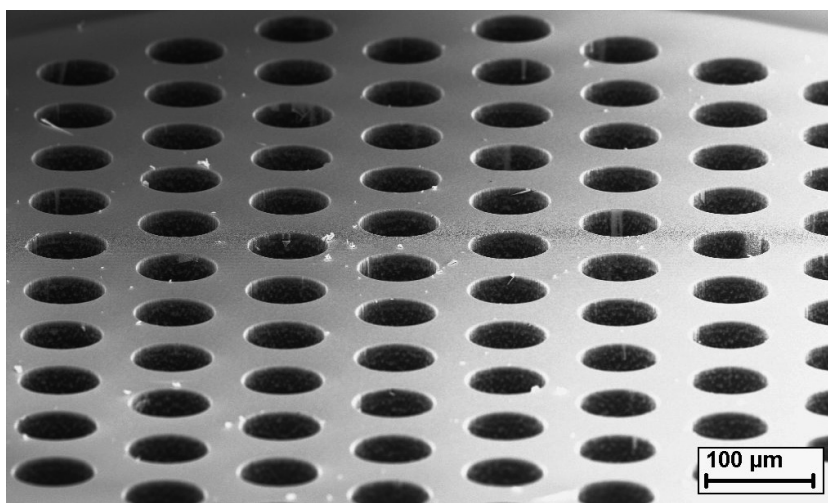
При этом локализация и морфологические параметры наноструктур зависели от длительности плазменного травления и скорости распыления. Начальный микро-рельеф поверхности для пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  определялся только присутствием кристаллитов с четкими границами и ямок выхода дислокаций с малой плотностью на поверхности отдельных кристаллитов (рис. 5.24а). Для случая максимальной скорости распыления, соответствующей минимальной мольной доле олова в пленках  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , модификации морфологии поверхности, характеризующейся появлением наноструктур, в ходе плазменной обработки практически не происходило. По мере уменьшения скорости распыления пленок происходило формирование наноструктур, специфическим свойством которых была их локализация на граничных участках кристаллитов. Размеры наноструктур квазисферической формы составляли  $30 \div 100$  нм, поверхностная плотность в областях локализации –  $1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . После второго этапа плазменной обработки происходило небольшое увеличение характерного размера наноструктур до  $50 \div 150$  нм и уменьшение плотности до  $8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , при этом они начинали распространяться по большей площади поверхности пленки (рис. 5.24б). Необходимо отметить, что наблюдающийся в данном случае процесс связан не с процессами микромаскирования, а с переосаждением распыленного материала в виде нановыступов. Это связано с преимущественной локализацией наноструктур на протяженных неоднородностях рельефа, которыми в данном случае служат границы кристаллитов. Для поликристаллических пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , характеризующихся наиболее низкой скоростью распыления, вся поверхность полностью покрывалась массивом наноструктур со средним размером  $40 \div 50$  нм и чрезвычайно высокой плотностью до  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис. 5.25). 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 [113]. Вариацию скорости распыления столбчатых поликристаллических пленок теллурида свинца–олова по толщине необходимо принимать во внимание при анализе профилей элементов методом ВИС. Особенности плазменного распыления поликристаллических пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  описаны в работах [114, 115].

## **§ 4. ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ НАНОНИТЕЙ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА ПОД МАСКОЙ ТРАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ**

### **А. Формирование нанонитей селенида свинца на подложках $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$**

Монокристаллические слои бинарных соединений и тройных твердых растворов халькогенидов свинца, обладая высокими скоростями распыления

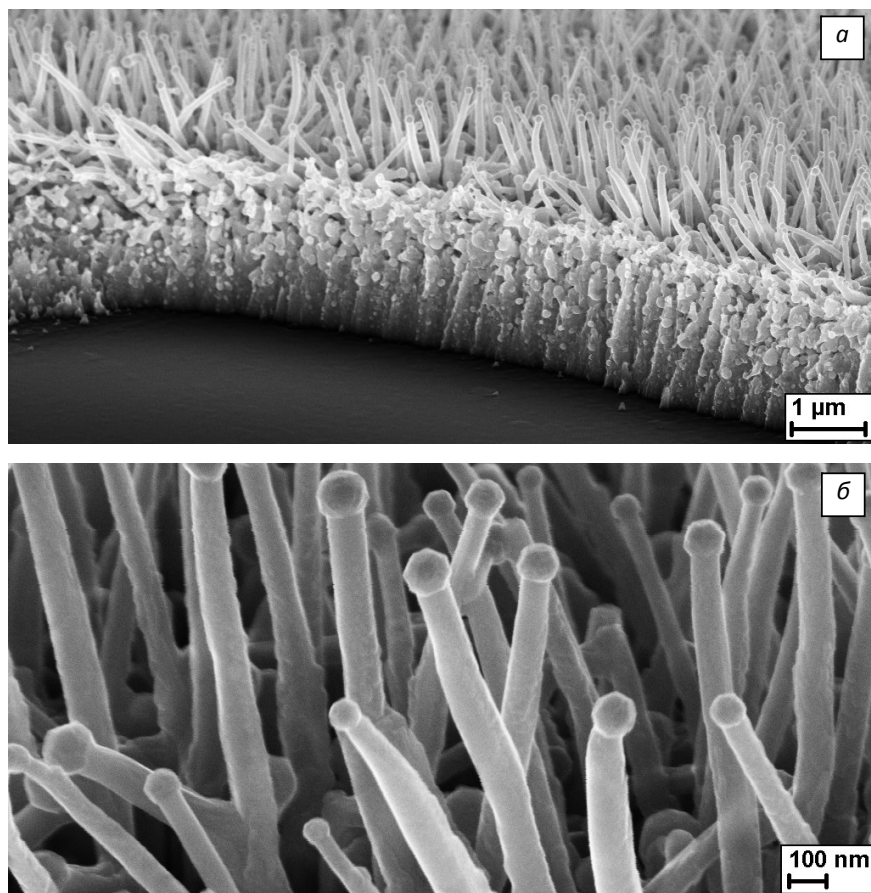
в плазме, способны создать высокую плотность паров молекул распыляемого вещества у поверхности для целенаправленного построения наноструктур. При этом формирование нанонитей непосредственно в зоне травления представляется проблематичным за счет постоянно идущего процесса разрушения. Поэтому представляется целесообразным осуществить процесс роста нанонитей  $PbX$  в той части реактора, где отсутствуют процессы распыления, но есть высокая плотность паров и высокая температура. Таким удачным местом оказался микрозазор под накладной маской, где оказалось возможным выполнить все необходимые условия каталитического роста одномерных наноструктур по механизму «пар–жидкость–кристалл» [116].



**Рисунок 5.26.** СЭМ-изображение накладной кремниевой маски с системой колодцев

В качестве исходных образцов выступали пленки  $PbSe$  на кремниевых подложках, которые обрабатывались в аргоновой ВЧИ-плазме при ВЧ-мощности смещения  $200 \div 400$  Вт. Особенностью данных экспериментов явилось использование накладной маски, представляющей собой пластину монокристаллического кремния толщиной 380 мкм со сквозными периодическими круглыми отверстиями диаметром 75 мкм (рис. 5.26), в условиях, когда между маской и пленкой селенида свинца создавался микрозазор величиной  $\sim 10$  мкм. Поскольку скорость распыления кремния в аргоновой ВЧИ-плазме для используемых режимов значительно ниже скорости распыления бинарных соединений  $PbX$ , то открываемые участки подложки Si практически не растравливались. При создании сквозных микроотверстий в пленках селенида свинца обнаружен эффект формирования одномерных наноструктур на участках пленки  $PbSe$ , находящихся в процессе плазменной обработки под закрытыми маской областями

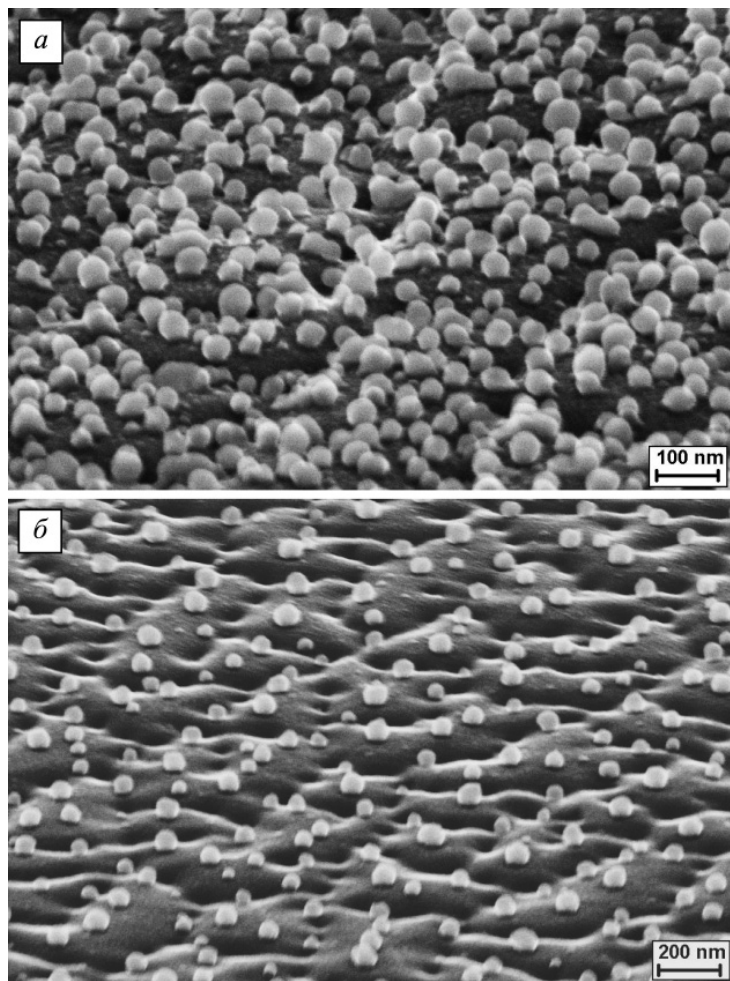
в непосредственной близости от распыляемых участков. Типичные изображения таких наноструктур для пленки селенида свинца с исходной толщиной 1,7 мкм представлены на рис. 5.27.



**Рисунок 5.27.** СЭМ-изображения: *a* – края микроотверстия в пленке  $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , сформированного методом плазменной обработки, *б* – нанонитей ( $\text{PbSe}$ ) на закрытом маской участке пленки вблизи края. Наклон образца при съемке  $70^\circ$

Высота нанонитей цилиндрической формы достигала  $1000 \div 1200$  нм при толщине  $75 \div 125$  нм. На вершинах нанонитей присутствовали квазисферические ограниченные наноструктуры диаметром  $85 \div 180$  нм. Поверхностная плотность нанонитей составляла  $(1 \div 2) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . На участках поверхности пленок  $\text{PbSe}$ , находящихся под накладной маской и удаленных от области плазменной обработки на расстояние более  $20 \div 30$  мкм, вместо формирования нанонитей происходило

образование сферических наноструктур. Их диаметр составлял  $38 \div 78$  нм, плотность уменьшалась по мере увеличения расстояния от распыляемой области:  $2 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> для расстояния 750 мкм и  $4 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup> для 1500 мкм (рис. 5.28).

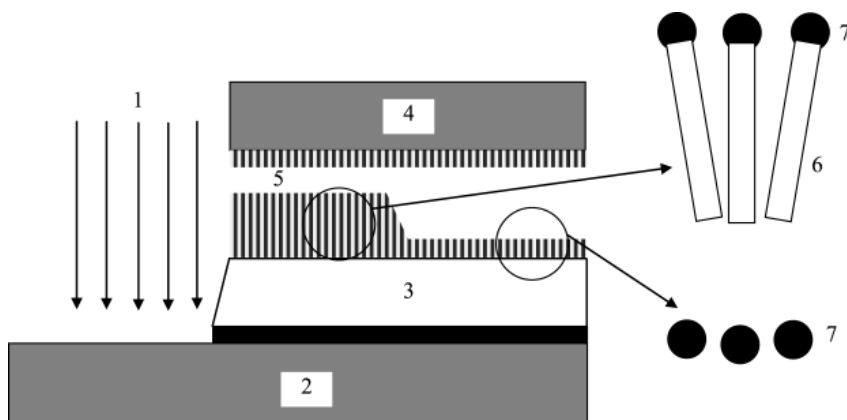


**Рисунок 5.28.** СЭМ-изображения сферических наноструктур (Pb) на поверхности пленки PbSe после плазменной обработки на расстоянии 750 мкм (а) и 1500 мкм (б) от края распыляемой области. Наклон образца при съемке составлял 70°

Сравнение ЭДРА-спектров для исходных участков пленочных структур PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) и областей PbSe с нанонитями показало эффект небольшого изменения соотношения металл–халькоген в сторону увеличения содержания свинца на  $4 \div 5$  ат. % для областей селенида свинца под маской. При этом

по площади участков под маской распределение элементов было однородным. На основании этих данных можно предположить, что формируемые одномерные нанобъекты являются кристаллическими структурами селенида свинца, а избыточный свинец сосредоточен в сферических образованиях.

Процессы распыления открытых областей пленок сопровождаются проникновением распыляемых атомов под маску в области микрозазора, осаждением их на поверхности пленки и маски. Для переосажденного на внутреннюю сторону маски слоя отмечено сохранение соотношения атомов металл–халькоген по сравнению с исходной пленкой, что подтверждает эффект сильного переосаждения распыляемого материала в виде отдельных молекул.



**Рисунок 5.29.** Схематическое изображение процесса распыления в плазме пленки PbSe, сопровождающегося формированием массива одномерных наноструктур на закрытой части пленки вблизи края травления по механизму ПЖК: 1 – поток ионов  $\text{Ar}^+$ , 2 – подложка Si, 3 – пленка PbSe, 4 – накладная маска Si, 5 – микрозазор, 6 – нанонити PbSe, 7 – катализатор Pb

Полученные экспериментальные результаты показывают, что формирование нанонитей в процессе плазменной обработки происходит в результате каталитического роста по механизму «пар–жидкость–кристалл». Данный процесс состоит в следующем. Капли металла-катализатора на поверхности подложки находятся в контакте с пересыщенным паром осаждаемого полупроводникового материала и служат затравками для анизотропного роста нанонитей [117]. В рассматриваемом случае пересыщенный пар халькогенидов свинца создается в микрозазоре под накладной маской за счет высокой скорости распыления халькогенидов свинца в ВЧИ-плазме и сильных эффектов переноса распыленного материала в область микрозазора (оценки показывают, что объем нанонитей составляет до 12 % от общего распыленного материала пленки). При этом распыление селенида свинца проходит преимущественно в виде молекул PbSe и их комплексов, а доля атомарного свинца в распыленном материале невелика и



составляет несколько атомных процентов [118]. Поскольку свинец обладает низкой температурой плавления, то, диффундируя по нагретой поверхности под маской, он коалесцирует в капли нанометровых размеров, что наблюдалось для эпитаксиальных методик формирования нано- и микроструктур  $PbX$  в [119]. Далее при переосаждении молекул  $PbX$  из пересыщенного пара происходит классический синтез по механизму «пар–жидкость–кристалл» одномерных наноструктур  $PbSe$  под затравками  $Pb$ , остающимися на их вершинах (рис. 5.29).

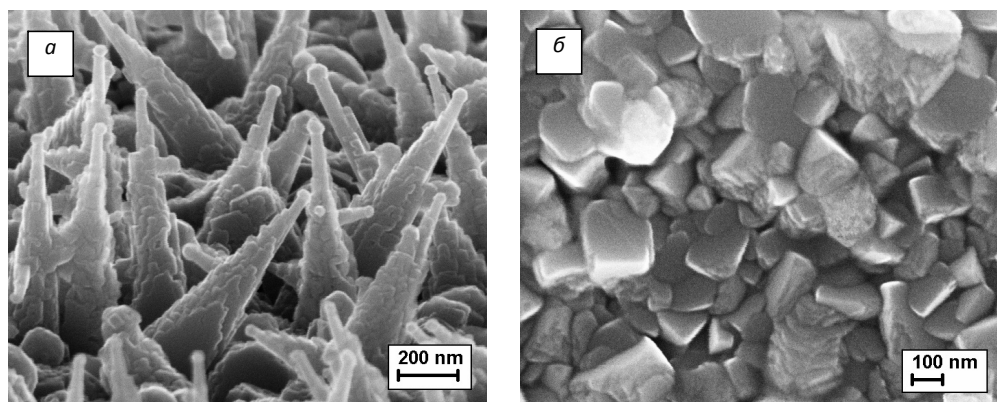
### **Б. Формирование нанонитей теллурида свинца на подложках $SiO_2/Si$**

Рассмотрим еще один пример роста нанонитей  $PbX$  в микрозазоре под маской травления, акцентируя внимание на процессах, происходящих на внутренней стороне накладной маски. Исходные монокристаллы  $PbTe$  с избытком теллура были выращены методом Бриджмена в Институте физики (г. Баку) [120]. Синтезированный состав  $p$ -типа проводимости имел избыток теллура относительно стехиометрии, составлявший в соответствии с данными ЭДРА 4 ат. %. Выращенные кристаллы разрезались перпендикулярно оси роста на диски толщиной  $3 \div 5$  мм, поверхность которых полировалась на алмазных пастах с финишной химической полировкой. Изучение кристаллической структуры показало, что исследуемые кристаллы выращены в направлении  $[111]$  относительно оси роста и имеют небольшие по объему включения с другими ориентациями. Параметры обработки были следующими: мощность ВЧ-смещения на подложкодержателе –  $100 \div 300$  Вт, расход аргона –  $10$  нсм<sup>3</sup>/мин, рабочее давление –  $0,07$  Па, длительность обработки –  $10 \div 60$  с. В ходе процесса травления часть поверхности образцов  $PbTe(Te)$  закрывалась кремниевыми масками как с естественным окислом, так и со слоем  $SiO_2$  толщиной  $0,6$  мкм. Между поверхностью теллурида свинца и маской создавался микрозазор до  $10 \div 20$  мкм. В ряде экспериментов край маски сдвигался за границы образца на расстояние  $\sim 1$  мм.

Процесс плазменной обработки монокристаллов  $PbTe(Te)$  характеризовался интенсивным физическим распылением и переосаждением материала. Скорость травления при средней энергии ионов  $Ag^+ \sim 200$  эВ составляла  $25 \pm 2$  нм/с, что в полтора раза выше, чем для аналогичных режимов распыления  $(111)$ -ориентированных пленок теллурида свинца. Это объясняется тем, что при избытке атомов теллура в кристаллической решетке возникают вакансии атомов свинца. При большом отклонении от стехиометрии механическая прочность кристалла понижается, имеет место уменьшение энергии сублимации молекул теллурида свинца, что приводит (5.8) к увеличению скорости распыления ионами  $Ag^+$ .

Было установлено [121], что на внутренней поверхности маски, обращенной к теллуриду свинца, имеет место формирование наноструктур  $PbTe$  различного типа за счет переосаждения распыляемого в процессе плазменной обработки материала. Это происходит как над поверхностью кристалла в области микрозазора, так и на выступающем краю маски. По морфологии получаемые наноструктуры разделялись на несколько основных типов: наноконусы (область

микроазора), нанокубы (область микроазора) и нанонити (выступающий край маски). Геометрические размеры и плотность для структур всех типов при этом зависели от режимов обработки (мощность ВЧ-смещения, длительность травления) и расстояния от края маски (ступени травления). Наиболее развитый массив конусообразных структур удалось получить при режиме обработки 100 Вт (рис. 5.30а). Диаметр наноконусов у основания составлял до 250 нм, а высота – до 750 нм, плотность  $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Рост нанокубов (рис. 5.30б) с длиной грани от  $35 \div 100$  до  $500 \div 600$  нм имел место, когда в микроазоре создавалась более высокая концентрация распыленного теллурида свинца.



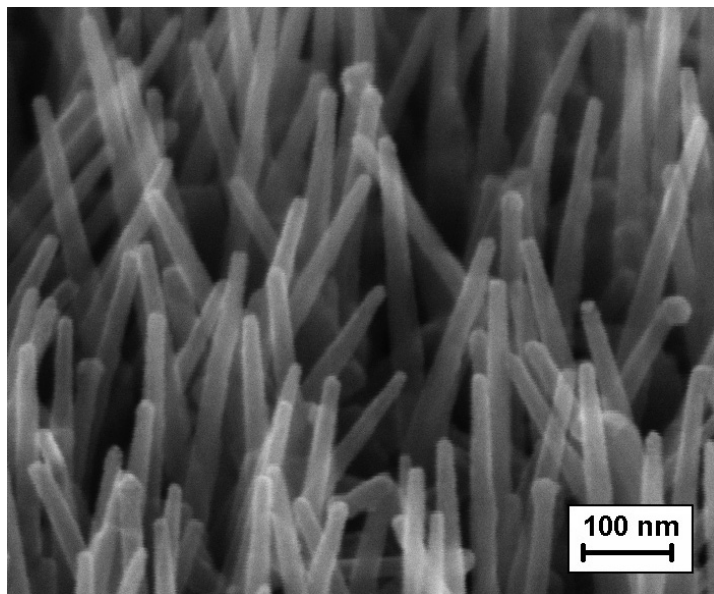
**Рисунок 5.30.** Конусообразные (а) и кубические (б) наноструктуры теллурида свинца, полученные на поверхности кремния при мощности ВЧ-смещения соответственно 100 и 200 Вт

**Таблица 5.3.** Средние геометрические параметры нанонитей PbTe

Расстояние от внешнего края маски, мкм	Диаметр нити, нм	Длина нити, нм
60	25	$300 \div 350$
80	25	$250 \div 330$
100	25	$190 \div 250$
120	$25 \div 35$	$65 \div 80$

Цилиндрические нанонити эффективно формировались на внутренней поверхности выступающего края маски при мощности ВЧ-смещения 200 Вт. Зависимость геометрических размеров нанонитей от расстояния от внешнего края маски приведена в Таблице 5.3. Характерное электронно-микроскопическое изображение ансамбля нанонитей показано на рис. 5.31. Результаты таблицы

свидетельствуют, что длина нанонитей уменьшается по мере удаления от внешнего края. Это указывает на ухудшение условий равновесного поступления теллурида свинца для роста нанонитей. Важно отметить, что диаметр нанонитей остается неизменным.



**Рисунок 5.31.** Нанонити теллурида свинца, сформированные на выступающей части внутренней поверхности кремниевой маски на расстоянии 60 мкм от внешнего края при мощности ВЧ-смещения 200 Вт. Наклон образца при съемке составлял 70°

Наличие затравок в верхней части наноконусов и нанонитей свидетельствует о формировании структур по механизму «пар–жидкость–кристалл» [122]. Строительным материалом наноструктур служит распыленный PbTe, а затравками являются сублимированные нанокристаллы металлического свинца [116]. ЭДРА-измерения показали, что для всех типов формирующихся наноструктур химический состав на масштабах  $\sim 1$  мкм соответствует теллуриду свинца. Описанный способ формирования 1D-наноструктур может быть положен в основу методики целенаправленного локального выращивания нанонитей халькогенидов свинца на подложках Si ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) с заданной топологией в соответствии с параметрами накладной маски и микроазора.

## § 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены новые методы формирования наноструктурированных материалов PbX на кремниевых подложках. Они основаны на концепции «*top-down*». Использование этих методов позволяет не только создавать, но и управлять процессом формирования 0D- и 1D-объектов с заданной морфологией на основе халькогенидов свинца. Метод анодной электрохимической обработки пленочных структур PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111) позволяет формировать мезопористые слои PbX с пористостью до 68 % и размером пор  $7 \div 250$  нм цилиндрической, иерархической и другой формы. Метод плазменной обработки монокристаллических пленочных структур PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111), поликристаллических пленочных структур PbX и кристаллов PbX в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления позволяет формировать наноструктуры халькогенидов свинца на поверхности обрабатываемых слоев. Установлены основные физические параметры плазменного распыления данных материалов. Скорость и коэффициент распыления являются аномально высокими за счет распыления целых молекул. Этот метод сопровождается рядом сложных процессов нано- и микроструктурирования поверхности. Основными из них являются микромаскирование областей выхода дислокаций, рост массивов нановыступов на распыляемой поверхности по механизму «пар–жидкость–кристалл», переосаждение наноструктур с различной морфологией и геометрическими параметрами на подложку и маску по механизму «пар–жидкость–кристалл». Данные методы являются перспективными при формировании опто-, наноэлектронных и термоэлектрических приборных устройств нового поколения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. – М.: Наука, 1968. – 384 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>4</sup>B<sup>6</sup>. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
3. Nimtz G., Schlicht B. Narrow-gap lead salts. – in «Narrow-gap semiconductors» / Ed. by G. Höhler // Springer Tracts in Modern Physics. – Springer, 1983. – V. 98. – P. 1–117.
4. Lead chalcogenides: Physics and application / Ed. by D. Khokhlov. – New York: Taylor & Francis, 2003. – 697 p.
5. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / Под ред. В.А. Мошникова. – СПб.: ООО «Технолит» / Изд-во «Технолит», 2008. – 240 с.
6. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. – 232 с.

7. Abou El Ela A.H. The absorption band edge of lead telluride films under quantum size effect // *Rev. Phys. Appl.* – 1975. – V. 10. – P. 105–108.
8. Bartkowski M., Jalochoowski M., Subotowicz M., Bartkowska J. On the shape of the absorption band of very thin PbTe films in the range 1-5 eV // *Thin Solid Films.* – 1979. – V. 62. – № 1. – P. 55–60.
9. Лидоренко Н.С., Гудков Н.А., Дашевский З.М., Котельников В.А., Коломоец Н.В. Размерные эффекты в монокристаллических пленках PbTe // *ДАН СССР.* – 1980. – Т. 250. – Вып. 1. – С. 82–85.
10. Гапонов С.В., Лускин Б.М., Салащенко Н.Н. Сверхрешетки на основе InSb-CdTe, InSb-PbTe, Bi-CdTe // *ФТП.* – 1980. – Т. 14. – Вып. 8. – С. 1468–1472.
11. Валеико М.В., Засавицкий И.И., Матвеев А.В. Фотолуминесценция квантово-размерных эпитаксиальных слоев и структур на основе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  // *Письма в ЖЭТФ.* – 1986. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 140–142.
12. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski H. PbS in polymers. From molecules to bulk solids // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 87. – № 12. – P. 7315–7322.
13. Reynoso V.C.S., de Paula A.M., Cuevas R.F., Medeiros Neto J.A., Alves O.L., Cesar C.L., Barbosa L.C. PbTe quantum dot doped glasses with absorption edge in the 1.5  $\mu\text{m}$  wavelength region // *Electron. Lett.* – 1995. – V. 31. – № 12. – P. 1013–1015.
14. Wang Y., Herron N. Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – № 2. – P. 257–260.
15. Кожевникова Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц сульфидов свинца и кадмия, полученных методом химического осаждения из водных растворов // *Журнал структурной химии.* – 2004. – Т. 45. – С. 156–162.
16. Wang C., Zhang G., Fan S., Li Y. Hydrothermal synthesis of PbSe, PbTe semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2001. – V. 62. – № 11. – P. 1957–1960.
17. Nenadovic M.T., Comor M.I., Vasic V., Micic O.I. Transient bleaching of small lead sulfide colloids: influence of surface properties // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – № 16. – P. 6390–6396.
18. Bakueva L., Gorelikov I., Musikhin S., Zhao X.S., Sargent E.H., Kumacheva E. PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 926–929.
19. Murray C.B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices // *IBM J. Res. Dev.* – 2001. – V. 45. – № 1. – P. 47–56.
20. Lu W., Fang J., Ding Y., Wang Z.L. Formation of PbSe nanocrystals: A growth toward nanocubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 19219–19222.
21. Zhao P., Wang J., Chen G., Xiao Z., Zhou J., Chen D., Huang K. Hydrothermal synthesis of PbS hollow spheres with single crystal-like electron diffraction patterns // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – V. 8. – P. 1–7.

22. Lee S.-M., Jun Y.-W., Cho S.-N., Cheon J. Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: Programming the geometry of nano-building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 11244–11245.
23. Zhang G., Lu X., Wang W., Li X. Facile synthesis of a hierarchical PbTe flower-like nanostructure and its shape evolution process guided by a kinetically controlled regime // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – № 22. – P. 5207–5209.
24. Zhang S., Wu C., Wu Z., Yu K., Wei J., Xie Y. Construction of PbSe hierarchical superstructures via an alkaline etching method // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – № 8. – P. 2933–2937.
25. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор // *ФТП.* – 1998. – Т. 32. – Вып. 4. – С. 385–410.
26. Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant // *Science.* – 1998. – V. 282. – P. 734–737.
27. Alchalabi K., Zimin D., Kostorz G., Zogg H. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – № 2. – P. 026104.
28. Yong K.-T., Sahoo Y., Choudhury K.R., Swihart M.T., Minter J.R., Prasad P.N. Control of the morphology and size of PbS nanowires using gold nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 5965–5972.
29. Bu J., Nie C., Liang J., Sun L., Xie Z., Wu Q., Lin C. Synthesis of single-crystal PbS nanorods via a simple hydrothermal process using PEO–PPO–PEO triblock copolymer as a structure-directing agent // *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22. – P. 125602.
30. Fardy M., Hochbaum A.I., Goldberger J., Zhang M.M., Yang P. Synthesis and thermoelectrical characterization of lead chalcogenide nanowires // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 3047–3051.
31. Dziawa P., Sadowski J., Dłuzewski P., Lusakowska E., Domukhovski V., Taliashvili B., Wojciechowski T., Baczewski L.T., Bukala M., Galicka M., Buczek R., Kacman P., Story T. Defect free PbTe nanowires grown by molecular beam epitaxy on GaAs(111)B substrates // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – P. 109–113.
32. Sima M., Enculescu I., Sima M., Vasile E. Semiconductor nanowires obtained by template method // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2007. – V. 9. – № 5. – P. 1551–1554.
33. Majumdar A., Guan Z.P., Zhao F., Li D., Ray D., Jain S., Mukherjee S., Shi Z. Fabrication of freestanding semiconductor multiquantum-well microtubes // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 171111.
34. Yasuda H., Ohnaka I., Kaziura H., Yano T. Synthesis of porous thermoelectric materials // *Mat. 17th Int. Conf. Thermoelectrics IEEE.* – 1989. – P. 502–509.
35. Li X., Nandhakumar I., Attard G., Markham M., Smith D., Baumberg J. Nanotemplated lead telluride thin films // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 118. – P. 403–407.

36. Sarkar S., Kababya S., Vega S., Cohen H., Woicik J., Frenkel A., Hodes G. Effects of solution pH and surface chemistry on the postdeposition growth of chemical bath deposited PbSe nanocrystalline films // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 879–888.
37. Zhu J., Aruna S.T., Kolytyn Y., Gedanken A. A novel method for the preparation of lead selenide: Pulse sonoelectrochemical synthesis of lead selenide nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 143–147.
38. Martin J., Nolas G.S., Zhang W., Chen L. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 222112.
39. Nikolic P.M., Paraskevopoulos K.M., Zorba T.T., Pavlidou E., Kantiranis N., Vujatovic S.S., Aleksic O.A., Nikolic M.V., Ivetic T., Savic S., Labus N., Blagojevic V. Far infrared properties of sintered PbTe doped with boron // *Sci. Sintering.* – 2007. – V. 39. – P. 223–228.
40. Properties of porous silicon / Ed. by L. Canham. – Malvern: DERA, 1997. – 400 p.
41. Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами // *Соровский образовательный журнал.* – 2004. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 101–107.
42. Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И., Хохлов Д.Р., Лемешко С.В. Смешанные оптические моды колебаний в нанокристаллитах PbTe // *ФТП.* – 2002. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 701–708.
43. Zogg H., Maissen C., Blunier S., Teodoropol S., Overney R.M., Richmond T., Tamm J.W. Thermal-mismatch strain relaxation mechanisms in heteroepitaxial lead chalcogenide layers on Si substrates // *Semicond. Sci. Technol.* – 1993. – V. 8. – P. S337–S341.
44. Zogg H., Arnold M., Felder F., Rahim M., Ebner C., Zasavitskiy I., Quack N., Blunier S., Dual J. Epitaxial lead chalcogenides on Si for mid-IR detectors and emitters including cavities // *J. Electron. Mat.* – 2008. – V. 37 – P. 1497–1503.
45. Fill M., Khair A., Rahim M., Felder F., Zogg H. PbSe quantum well mid-infrared vertical external cavity surface emitting laser on Si-substrates // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 093101.
46. Zimin S.P., Bogoyavlenskaya E.A., Buchin E.Yu., Petrakov A.P., Zogg H., Zimin D. Formation of porous nanostructured lead telluride films by anodic electrochemical etching method // *Semicond. Sci. Technol.* – 2009. – V. 24. – № 10. – P. 105008.
47. Norr M.K. An electrolytic polish and etch for lead telluride // *J. Electrochem. Soc.* – 1962. – V. 109. – P. 433–434.
48. Norr M.K. A chemical polish for tin telluride // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – V. 113. – № 6. – P. 621.
49. Богоявленская Е.А. Модификация морфологических и структурных характеристик эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца при электрохимической и плазменной обработках // *Дисс. на соис. уч. ст. к.ф.-м.н.* – Ярославль, 2009. – 127 с.
50. Zimin S., Vasin V., Gorlachev E., Naumov V., Petrakov A., Shilov S. Fabrication and study of porous PbTe layers on silicon substrates // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2011. – V. 8. – № 6. – P. 1801–1804.

51. Christophersen M., Carstensen J., Rönnebeck S., Jäger C., Jäger W., Föll H. Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148. – P. E267–E275.
52. Мошников В.А., Томаев В.В. Электрохимическая обработка кристаллов на основе селенидов и теллуридов свинца и олова // *Электрохимия*. – 1991. – Т. 27. – Вып. 6. – С. 769–772.
53. Zimin S., Vasin V., Gorlachev E., Buchin E., Naumov V. Investigations of PbSe layers after anodic electrochemical etching by scanning electron microscopy // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2011. – V. 8. – № 6. – P. 1918–1922.
54. Norr M.K. Polishes and etches for tin telluride, lead sulfide, lead selenide, and lead telluride // *Naval Ordnance Laboratory Report*. – 1963. – P. 63–156.
55. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Naumov V.V., Skok F.O. Investigations of the pore formation in the lead selenide films using glacial acetic acid- and nitric acid-based electrolyte // *Nanoscale Research Lett.* – 2012. – V. 7. – P. 338–1–5.
56. Zimin S.P., Vasin V.M., Gorlachev E.S., Petrakov A.P., Shilov S.V. Investigations of nanostructured porous PbTe films with x-ray diffractometry and reflectometry // *Proc. of SPIE*. – 2010. – V. 7521. – P. 752114.
57. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Skok F.O. Abnormal conductivity behavior in porous lead telluride films // *Nanoscale Research Lett.* – 2012. – Vol. 7. – P. 442–1–4.
58. Schwarzl Th., Heiss W., Kocher-Oberlehner G., Springholz G. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma etching of IV–VI semiconductor nanostructures // *Semicond. Sci. Technol.* – 1999. – V. 14. – № 2. – P. L11–L18.
59. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Герке М.Н. Формирование микро- и наноструктур на поверхности эпитаксиальных пленок А<sup>4</sup>В<sup>6</sup> при обработке в аргоновой плазме // *Микроэлектроника*. – 2008. – Т. 37. – С. 200–212.
60. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Zogg H. Micromasking effect and nanostructures self-formation on the surface of lead chalcogenide epitaxial films on Si substrates during argon plasma treatment // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – № 16. – P. 165205.
61. Амиров И.И. Ионно-химическое травление кремния и окиси кремния в многокомпонентной плазме // *Исследование технологических процессов и приборов микроэлектроники* (Тр. ФТИАН; Т. 12). – М.: Наука. Физматлит, 1997. – С. 19–36.
62. Орликовский А.А. Плазменные процессы в микро- и наноэлектронике. Часть 2. Плазмохимические реакторы нового поколения и их применение в технологии микроэлектроники // *Микроэлектроника*. – 1999. – Т. 28. – Вып. 6. – С. 415–426.
63. Hoekstra R.J., Kushner M.J. Predictions of ion energy distributions and radical fluxes in radio frequency biased inductively coupled plasma etching reactors // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – P. 2275.
64. Johnson W.L. High density plasma sources / Ed. by O.A. Popov. – Park Ridge, NJ: Noyes, 1995 – P. 100.
65. Cooke M.J., Hassall G. Low-pressure plasma sources for etching and deposition // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2002. – V. 11. – P. 74–79.



66. Kawamura E., Vahedi V., Lieberman M.A., Birdsall C.K. Ion energy distributions in rf sheaths: Review, analysis and simulation // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1999. – V. 8. – P. 45–64.
67. Sobolewski M.A., Olthoff J.K., Wang Y. Ion energy distributions and sheath voltages in a radio-frequency-biased, inductively coupled, high-density plasma reactor // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – No. 8. – P. 3966–3974.
68. Woodworth J.R., Abraham I.C., Riley M.E., Miller P.A., Hamilton T.W., Aragon B.P., Shul R.J., Willison C.G. Ion energy distributions at rf-biased wafer surfaces. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2002. – V. 20. – № 3. – P. 873–887.
69. Patrick R., Baldwin S., Williams N. Application of direct bias control in high-density inductively coupled plasma etching equipment // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2000. – V. 18. – № 2. – P. 405–410.
70. Магунов А.Н. Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью. – Москва: Физматлит, 2005. – 312 с.
71. Термические константы веществ: Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1971. – Вып.4.
72. Yu H.W., Youn C.J. Etching characteristics of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy using  $\text{Cl}_2$ -assisted Ar ion beam etching // *J. Korean Phys. Soc.* – 1997. – V. 31. – P. 741–747.
73. Pearton S.J., Abernathy C.R., Ren F. Dry patterning of InGaN and InAlN // *Appl. Phys. Lett.* – 1994 – V. 64. – P. 3643–3645.
74. Ping A.T., Asif Khan M., Adesida I. Dry etching of  $\text{AlGa}_{1-x}\text{N}$  using chemically assisted ion beam etching // *Semicond. Sci. Technol.* – 1997. – V. 12. – P. 133–135.
75. Vawter G.A., Wendt R. Chlorine reactive ion beam etching of InSb and  $\text{InAs}_{0.15}\text{Sb}_{0.85}$ /InSb strained-layer superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – P. 289–291.
76. Kinoshita H., Ishida T., Kaminishi K. Surface oxidation of GaAs and AlGaAs in low-energy  $\text{Ar/O}_2$  reactive ion beam etching // *Appl. Phys. Lett.* – 1986 – V. 49. – P. 204–206.
77. Harper J.M.E. Plasma etching. An introduction / Ed. by D.M. Manos, D.L. Flamm – San Diego: Academic, 1989. – 424 p.
78. Seah M.P., Nunney T.S. Sputtering yields of compounds using argon ions // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43. – P. 253001.
79. Seah M.P., Clifford C.A., Green F.M., Gilmore I.S. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: For argon ions // *Surf. Interface Anal.* – 2005. – V. 37. – P. 444–458.
80. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. II. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / Пер. с англ. / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986. – С. 91.
81. Вольпяс В.А., Дымашевский П.М. Регрессионная модель каскада смещенных атомов при ионном распылении твердого тела // *ЖТФ.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 11. – С. 1–5.
82. Боряняк Л.А., Величко А.А., Илюшин В.А., Остертак Д.И., Пейсахович Ю.Г., Филимонова Н.И. Влияние электронного пучка на морфологию поверхности пленок свинец-олово-теллур в процессе МЛЭ // *Микроэлектроника.* – 2008. – Т. 37. – Вып. 3. – С. 169–180.

83. Springholz G., Bauer G. Molecular beam epitaxy of IV–VI semiconductor hetero- and nano-structures // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2007. – V. 244. – № 8. – P. 2752–2767.
84. Материалы сайта <http://www.npl.co.uk/nanoscience/surface-nanoanalysis/products-and-services/sputter-yield-values>.
85. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // *Phys. Rev.* – 1969. – V. 184. – P. 383–416.
86. Материалы сайта [http://www.neyco.fr/pdf/sputtering\\_targets.pdf](http://www.neyco.fr/pdf/sputtering_targets.pdf).
87. Материалы сайта <http://www.oxfordplasma.de/data/rates.htm>.
88. Wasa K., Hayakawa S. Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and application. – Westwood, NJ: Noyes, 1992. – P. 278.
89. Zimin S.P., Amirov I.I., Gorlachev E.S. RF sputtering of epitaxial lead chalcogenide films in argon and krypton plasma // *Semicond. Sci. Technol.* – 2011. – V. 26. – № 5. – P. 055018.
90. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Zogg H., Abramof E., Rappl P.H.O. Sputtering rates of lead chalcogenide-based ternary solid solutions during inductively coupled argon plasma treatment // *Semicond. Sci. Technol.* – 2011. – V. 26. – № 10. – P. 105003.
91. Амиров И.И., Зимин С.П., Горлачев Е.С., Наумов В.В., Абрамоф Э., Раппл П.Э.О. Исследование процессов распыления тройного твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования*. – 2012. – Вып. 8. – С. 17–20.
92. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Gerke M.N., Zogg H., Zimin D. Role of threading dislocations during treatment of PbTe films in argon plasma // *Semicond. Sci. Technol.* – 2007. – V. 22. – № 8. – P. 929–932.
93. Craighead H.G., Howard R.E., Tennant D.M. Textured thin-film Si solar selective absorbers using reactive ion etching // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – V. 37. – P. 653–655.
94. Steckl A.J., Yih P.H. Residue-free reactive ion etching of beta-SiC in  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$  with  $\text{H}_2$  additive // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60. – P. 1966–1968.
95. Hung S.C., Su Y.K., Chang S.J., Chen S.C., Ji L.W., Fang T.H., Tu L.W., Chen M. Self-formation of GaN hollow nanocolumns by inductively coupled plasma etching // *Appl. Phys. A*. – 2005. – V. 80. – P. 1607–1610.
96. Choi D.Y., Lee J.H., Kim D.S., Jung S.T. Formation of plasma induced surface damage in silica glass etching for optical waveguides // *J. Appl. Phys.* – 2004 – V. 95. – P. 8400–8407.
97. Wu H.F., Zhang H.J., Lu Y.H., Xu T.N., Si J.X., Li H.Y., Bao S.N., Wu H.Z., He P. Scanning tunneling microscopy of epitaxial growth of PbSe thin film on  $\text{BaF}_2(111)$  // *J. Cryst. Growth*. – 2006. – V. 294. – P. 179–183.
98. Xu T.N., Wu H.Z., Si J.X., Cao C.F. Observation of triangle pits in PbSe grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – № 12. – P. 5457–5461.
99. Tsui B.-Y., Yang T.-J., Ku T.-K. Impact of interface nature on deep sub-micron

- Al-plug resistance // *Microelectronics Reliability*. – 2001. – V. 41. – P. 1889–1896.
100. Lee H.-N., Park J.-C., Lee W.-G. Reduction of contact resistivity between Al alloy layer and indium tin oxide layer by fluorine plasma treatment // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 41. – P. L412–L414.
101. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Герке М.Н., Кутровская С.В., Амиров И.И. Морфология поверхности эпитаксиальных пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  после плазменной обработки // *Изв. ВУЗов. Физика*. – 2007. – Т. 50. – Вып. 11. – С. 90–93.
102. Zimin S.P., Bogoyavlenskaya E.A., Gorlachev E.S., Naumov V.V., Zimin D., Zogg H., Arnold M. Structural properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  // *Semicond. Sci. Technol.* – 2007. – V. 22. – № 12. – P. 1317–1322.
103. Ostrikov K., Murphy A.B. Plasma-aided nanofabrication: Where is the cutting edge? // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 2223–2241.
104. Levchenko I., Ostrikov K. Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 2308–2319.
105. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И. Влияние электронного облучения и плазменной обработки на модификацию поверхности поликристаллических пленок сульфида свинца // *Изв. ВУЗов. Физика*. – 2011. – Т. 54. – Вып. 1/2. – С. 269–273.
106. Unuchak D.M., Bente K., Ivanov V.A., Gremenok V.F. Electrical properties of  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$  thin films prepared by hot wall deposition method // *Cryst. Res. Technol.* – 2010. – V. 45. – P. 1113.
107. Abramof E., De Andrada e Silva E.A., Ferreira S.O., Motisuke P., Rappl P.H.O., Ueta A.Y. Optical spectra of  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  quantum wells // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 63. – P. 085304.
108. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*. – 2010. – Т. 180. – С. 821–838.
109. Башкиров С.А., Гременок В.Ф., Иванов В.А. Физические свойства тонких пленок  $\text{SnS}$ , полученных методом «горячей стенки» // *ФТП*. – 2011. – Вып. 45. – С. 765–769.
110. Wang J., Hu J., Becla P., Agarwal A.M., Kimerling L.C. Room-temperature oxygen sensitization in highly textured, nanocrystalline  $\text{PbTe}$  films: A mechanistic study // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – P. 083719.
111. Cape J.A., Hale L.G., Tennant W.E. Raman scattering studies of monolayer-thickness oxide and tellurium films on  $\text{PbSnTe}$  // *Surf. Sci.* – 1977. – V. 62. – P. 639–646.
112. Badrinarayanan S., Mandale A.B., Sinha A.P.B. Room-temperature oxygen sensitization in highly textured, nanocrystalline  $\text{PbTe}$  films: A mechanistic study // *Mat. Chem. Phys.* – 1984. – V. 11. – P. 1–14.
113. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Дубов Г.А., Наумов В.В., Гременок В.Ф., Иванов В.А., Сейди Х.Г. Особенности распыления в плазме поликристаллических пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  со столбчатой структурой // *Успехи прикладной физики*. – 2013. – Т. 1. – Вып. 3. – С. 380–385.

114. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Naumov V.V., Dubov G.A., Gremenok G.F., Bashkirov S.A. Investigations of nanocrystalline SnS films' surface morphology modification during inductively coupled argon plasma sputtering // *Semicond. Sci. Technol.* – 2014. – V. 29. – P. 015009.
115. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Наумов В.В., Дубов Г.А., Гременок В.Ф., Цырельчук И.Н. Особенности плазменного распыления поликристаллических пленок  $Pb_{1-x}Sn_xS$  // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования.* – 2014. – № 6. – С. 93–97.
116. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Наумов В.В. Формирование нанопроволок селенида свинца по механизму «пар–жидкость–кристалл» под накладной маской при плазменной обработке // *Письма в ЖТФ.* – 2011. – Т. 37. – Вып. 19. – С. 80–87.
117. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor–liquid–solid mechanism of single crystal growth // *Appl. Phys. Lett.* – 1964. – V. 4. – P. 89–90.
118. Пляцко С.В. Модулированная лазерным излучением эпитаксия теллурида свинца // *ФТП.* – 1998. – Т. 32. – Вып. 3. – С. 299–302.
119. Ma J.G., Curtis M.E., Zurbuchen M.A., Keay J.C., Weng B.B., Li D.H., Zhao F.H., Johnson M.B., Shi Z. Growth mechanism of cuboid growth pits in lead selenide epilayers grown by molecular beam epitaxy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43. – P. 455411.
120. Bagiyeva G.Z., Mustafayev N.B., Abdinova G.D., Abdinov D.S. Electrical properties of PbTe single crystals with excess tellurium // *Semiconductors.* – 2011. – V. 45. – P. 1391–1394.
121. Dubov G.A., Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Naumov V.V., Bagiyeva G.Z. Self-formation of lead telluride nanostructures during argon plasma etching // *Abstr. 1st Int. Sch. Conf. on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures.* – St. Petersburg, 2014. – P. 73–74.
122. Dubrovskii V.G., Timofeeva M.A., Tchernycheva M. Lateral growth and shape of semiconductor nanowires // *Semiconductors.* – 2013. – V. 47. – P. 50–57.