

05

## **Формирование нанопроволок селенида свинца по механизму „пар—жидкость—кристалл“ под накладной маской при плазменной обработке**

© С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, И.И. Амиров, В.В. Наумов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
Ярославский филиал Физико-технологического института РАН  
E-mail: zimip@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 4 мая 2011 г.

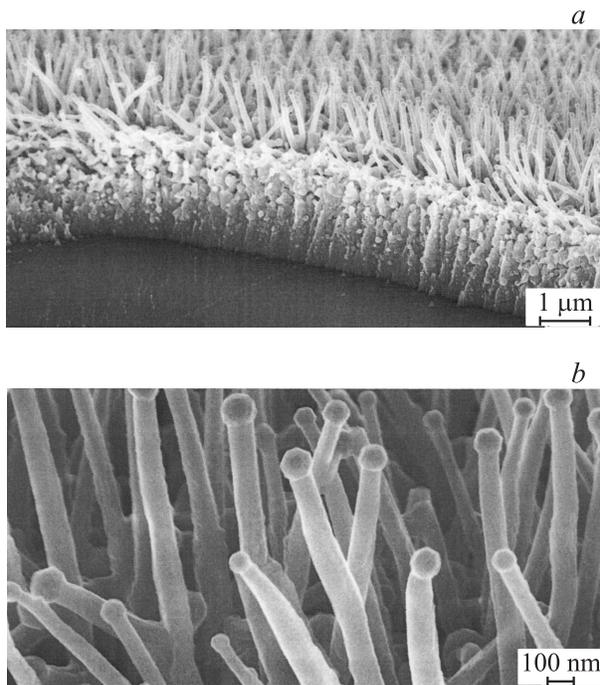
Представлены результаты по формированию нанопроволок PbSe под накладной маской в ходе обработки эпитаксиальных пленок селенида свинца в плотной аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления. Анализируются результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа. Предложена физическая модель, объясняющая явление локального формирования нанопроволок селенида свинца по механизму каталитического роста „пар—жидкость—кристалл“.

В настоящее время наблюдается рост числа работ, посвященных одномерным наноструктурам (нанопроволокам), которые интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1,2]. Нанопроволоки, как правило, получают „bottom-up“ методами осаждения и эпитаксиального роста, при этом наиболее универсальным методом формирования одномерных наноструктур служит каталитический рост по механизму „пар—жидкость—кристалл“ (ПЖК) [3], физическая теория и практические аспекты которого к настоящему времени широко изучены [4–6]. Особый интерес представляет получение нанопроволок на основе халькогенидов свинца (PbX, X=Te, Se, S), для которых в рамках механизма ПЖК удается получать как массивы одномерных наноструктур высокой степени кристалличности [7,8], так и сложные сети и иерархические системы [9–11]. В силу ряда уникальных свойств халькогенидов свинца [12] формируемые наноструктуры являются перспективными для инфракрасной оптоэлектроники [13] и микротермоэлектрических устройств нового поколения [14]. Однако

для интеграции нанопроволок PbX в устройства электроники на кремниевых подложках остается востребованным экономичный и универсальный метод их выращивания на заданных участках поверхности в рамках традиционных „top-down“ операций, прежде всего плазменной обработки. В данной работе исследовано формирование одномерных наноструктур халькогенидов свинца на поверхности пленок PbX под накладной маской травления при использовании операции селективного плазменного распыления поверхности.

В качестве исходных образцов выступали пленки PbSe толщиной 1.5–5  $\mu\text{m}$ , выращенные на подложках монокристаллического Si(111) с буферными слоями CaF<sub>2</sub> толщиной 2–4 nm методом молекулярно-лучевой эпитаксии (ETH, Цюрих [13]). Плазменная обработка эпитаксиальных структур PbSe/CaF<sub>2</sub>(111) проводилась в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления (ВЧИ-плазмы) [15,16] при ВЧ-мощности смещения, подаваемой на электрод-подложкодержатель, в интервале 200–400 W. Процесс осуществлялся с использованием накладной маски, представляющей собой пластину монокристаллического кремния толщиной 380  $\mu\text{m}$  со сквозными периодическими круглыми отверстиями диаметром 75  $\mu\text{m}$ . Расстояние между маской и пленкой селенида свинца составляло несколько микрометров. Поскольку скорость распыления кремния в аргоновой ВЧИ-плазме для используемых режимов значительно ниже скорости распыления бинарных соединений PbX [16], то открываемые участки подложки Si практически не растравливались.

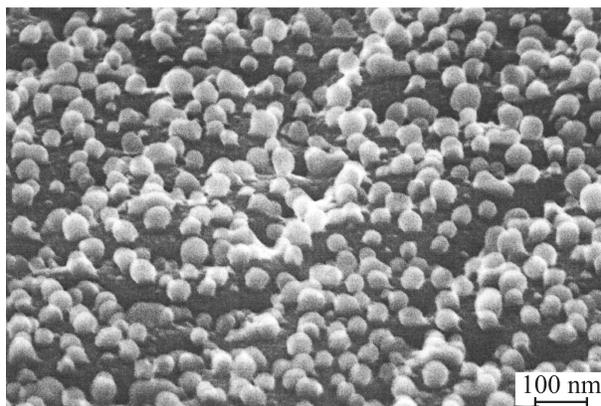
Новым эффектом, имеющим место при создании сквозных микроотверстий в пленках селенида свинца в данных условиях, стало формирование одномерных наноструктур на участках пленки PbSe, находящихся в процессе плазменной обработки под закрытыми маской областями в непосредственной близости от распыляемых участков. Типичные изображения таких наноструктур для пленки свинца с исходной толщиной 1.7  $\mu\text{m}$  представлены на рис. 1. Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения на установке SUPRA 40 (Carl Zeiss). Высота нанопроволок цилиндрической формы достигала 1000–1200 nm при толщине 75–125 nm. На вершинах нанопроволок присутствовали квазисферические ограненные наноструктуры диаметром 85–180 nm. Поверхностная плотность нанопроволок составляла  $(1-2) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . На участках поверхности пленок PbSe, находящихся под накладной



**Рис. 1.** СЭМ-изображения: *a* — края микроотверстия в пленке PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111), сформированного методом плазменной обработки, *b* — нанопроволок (PbSe) на закрытом маской участке пленки вблизи края. Наклон образца при съемке 70°.

маской и удаленных от области плазменной обработки на расстояние более 20–30 μm, вместо формирования нанопроволок происходило образование сферических наноструктур диаметром 38–78 nm с уменьшающейся по мере увеличения расстояния от распыляемой области плотностью:  $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  для расстояния 750 μm (рис. 2) и  $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  для 1500 μm.

Локальный микроанализ химического состава исследуемых поверхностей был проведен с использованием приставки энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) INCAx-act (Oxford Instruments). Сравнение ЭДРА-спектров для исходных участков пленоч-



**Рис. 2.** СЭМ-изображение сферических наноструктур (Pb) на поверхности пленки PbSe после плазменной обработки на расстоянии  $750\ \mu\text{m}$  от края распыляемой области. Наклон образца при съемке  $70^\circ$ .

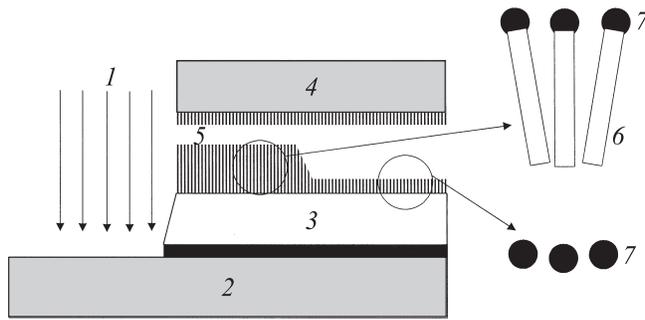
ных структур PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) и областей PbSe с нанопроволоками показало эффект небольшого изменения соотношения металл-халькоген в сторону увеличения содержания свинца на 4–5 at.% в рамках глубины анализа ( $\sim 1\ \mu\text{m}$ ) для областей селенида свинца под маской. При этом по площади 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 распространением распыляемых атомов под маску в области микрозазора, осаждением их на поверхности пленки и маски. Данный эффект может иметь место при условии высокой плотности пересыщенного пара, что наблюдается в ВЧИ-плазме за счет аномально высоких коэффициентов распыления бинарных соединений халькогенидов свинца [16]. СЭМ и ЭДРА-исследования внутренней стороны накладной кремниевой маски после проведения плазменной обработки показали в области радиусом до  $120\ \mu\text{m}$  вокруг колодцев травления наличие слоя наноструктур PbSe размерами 100–150 nm. Для этого слоя отмечено

сохранение соотношения атомов металл-халькоген по сравнению с исходной пленкой, что подтверждает эффект сильного переосаждения распыляемого материала в виде отдельных молекул, что обсуждалось нами ранее в [16].

Комплекс полученных экспериментальных данных указывает на то, что формирование нанопроволок в процессе плазменной обработки происходит в результате каталитического роста по механизму ПЖК. Данный процесс состоит в том, что капли металла-катализатора на поверхности, находясь в контакте с пересыщенным паром осаждаемого полупроводникового материала, служат затравками для анизотропного роста нанопроволок [3]. В рассматриваемом случае пересыщенный пар халькогенидов свинца создается в микрозазоре под накладной маской за счет высокой скорости распыления халькогенидов свинца в ВЧИ-плазме [16] и сильных эффектов переноса распыленного материала в область микрозазора (оценки показывают, что объем нанопроволок 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 at.% [17]. 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 [10,18]. Далее при переосаждении молекул  $PbX$  из пересыщенного пара происходит классический ПЖК-синтез одномерных наноструктур  $PbSe$  под затравками  $Pb$ , остающимися на их вершинах (рис. 3). Не исключается влияние фактора сильного электромагнитного поля на рост нанопроволок. Косвенно это подтверждается тем, что скорость роста исследуемых наноструктур на порядок превышает величины для эпитаксиальных методик [7,8].

Свинец в данном эксперименте исполняет роль, аналогичную специально наносимым на поверхность металлам-катализаторам с низкой температурой плавления ( $Au$ ,  $In$ ,  $Ga$ ,  $Bi$ ) в эпитаксиальных методиках формирования нанопроволок  $PbX$  по механизму ПЖК [9,7]. Явление самоорганизации капель свинца или олова рассматривалось для эпитаксиального роста нанопроволок  $PbX$  и  $Sn_{1-x}Pb_xS$  в [10,8]. В нашем случае отсутствие каких-либо посторонних металлов-катализаторов в



**Рис. 3.** 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  $\text{Ag}^+$ , 2 — подложка Si, 3 — пленка PbSe, 4 — накладная маска Si, 5 — микрозазор, 6 — нанопроволоки PbSe, 7 — катализатор Pb.

существенной концентрации подтверждено методом ЭДРА. Специфическим эффектом явилось образование массивов сферических структур катализатора (свинца) с уменьшающейся по мере удаления от зоны распыления плотностью. Это объясняется отсутствием достаточной для роста нитей концентрации пересыщенного пара селенида свинца, что не характерно для эпитаксиальных методов, когда плотность пара достаточно велика и однородна по подложке.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что локальное формирование нанопроволок селенида свинца на поверхности пленок PbSe/ $\text{CaF}_2$ /Si(111) под накладной маской травления при обработке в ВЧИ-плазме происходит за счет переосаждения активно распыляемого материала и роста структур PbSe в соответствии с механизмом ПЖК на самоформирующихся затравках Pb. Особенности данного процесса связаны с образованием катализатора непосредственно атомами распыляемого материала (свинца), обеспечением локальной высокой плотности пересыщенного пара в силу аномально высоких скоростей распыления PbX, построением нанопроволок преимущественно распыляемыми молекулами PbX с сохранением стехиометрического состава обрабатываемой пленки. Обнаруженное явление формирования наноструктур может быть положено в основу методики целенаправ-

ленного локального выращивания нанопроволок халькогенидов свинца на подложках Si с заданной топологией в соответствии с параметрами свойств создаваемых наносистем, перспективных для оптоэлектронных и термоэлектрических устройств, интегрированных на кремниевые чипы.

Авторы благодарны Х. Цоггу (H. Zogg, ETH, Цюрих) за предоставленные пленочные эпитаксиальные структуры PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) и интерес к данной тематике.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 2.1.1/13083).

## Список литературы

- [1] Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H. // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 353.
- [2] Yang P., Yan R., Fardy M. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 5. P. 1529.
- [3] Wagner R.S., Ellis W.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 4. P. 89.
- [4] Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 352 с.
- [5] Дубровский В.Г., Назаренко М.В. // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. В. 9. С. 75.
- [6] Ross F.M. // *Rep. Prog. Phys.* 2010. V. 73. P. 114 501.
- [7] Dziawa P., Sadowski J., Dłuzewski P., Lusakowska E., Domukhovski V., Taliashvili B., Wojciechowski T., Baczewski L.T., Bukala M., Galicka M., Buczko R., Kasman P., Story T. // *Cryst. Growth Design.* 2010. V. 10. N 1. P. 109.
- [8] Lazenka V.V., Bente K., Kaden R., Ivanov V.A., Gremenok V.F. // *J. Adv. Microsc. Res.* 2011. V. 6. N 1. P. 1.
- [9] Zhu J., Peng H., Chan C.K., Jarausch K., Zhang X.F., Cui Y. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 1095.
- [10] Bierman M.J., Lau Y.K.A., Jin S. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. N 9. P. 2907.
- [11] Lau Y.K.A., Chernak D.J., Bierman M.J., Jin S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 16461.
- [12] Jung H., Kuljic R., Stroschio M.A., Dutta M. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 153 106.
- [13] Zogg H., Arnold M., Felder F., Rahim M., Ebnetter C., Zasavitskiy I., Quack N., Blunier S., Dual J. // *J. Electron. Mater.* 2008. V. 37. P. 1497.
- [14] Дмитриев А.В., Звягин И.П. // *УФН.* 2010. Т. 180. № 8. С. 821.

- [15] *Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Zogg H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 165 205.
- [16] *Zimin S.P., Amirov I.I., Gorlachev E.S.* // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 055 018.
- [17] *Пляцко С.В.* // ФТП. 1998. Т. 32. № 3. С. 299.
- [18] *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.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 455 411.