

Особенности травления в плазме спиралевидных структур PbTe на подложках BaF₂(111)

© С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, С.В. Кутровская*

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

* Владимирский государственный университет,
Владимир, Россия

E-mail: zimin@uniyar.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2008 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности пленок теллурида свинца с образованиями спиралевидной формы на подложках фторида бария ориентации (111) в исходном состоянии и после обработки в аргоновой плазме. Показано, что присутствие крупных спиралевидных ступенчатых структур в области выходов пронизывающих дислокаций приводит к специфическим явлениям при распылении. Определены основные особенности модификации рельефа поверхности и взаимосвязь формирующихся одиночных и сгруппированных микровыступов с исходным рельефом и дислокациями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 2.1.1/466).

PACS: 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.65.Cf, 52.77.Bn

1. Введение

Одним из наиболее интересных и наименее изученных механизмов роста кристаллов и эпитаксиальных пленок является механизм спирального роста. Он связан с формированием спиралевидных ступенчатых структур вокруг точки выхода на поверхность пронизывающей дислокации с винтовой компонентой. Рост кристаллов при этом происходит путем присоединения новых атомов к моноатомным ступеням в направлениях, задаваемых нормальной к поверхности компонентой вектора Бюргера дислокации. Данный механизм дислокационного роста кристаллов был впервые предложен Франком [1], впоследствии на его основе для равновесного случая была разработана теория Бартона–Кабреры–Франка [2]. Динамика ступенчатого роста и конечное равновесное расстояние между соседними ступенями определяются соотношением между поверхностной диффузией, кинетикой присоединения и десорбции атомов на границе ступени, механическим напряжением линии ступени [3].

В настоящее время большое внимание уделяется функциональным материалам с перспективными свойствами, в частности материалам A^4B^6 . Производство оптоэлектронных устройств диапазона 3–30 μm и полупроводниковых ИК-лазеров [4,5] основано прежде всего на разработках в области эпитаксиального роста полупроводников A^4B^6 . Известно, что рост пленок халькогенидов свинца на фториде бария при некоторых режимах характеризуется возникновением спиралевидных структур определенной формы и геометрических размеров. Впервые такой рост для полупроводников A^4B^6 в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии

был описан Шпрингхольцем для PbTe/BaF₂(111) [6]. Впоследствии формирование спиралевидных структур наблюдалось в системе EuTe/PbTe [7], на поверхности эпитаксиальных пленок SnTe/BaF₂(111) [8], PbSe/BaF₂(111) [9,10]. Было установлено, что параметры спиралевидных структур во многом определяются толщиной пленки, при увеличении которой уменьшается плотность дислокаций, и скоростью роста пленки — при ее увеличении уменьшаются латеральные размеры ступеней в силу связи роста ступени со скоростями поверхностной диффузии адатомов.

При создании оптоэлектронных устройств ИК-диапазона часто приходится решать задачи формирования мезаструктур и заданного поверхностного рельефа с использованием универсальных методов сухого травления. Ранее нами были рассмотрены процессы распыления пленок PbTe и других халькогенидов свинца на подложках монокристаллического кремния при обработке в плазме [11–13]. Характерным для поверхности обработанных в плазме пленок являлось формирование развитого микрорельефа, характеризующегося присутствием ансамблей микро- и нановыступов. Местами локализации микровыступов служат области выхода пронизывающих дислокаций, а нановыступы формируются за счет селективного распыления треугольных террас. Очевидно, что процессы распыления спиралевидных структур должны иметь свои особенности, связанные с развитым начальным рельефом. Целью настоящей работы явилось исследование спиралевидных структур на пленках PbTe/BaF₂(111) и изучение их роли в процессах формирования микрорельефа поверхности в ходе плазменной обработки.

2. Эксперимент

Исследовались пленки *n*-PbTe толщиной 1.0–1.5 μm, выращенные методом „горячей стенки“ на подложках BaF₂(111). Процесс эпитаксии осуществлялся в условиях возникновения спиралевидных структур при температуре подложки 180–200 °C и скорости роста 0.2 μm/h. Ориентация выращенных пленок была (111), что подтверждается методом рентгеновской дифрактометрии.

Эксперименты по плазменной обработке структур PbTe/BaF₂(111) проводились в реакторе плотной плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления. Подробно конструкция реактора представлена в [13]. Плазменный разряд зажигался при подаче ВЧ-мощности с индуктора (800 W, частота 13.56 MHz). Плазмообразующим газом являлся аргон. Расход аргона составлял 5 sccm, рабочее давление — 0.07 Pa. На алюминиевый электрод-подложкодержатель подавалась независимая ВЧ-мощность от отдельного ВЧ-генератора (13.56 MHz). Энергия бомбардирующих ионов увеличивалась линейно с увеличением ВЧ-мощности на подложкодержателе в соответствии с ростом отрицательного потенциала самосмещения. Мощность ВЧ-смещения в ходе экспериментов составляла 400 W, что соответствовало средней энергии ионов, бомбардирующих подложку, равной 400 eV. Длительность процесса составляла 30 s. Использование аргоновой индукционной плазмы позволяло практически полностью исключить процессы химического травления и обеспечить физическое распыление приповерхностной области пленок.

Исследование морфологии поверхности пленок до и после плазменной обработки проводилось методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NTEGRA AURA NT-MDT. Сканирование выполнялось в нормальных условиях на воздухе в полуконтактном режиме. Применялись поликремниевые кантилеверы HA_NC с номинальным радиусом кривизны острия 10 nm.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлено характерное АСМ-изображение поверхности эпитаксиальных пленок PbTe/BaF₂(111), содержащих спиралевидные структуры. Высота структур составляла 70–150 nm, латеральные размеры у основания — 4–10 μm. Форма структур была сложной; как правило, они состояли из широких ступеней-оснований высотой 50–60 nm и сегментов на их поверхности примерно той же высоты. В центральной области структур находилось одно или несколько углублений, являющихся ямками выхода пронизывающих дислокаций на поверхность. Из рис. 1, *b* видно, что глубина ямки в центре спиралевидной структуры превышает высоту последней, причем ямка продолжается в объеме эпитаксиального слоя. Наличие

пронизывающих дислокаций связано с тем, что для PbTe и BaF₂ имеет место несоответствие постоянных решеток, составляющее 4.2%, в силу которого происходит релаксация механических напряжений, вводящая

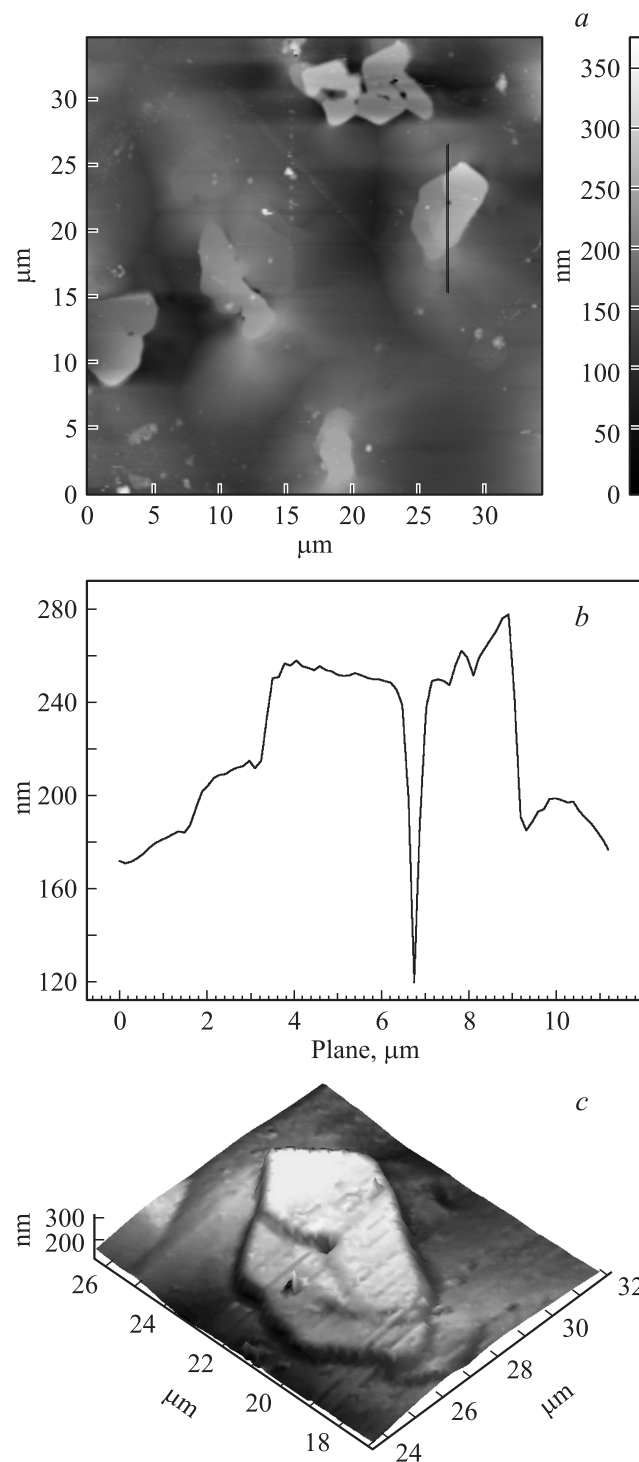


Рис. 1. *a*) АСМ-топография поверхности пленки PbTe на подложке BaF₂(111). *b*) Профилограмма характерной спиралевидной структуры с одиночной ямкой выхода дислокации в центре, сечение показано отрезком на части *a*. *c*) Трехмерное АСМ-изображение спиралевидной структуры, представленной на части *b*.

дислокации в объем пленки. Плотность дислокаций в исследуемых пленках составляла $(4-8) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, плотность спиралевидных структур оказалась в среднем $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Это означает, что на одну спиралевидную структуру может приходиться несколько дислокаций на краях структур, которые ограничивают рост ступеней и определяют сложную форму поверхностных образований. Видно, что края ступеней являются округлыми, но их форма обладает искривлениями. Такая конфигурация объясняется, с одной стороны, закреплением отдельных участков дислокациями, а с другой — отсутствием значительных флуктуаций роста отдельных участков структур, о чем свидетельствует отсутствие полигональных изломанных участков. На поверхности ступеней наряду с ямками выхода дислокаций присутствуют наноспирали роста (рис. 1, c), появление которых объясняется слабыми „побочными“ процессами роста в области выхода отдельных дислокаций.

Сравнение наблюдаемой морфологии с данными других авторов показывает, что особенностью пленок, исследуемых в настоящей работе, явилась значительная высота спиралевидных структур, достигающая 150 нм над поверхностью пленки. Как правило, для систем $A^4B^6/\text{BaF}_2(111)$ наблюдаются спирали с большим числом витков, а высота ступени равна величине нормальной компоненты вектора Бюргера (3.72 \AA для PbTe). Так, в [6] на пленках PbTe/BaF_2 толщиной $3 \mu\text{m}$ происходило формирование спиралей роста, состоящих более чем из десяти витков, с расстояниями между ними 200 нм, при этом высота структур составляла всего 5 нм. Для SnTe/BaF_2 отмечалось [8], что на краях ступеней присутствуют ямки выхода дислокаций, а в центре спиралей они не наблюдаются.

Эпитаксия по методу „горячей стенки“ является неравновесным процессом, поэтому в зависимости от соотношений параметров роста и свойств материала формируются сложные ступенчатые структуры. Это обусловлено в первую очередь процессом поверхностной диффузии, играющим определяющую роль в эпитаксиальном росте. В первом приближении латеральный размер островка определяется расстояниями между дислокациями или скоплениями дислокаций, а ширина террас определяется диффузионной длиной адатомов на поверхности. Формирование спиральных структур с большими значениями высот сегментов и малым числом витков может быть обусловлено относительно низкими температурами и скоростями роста, когда процессы поверхностной диффузии минимальны и рост пленки происходит в большей степени при увеличении геометрических параметров имеющихся ступенчатых структур и объединении их сегментов практически без выравнивания поверхности. Этот результат коррелирует с наблюдаемыми нами данными для тонких пленок A^4B^6 на подложках $\text{Si}(111)$ с буферным слоем фторида кальция, когда выравнивания поверхности за счет диффузии не происходило до достижения определенного значения температуры роста. При увеличении температуры имела

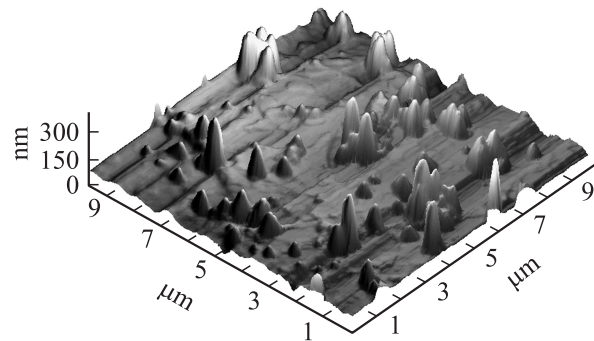


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение поверхности пленки $\text{PbTe}/\text{BaF}_2(111)$ после обработки в аргонной плазме.

место более активная поверхностная диффузия, задающая однородность эпитаксиального роста.

На рис. 2 показано типичное трехмерное АСМ-изображение пленки после плазменной обработки. На поверхности присутствуют выступы субмикронных размеров (микровыступы) со значительным разбросом по высоте. Максимальная высота выступов составила 280–300 нм, что соответствовало толщине распыленного слоя. Статистический анализ показал, что средняя высота равняется 200 нм. Латеральные размеры выступов у основания составляли 400–800 нм со средним значением 740 нм. Средняя плотность выступов, определенная на разных участках поверхности, равнялась $7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, что соответствует плотности дислокаций в исходной пленке. Это свидетельствует о формировании выступов на местах выхода дислокаций, как это имеет место в пленках $A^4B^6/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [11–13]. Значительный разброс микровыступов по высоте объясняется тем, что они формировались на местах выхода дислокаций, расположенных на сегментах спиральных структур различной высоты. При этом максимальной высотой обладают микровыступы, образующиеся на центральных дислокациях данных структур, а минимальной — микровыступы, которые формировались на ровной поверхности пленки между ними. Для пленок на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, характеризующихся ровной исходной поверхностью, разброс микровыступов по высоте был минимальным [11]. Отметим, что более широкий интервал латеральных размеров микровыступов для случая $\text{PbTe}/\text{BaF}_2(111)$ может быть обусловлен различными углами наклона пронизывающих дислокаций из-за меньших толщин пленок по сравнению с [11].

Другой важной особенностью поверхности, наблюдаемой после травления, является формирование скоплений сгруппированных выступов с общими латеральными размерами до 1.3–1.6 μm . Плотность таких комплексов соответствует плотности спиралевидных структур на исходной поверхности пленки ($6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$). Данное явление объясняется формированием групп близких по своим параметрам микровыступов, образующихся в ходе

травления на центральных дислокациях спиралевидных структур.

Как было установлено нами ранее [13], в применяемых режимах плазменной обработки имеет место микромаскирование областей выхода пронизывающих дислокаций на поверхности пленки, что и приводит к формированию микровыступов. Методами вторично-ионной масс-спектрометрии было зафиксировано высокое содержание F и Al на поверхности модифицированных пленок, что 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. Не исключен и эффект накопления распыленных с алюминиевого электрода-подложкодержателя заряженных наночастиц Al в области дислокаций. Фтор может поступать в газовую фазу при распылении как подложек BaF₂, так и загрязненных полимерными соединениями стенок плазменного реактора.

Характерной особенностью пленок PbTe/BaF₂ после плазменного травления было отсутствие системы нановыступов с плотностью $(2-8) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, которые были типичны для систем на кремнии [11,13]. Поверхность между микровыступами была относительно ровной, с шероховатостью 10–15 nm. Данная особенность морфологии обусловлена отсутствием нанотеррас на исходной поверхности пленок между спиральными структурами (рис. 1, а), что имеет место за счет близких коэффициентов линейного расширения теллурида свинца и фторида бария.

4. Заключение

Изучение процессов травления в аргоновой плазме спиралевидных структур, возникающих на поверхности эпитаксиальных пленок PbTe/BaF₂(111), показало, что, так же как и для пленок теллурида свинца на подложках CaF₂/Si(111), в ходе плазменной обработки на поверхности пленок имеет место формирование выступов субмикронных размеров, обусловленное эффектом микромаскирования областей выхода дислокаций. Однако для исследуемых структур отмечаются специфические особенности, связанные с образованием комплексов микровыступов на местах локализации спиралевидных структур, разбросом микровыступов по высоте, отсутствием фона нановыступов. Полученные результаты должны учитываться при формировании оптоэлектронных устройств со слоями халькогенидов свинца на подложках фторида бария с применением операций плазменной обработки.

Авторы выражают благодарность И.И. Амирову (Ярославский филиал Физико-технологического института РАН) за проведение плазменной обработки и H. Zogg (ETH, Zurich) за полезные консультации.

Список литературы

- [1] F.C. Frank. Acta Cryst. **4**, 497 (1951).
- [2] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. Phil. Trans. R. Soc. (London) A **243**, 299 (1951).
- [3] A.Karma, M. Plapp. Phys. Rev. Lett. **81**, 4444 (1998).
- [4] M. Böberl, W. Heiss, T. Schwarzl, K. Wiesauer, G. Springholz. Appl. Phys. Lett. **82**, 4065 (2003).
- [5] M. Arnold, D. Zimin, H. Zogg. Appl. Phys. Lett. **87**, 141 103 (2005).
- [6] G. Springholz, A.Y. Ueta, N. Frank, G. Bauer. Appl. Phys. Lett. **69**, 2822 (1996).
- [7] G. Springholz. Appl. Phys. Lett. **75**, 3099 (1999).
- [8] U.A. Mengui, E. Abramof, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta. Brazilian J. Phys. **36**, 324 (2006).
- [9] H.F. Wu, H.J. Zhang, Y.H. Lu, T.N. Xu, J.X. Si, H.Y. Li, S.N. Bao, H.Z. Wu, P. He. J. Cryst. Growth **294**, 179 (2006).
- [10] T.N. Xu, H.Z. Wu, J.X. Si, C.F. Cao. Appl. Surf. Sci. **253**, 5457 (2007).
- [11] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, M.N. Gerke, H. Zogg, D. Zimin. Semicond. Sci. Technol. **22**, 929 (2007).
- [12] S.P. Zimin, E.A. Bogoyavlenskaya, E.S. Gorlachev, V.V. Naumov, D. Zimin, H. Zogg, M. Arnold. Semicond. Sci. Technol. **22**, 1317 (2007).
- [13] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, И.И. Амиров, М.Н. Герке. Микроэлектроника **37**, 200 (2008).