

Изменение проводимости тонких пленок селенида свинца после плазменного травления

© С.П. Зимин*, И.И. Амиров⁺, В.В. Наумов⁺

* Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150003 Ярославль, Россия

⁺ Ярославский филиал Физико-технологического института Российской академии наук,
150007 Ярославль, Россия

E-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

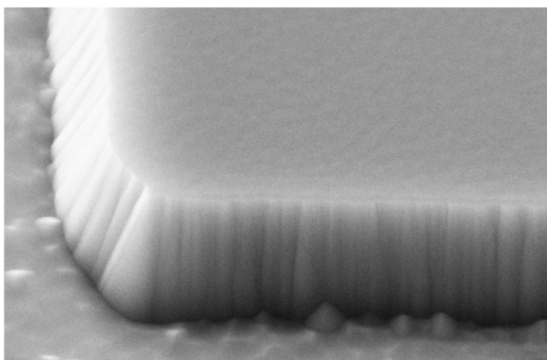
(Получена 2 февраля 2016 г. Принята к печати 9 февраля 2016 г.)

Проведено изучение электропроводности тонких эпитаксиальных пленок *n*-PbSe и *p*-PbSe после процесса сухого травления в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления при энергии бомбардирующих ионов 200 эВ. Показано, что наблюдаемые изменения хорошо объясняются в рамках классической модели возникновения радиационных дефектов донорного типа, а процессы пострадиационного отжига в вакууме приводят к устранению таких дефектов. В рамках теории Фукса–Зондгеймера определены величины длины свободного пробега носителей заряда в пленках *p*-PbSe, которые при комнатной температуре составили 16 и 32 нм для параметра зеркальности 0 и 0.5 соответственно.

1. Введение

Селенид свинца (PbSe) на протяжении многих десятилетий является традиционным материалом для применения в термоэлектрических приборах, детекторах и излучателях инфракрасного диапазона [1]. В последнее время интерес к селениду свинца резко возрос в связи с новыми возможностями, которые появляются при переходе к наноструктурированному состоянию материала. Большая величина боровского радиуса экситона ($\lambda_B = 46$ нм), уникальный эффект множественной генерации экситонов, управляемое изменение ширины запрещенной зоны при вариации размеров наноструктур значительно расширяют перспективы применения PbSe в различных областях техники, медицины, биологии [2]. Это относится к созданию фотовольтаических приборов солнечной энергетики третьего поколения [3], излучателей с длиной волны 1.55 мкм [4], люминесцирующих маркеров поврежденных клеток [5], нового поколения термоэлектрических систем [6] и т.д. Исследования последних лет показали, что методы сухой обработки

селенида свинца в плазме инертного газа при вариации технологических условий являются эффективными для наноструктурирования поверхности, нанесения наноструктур на различные подложки, формирования мезаструктур для приборных устройств [2,7,8]. На рис. 1 в качестве примера показано изображение части мезаструктуры, сформированной на поверхности пленки PbSe при плазменном распылении ионами аргона с энергией 180 эВ с использованием хромовой маски, полученной фотолитографическим методом. При этом возникает важный с практической точки зрения вопрос — изменяются ли электрофизические параметры подверженных влиянию плазмы открытых участков селенида свинца. Такой вопрос важен, учитывая, что электрофизика халькогенидов свинца PbX ($X = \text{Se}, \text{Te}, \text{S}$) во многом определяется системой точечных дефектов, чувствительных к радиационным воздействиям. Целью данной работы явилось исследование электропроводности тонких эпитаксиальных пленок *p*-PbSe, *n*-PbSe после их бомбардировки ионами аргона с энергией 200 эВ, что соответствует как условиям травления [8], так и базовым режимам, применяемым при формировании ансамблей наноструктур [7].



— 300 nm

Рис. 1. Типичный вид мезаструктуры, сформированной при травлении в аргоновой плазме эпитаксиальной пленки PbSe с начальной толщиной 3 мкм.

2. Образцы и эксперимент

Для исследований были использованы эпитаксиальные монокристаллические пленки селенида свинца, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(111) с буферным слоем CaF₂ (2 нм) автоторами [9]. Пленки *n*-PbSe, *p*-PbSe имели начальную толщину $d = 360, 240$ нм соответственно и характеризовались высоким структурным совершенством с кристаллографической ориентацией [111] вдоль оси роста. Поверхности эпитаксиальных структур были зеркально гладкими, в качестве примера типичное изображение на примере пленки *p*-PbSe показано на рис. 2, а. По данным

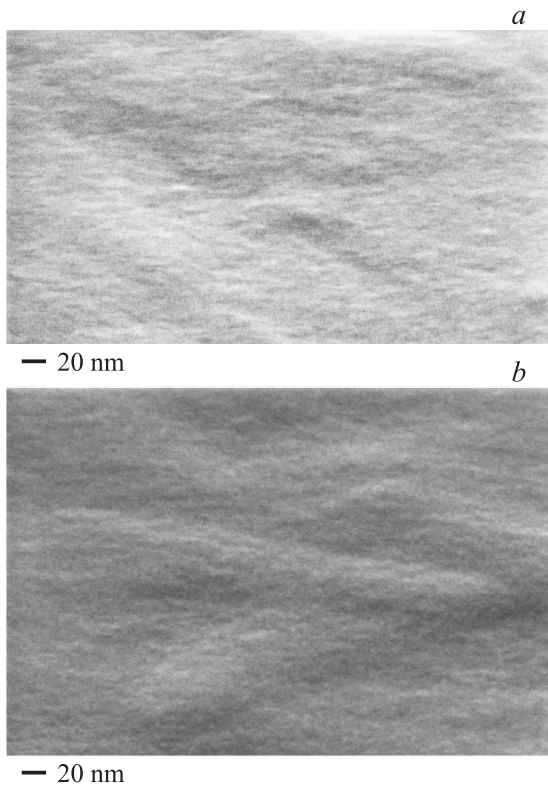


Рис. 2. Морфология поверхности эпитаксиальной пленки p -PbSe в исходном состоянии (*a*) и после плазменного травления в течение 5 с (*b*). Наклон поверхности при съемке 70° .

атомно-силовой микроскопии наибольшая высота профиля R_{\max} не превышала 15–17 нм. В работе были использованы пленки с минимальной концентрацией носителей заряда. Концентрация электронов в слоях n -PbSe при 78 К составляла $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация дырок в слоях p -PbSe — $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При условии минимальной концентрации носителей заряда и малой толщины чувствительность электрофизических параметров пленок к появлению дополнительных носителей должна быть максимальной. Подвижность носителей заряда в исследуемых слоях при 78 К составляла $(8\text{--}21) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что дополнительно подтверждает высокое структурное совершенство используемых пленок.

Плазменная обработка эпитаксиальных структур PbSe/CaF₂/Si(111) выполнялась в реакторе плотной плазмы высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления (ВЧИ-плазмы), подробно описанном в [10]. Откачка камеры осуществлялась турбомолекулярным насосом, предельный остаточный вакуум составлял $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Эксперименты проводили при следующих параметрах: ВЧ мощность индуктора 800 Вт, расход Ar 10 ст.см³/мин, рабочее давление 0.07 Па. С целью управления энергией бомбардирующих ионов на электрод с расположенным на нем образцом подавалась определенная ВЧ мощность. При этом на электроде устанавливался отрицательный потенциал самосмещения, который определял энергию бомбардиру-

ющих ионов [8]. При ВЧ мощности 300 Вт, подаваемой на электрод, потенциал самосмещения равнялся 190–210 В. Средняя энергия бомбардирующих ионов при этом составляла 200 эВ. Плотность ионного потока при таких параметрах разряда равнялась $7.5 \text{ мА}/\text{см}^2$ [8]. Использование аргоновой индукционной плазмы позволяло полностью исключить процессы химического травления и обеспечить физическое распыление приповерхностной области пленок.

Исходные структуры p -PbSe/CaF₂/Si(111) и n -PbSe/CaF₂/Si(111) нарезались на прямоугольники размером 10×6 мм, каждый из которых обрабатывался определенное время t в плазме. В результате при разных дозах облучения были получены наборы образцов с разными толщинами пленки селенида свинца. Характеристики образцов приведены в таблице. Поверхность образцов после плазменного травления оставалась ровной (рис. 2, *b*), наибольшая высота профиля R_{\max} по данным атомно-силовой микроскопии увеличилась до 20–30 нм. Измерения величины удельного сопротивления ρ пленок PbSe проводились четырехзондовым методом в латеральном направлении при поддержании постоянной температуры $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ и при отсутствии подсветки. Погрешность при определении удельного сопротивления не превышала 5%. Толщины пленок измерялись при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4 с точностью до 10 нм. Тип проводимости определялся классическим методом термозонда с разницей температур между зондами 25–30°C.

3. Экспериментальные результаты

Проведение операции травления в аргоновой плазме привело к изменению величины удельного сопротивления исследуемых слоев. Для n -PbSe тип проводимости после плазменной обработки остался прежним (см. таблицу), а величина удельного сопротивления уменьшилась. При увеличении дозы облучения изменение удельного сопротивления становилось больше. Данный факт объясняется тем, что радиационные воздействия любого вида на узкозонные халькогениды свинца приводят к появлению радиационных дефектов донорного типа [11], что обуславливает рост концентрации электронов и уменьшение удельного сопротивления в образцах n -типа проводимости. Чем дольше проводится ионная бомбардировка, тем больше появившихся электронов проводимости имеют возможность участвовать в явлениях переноса. При малых энергиях ионов аргона глубина радиационно поврежденной области меньше, чем толщина пленки. Поэтому экспериментальные результаты следует рассматривать в рамках двухслойной модели Петрица [12], где верхний слой связан с областью радиационных дефектов, а нижний слой по величине проводимости соответствует проводимости исходной пленки до плазменной обработки. Таким образом, наблюдаемый эффект понижения удельного сопротивления в n -PbSe объясняется образованием двухслойной структуры плен-

Параметры исследуемых пленок

Номер образца	После плазменного травления				После 3 лет хранения и вакуумного отжига		
	t, c	Доза, 10^{16} ион/см ²	d, nm	$\rho, 10^{-2}$ Ом·см	Тип проводимости	$\rho, 10^{-2}$ Ом·см	Тип проводимости
n -PbSe	0	0	360	3.37	n	2.89	n
n -PbSe-1	5	23.5	290	2.33	n	2.96	n
n -PbSe-2	10	47.0	220	2.15	n	2.64	n
n -PbSe-3	15	70.5	170	1.99	n	2.39	n
p -PbSe	0	0	240	1.41	p	0.80	p
p -PbSe-1	5	23.5	180	0.83	n	0.92	p
p -PbSe-2	8	37.6	130	0.73	n	1.05	p
p -PbSe-3	10	47.0	90	0.66	n	1.28	p

ки, где верхний слой обладает повышенной концентрацией электронов.

После плазменного травления пленок p -PbSe тип проводимости сменился на электронный. Это связано с тем, что пленки селенида свинца p -типа проводимости в области комнатных температур находятся в области смешанной проводимости. Появление в верхней части пленки радиационных дефектов донорного типа при облучении приводит к появлению дополнительных электронов, нарушается прежнее соотношение между концентрациями электронов и дырок. Поскольку подвижность электронов выше, чем дырок, то даже при равенстве концентраций носителей противоположного знака эффективный тип проводимости, определенный по методу термозонда, будет электронным. Таким образом, смену типа проводимости в наблюдаемом случае следует рассматривать в рамках двухслойной модели Петрица как изменение соотношения концентраций электронов и дырок в верхней части пленки в сторону электронов

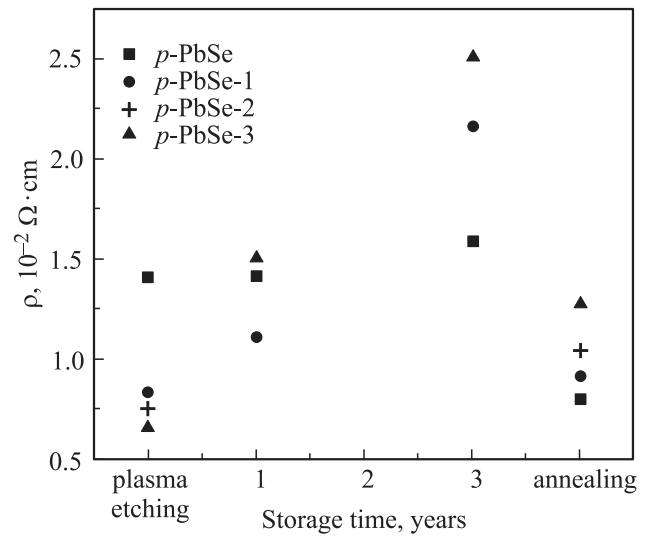


Рис. 4. Общая картина изменения во времени удельного сопротивления после плазменного травления, выдержки на воздухе и вакуумного отжига для пленок p -PbSe.

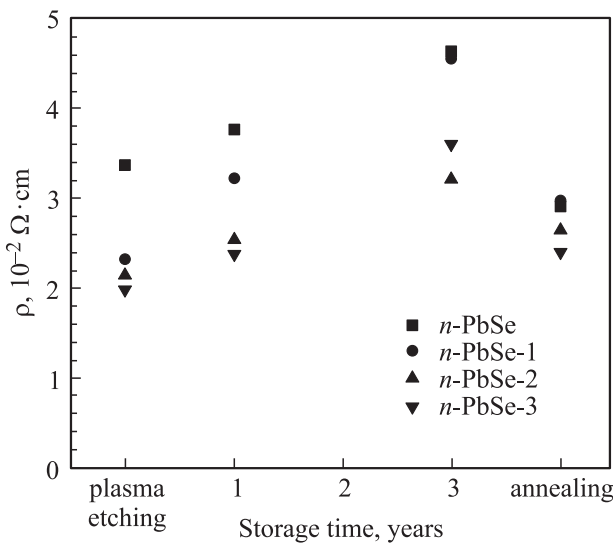


Рис. 3. Общая картина изменения во времени удельного сопротивления после плазменного травления, выдержки на воздухе и вакуумного отжига для пленок n -PbSe.

и формирование на поверхности слоя с эффективным n -типом проводимости. Уменьшение величины удельного сопротивления с ростом дозы облучения связано, как и в случае пленок n -PbSe, с ростом концентрации электронов в радиационно нарушенной части пленки.

Известно, что радиационные дефекты с течением времени способны „залечиваться“, поэтому с практической точки зрения важно было изучить процессы старения обработанных пленок при длительном хранении в естественных условиях в атмосфере воздуха. Эти результаты приведены на рис. 3 и 4. Для необработанных пленок n -PbSe (рис. 3) наблюдалось типичное [13] небольшое повышение удельного сопротивления за три года хранения (на 35%). В общем случае это связано с релаксационными процессами „залечивания“ дефектов в кристаллической решетке, с адсорбцией кислорода (акцепторный характер) на поверхность пленки с последующим формированием неоднородной по толщине пленки структуры, связанной с появлением на поверх-

ности слоя с дырочным типом проводимости [14]. Для образцов, подвергнутых плазменному травлению, наблюдалась аналогичная тенденция увеличения удельного сопротивления от времени хранения, причем для ряда образцов темпы изменения были более высокими, чем для необработанного образца, что позволяло наблюдать тенденцию приближения величины ρ к значению для необработанного образца. С физической точки зрения это объясняется дополнительным „залечиванием“ имеющихся радиационных повреждений. Для серии образцов p -PbSe общая картина является похожей на результаты для n -PbSe. После длительной выдержки в атмосфере воздуха эффективный тип проводимости обработанных пленок оставался электронным, их удельное сопротивление возрастало значительно активнее по сравнению с необработанным образцом. В результате этого через 3 года хранения удельное сопротивление обработанных в плазме пленок стало выше величины ρ для контрольного необработанного образца. Одна из причин этого явления состоит в реализации классического размерного эффекта — зависимости величины удельного сопротивления тонких пленок от толщины, что детально будет рассмотрено в следующем разделе.

4. Обсуждение результатов

Известно [2,15], что в пленках халькогенидов свинца за счет большой величины боровского радиуса экситона квантовые и классические размерные эффекты приходятся на близкие диапазоны толщин и часто реализуются совместно. Авторами [15] было показано, что квантовый размерный эффект осцилляции кинетических коэффициентов в пленках селенида свинца наглядно проявляется при толщинах < 80 нм. Для того, чтобы осцилляции удельного сопротивления не мешали анализу зависимости $\rho(d)$ в рамках классических размерных эффектов, мы не предпринимали попыток создания пленок толщиной < 80 нм. Для корректного описания зависимости $\rho(d)$ потребовалось решить еще одну задачу — полностью удалить наведенные радиационные дефекты и сделать все пленки максимально близкими по своей дефектной структуре и концентрации носителей. Для этого был проведен термический отжиг [16] всех образцов при температуре 200°C в вакууме в течение 1 ч. Результаты измерения электрических параметров пленок непосредственно после отжига показаны в таблице. Для пленок n -PbSe удельное сопротивление оказалось в узком интервале значений (2.70 ± 0.30) Ом · см, свидетельствуя, во-первых, о близких значениях концентрации электронов в пленках, а во-вторых, об отсутствии классического размерного эффекта $\rho(d)$ в интервале толщин 170–360 нм. Аналогичные результаты, подтверждающие отсутствие зависимости электропроводности тонких пленок n -PbSe от толщины при $d > 150$ –200 нм, описаны авторами [15].

Пленки p -PbSe (см. таблицу) после вакуумного отжига вернули себе дырочный тип проводимости, а зависимость $\rho(d)$ стала характеризоваться увеличением удельного сопротивления при уменьшении толщины пленки.

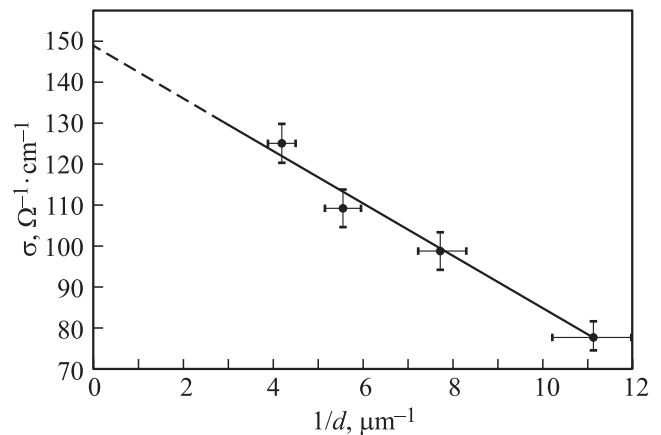


Рис. 5. Зависимость электрической проводимости от толщины пленок p -PbSe после вакуумного отжига.

Линейный характер зависимости (рис. 5) электрической проводимости σ от толщины в координатах $\sigma(d^{-1})$ свидетельствует о реализации теории Фукса–Зондгеймера для условия $d > \lambda$, где λ — длина свободного пробега носителей. В этом случае [17]

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{8} \lambda (1 - P) \frac{1}{d} \right],$$

где σ_0 — величина проводимости пленки для бесконечно больших толщин, а P — параметр зеркальности, учитывающий характер рассеяния носителей от поверхности. Классическая методика оценки величины λ заключается в графическом определении величины σ_0 в точке пересечения продолжения прямой линии с осью ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ ($\sigma = 150$ Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$) и последующем вычислении величины λ по тангенсу угла наклона экспериментальной зависимости $\sigma(d^{-1})$. Проведенные вычисления показывают, что при параметрах зеркальности $P = 0$ (все носители рассеиваются диффузно) и $P = 0.5$ (половина носителей рассеивается поверхностью зеркально, половина — диффузно) величина длины свободного пробега носителей при комнатной температуре равна 16 и 32 нм соответственно. Эти значения находятся в хорошем согласии с данными работы [18], где теоретически рассчитанные значения для селенида свинца составляли $\lambda = 16$ нм, и с данными работ [19,20], в которых теоретическое значение λ для халькогенидов свинца не превышало 40 нм. Если воспользоваться экспериментальными данными $\sigma(d)$ работы [15] и построить для пленок PbSe в диапазоне толщин 55–210 нм зависимость $\sigma(d^{-1})$, то в результате получается классическая прямая линия, соответствующая теории Фукса–Зондгеймера для условия $d > \lambda$. Рассчитанные величины длины свободного пробега в этом случае составляют 13 ($P = 0$) и 26 нм ($P = 0.5$), что практически совпадает с результатами наших исследований.

Описанные экспериментальные материалы говорят о ликвидации радиационных дефектов в пленках селенида свинца в результате проведения пострadiационного отжига. При этом появляется возможность по-

средством двухшаговой технологии (плазменная обработка + вакуумный отжиг) формировать на больших площадях подложек методом плазменного распыления пленочные структуры PbSe с различной толщиной и с близкими электрофизическими параметрами.

5. Заключение

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что технологическая операция травления эпитаксиальных пленок PbSe в плотной аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда при энергиях ионов 200 эВ сопровождается определенным изменением электрофизических параметров для обработанных поверхностей. Наблюдаемые для образцов с минимальными толщинами и с малыми концентрациями электронов (*n*-PbSe) и дырок (*p*-PbSe) изменения удельного сопротивления хорошо интерпретируются в рамках традиционной модели возникновения радиационных дефектов донорного типа. Важно отметить, что наблюдаемые изменения удельного сопротивления в результате плазменной обработки и длительного хранения до 3 лет невелики и не носят катастрофического характера. Следует ожидать, что в образцах селенида свинца с большими толщинами и с более высокими концентрациями электронов или дырок изменения величины удельного сопротивления будут менее выражены. Процессы пострадиационного отжига в вакууме при относительно низкой температуре 200°C в течение 1 ч приводят к устранению наведенных радиационных дефектов. При этом известно [2], что в результате вакуумного отжига при более высоких температурах (до 400°C) практически не изменяются морфологические характеристики созданных методами плазменной обработки ансамблей наноструктур PbX. Высокие скорости распыления халькогенидов свинца по сравнению с другими материалами [8] требуют малых времен обработки, что минимизирует изменение электрофизических параметров обрабатываемых поверхностей. Все это позволяет говорить о том, что плазменные технологии создания мезоструктур и наноструктурирования поверхности халькогенидов свинца могут успешно применяться для создания широкого класса приборных устройств.

РЭМ-исследования проведены в ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Авторы признательны Хансу Цогу (Hans Zogg, ETH, Zurich) за предоставленные образцы PbSe/CaF₂/Si(111).

Список литературы

- [1] *Lead Chalcogenides: Physics and Application*, ed. by D. Khokhlov (N.Y., Taylor & Francis, 2003).
- [2] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. *Наноструктурированные халькогениды свинца* (Ярославль, Изд-во ЯрГУ, 2011).
- [3] O.E. Semonin, J.M. Luther, M.C. Beard. *Materials Today*, **15** (11), 508 (2012).
- [4] L. Zhang, Y. Zhang, S.V. Kershaw, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Jiang, T. Zhang, W.W. Yu, P. Gu, Y. Wang, H. Zhang, A.L. Rogach. *Nanotechnology*, **25**, 105 704 (2014).
- [5] L. Etgar, E. Lifshitz, R. Tannenbaum. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6238 (2007).
- [6] J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.-Y. Chung, V. Dravid, M. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10 920 (2011).
- [7] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, И.И. Амиров, В.В. Наумов. *Письма ЖТФ*, **37** (19), 80 (2011).
- [8] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 55 018 (2011).
- [9] M. Rahim, A. Khair, M. Fill, F. Felder, H. Zogg. *Electron. Lett.*, **47**, 1037 (2011).
- [10] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, H. Zogg. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 165 205 (2009).
- [11] L. Palmetshofer. *Appl. Phys. A*, **34**, 139 (1984).
- [12] R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **110**, 1254 (1958).
- [13] R.F. Egerton, C. Juhasz. *Thin Solid Films*, **4**, 239 (1969).
- [14] G.F. McLane, J.N. Zemel. *Thin Solid Films*, **7**, 229 (1971).
- [15] Е.И. Рогачева, О.Н. Нашекина, С.И. Ольховская, М.С. Дресслхаус. *Термоэлектричество*, № 4, 27 (2012). [*J. Thermoelectricity*, № 4, 25 (2012)].
- [16] Р.Ф. Зайкина, С.П. Зимин, Ш.Ш. Сарсембинов, Л.В. Бочкарева. *ФТП*, **28**, 1916 (1994).
- [17] *Технология тонких пленок*, под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга (М., Советское радио, 1977) т. 2, с. 313. [Пер. с англ.: *Handbook of Thin Film Technology*, ed. by L.I. Maissel, R. Glang (N.Y., McGraw Hill, 1970) v. 2].
- [18] M.H. Brodsky, J.N. Zemel. *Phys. Rev.*, **155**, 780 (1967).
- [19] О.А. Александрова, Р.Ц. Бондоков, И.В. Саунин, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **32**, 1064 (1998).
- [20] О.А. Александрова, А.Т. Ахмеджанов, Р.Ц. Бондоков, В.А. Мошников, И.В. Саунин, Ю.М. Таиров, В.И. Штанов, Л.В. Яшина. *ФТП*, **34**, 1420 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Change of lead selenide thin films conductivity after plasma etching

S.P. Zimin*, I.I. Amirov⁺, V.V. Naumov⁺

* P.G. Demidov Yaroslavl State University, 150003 Yaroslavl, Russia
⁺ Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, 150007 Yaroslavl, Russia

Abstract The study of conductivity value of thin epitaxial *n*-PbSe and *p*-PbSe films after the process of dry etching in high-density low-pressure radio-frequency inductively coupled argon plasma at the energy of bombarding ions is 200 eV was carried out. It is shown that the observed changes can be well explained in the framework of the classical model of the occurrence of donor type radiation-induced defects and the processes of post-radiation annealing in vacuum leads to the elimination of such defects. In the framework of the Fuchs–Sondheimer theory the values of the mean free path of carriers in *p*-PbSe films were calculated. The mean free path at room temperature was determined as 16 and 32 nm for the specularly parameter 0 and 0.5, respectively.