

УДК 538.971

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ PbX ($X = S, Se, Te$) С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ

© 2024 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, И. И. Амиров^a, Л. А. Мазалецкий^{a, b}, Н. Н. Колесников^c,
А. В. Тимонина^c

^aЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150007 Россия

^bЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

^cИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: zimin@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Проведено исследование коэффициентов распыления для монокристаллов PbX ($X = S, Se, Te$) с ориентацией (100) и монокристаллических пленок $PbTe$ и $PbSe$ с ориентацией (111) при ионно-плазменной бомбардировке ионами аргона. Монокристаллы PbX были выращены методом вертикальной зонной плавки и ориентированы вдоль оси роста [100]. Монокристаллические пленки халькогенидов свинца толщиной 2–4 мкм с ориентацией (111) относительно нормали к подложке сформированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках. Обработку поверхности осуществляли в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления при средней энергии ионов 50, 100, 150 и 200 эВ. На основании сравнительного анализа коэффициентов распыления показано, что в случае ориентации (100) коэффициенты распыления теллурида свинца меньше по сравнению с сульфидом свинца и селенидом свинца. Установлено, что коэффициенты распыления $PbTe$ и $PbSe$ в случае ориентации (111) выше по сравнению с ориентацией (100).

Ключевые слова: халькогениды свинца, ионно-плазменная обработка, скорость распыления, коэффициент распыления, кристаллографическая ориентация.

DOI: 10.31857/S1028096024110052, EDN: RESSJS

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные соединения халькогенидов свинца PbX ($X = S, Se, Te$) занимают важное место в полупроводниковой электронике. Обладая при 300 К запрещенной зоной шириной 0.41 (PbS), 0.29 (PbSe) и 0.32 эВ (PbTe), материалы с середины прошлого века широко используются при изготовлении детекторов ИК-диапазона, газовых сенсоров, элементов фотовольтаики, термоэлектрических устройств [1–3]. Важным преимуществом соединений PbX является перспектива их использования в нанoeлектронных системах. Малые эффективные массы носителей заряда и высокая диэлектрическая проницаемость приводят к большим борновским радиусам экситона. Эти величины, рассчитанные для изотропного

случая, составляют 18 (PbS), 46 (PbSe) и 50 нм (PbTe), что позволяет реализовывать квантовые размерные эффекты в наночастицах достаточно больших размеров. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных применению наноструктурированных объектов PbX в приборах опто- и нанoeлектроники [4–6], в солнечных элементах [7–9], в термоэлектрических системах [10–12].

Для создания приборных структур на основе PbX и эффективного наноструктурирования поверхности пленок и кристаллов халькогенидов свинца хорошо зарекомендовали себя методы ионно-плазменной обработки [13–15]. Взаимодействие ионов плазмы инертных газов с поверхностью приводит к распылению

приповерхностного слоя PbX и позволяет при помощи сухого травления удалять часть пленки и создавать мезоструктуры заданной геометрии. В результате активных процессов переосаждения распыленных атомов на поверхность при определенных режимах обработки в условиях высоких температур и ультрафиолетового излучения плазмы возможно обеспечить формирование нано- и микроструктур различной архитектуры. Первые наблюдения процессов взаимодействия ионов инертных газов с кристаллами сульфида свинца были описаны в 1958 г. К. Томменом [16]. В последующие годы активное изучение было продолжено [17–23]. В рамках этих исследований были показаны высокие скорости распыления халькогенидов свинца, их зависимости от энергии ионов, кристаллографической ориентации, отклонения от стехиометрии, плотности ионного потока, рельефа поверхности. В настоящее время отсутствует общая картина процессов распыления халькогенидов свинца в ряду $PbS \rightarrow PbSe \rightarrow PbTe$ при варьируемой энергии ионов и заданной кристаллографической ориентации. Целью настоящей работы было экспериментальное исследование скоростей и коэффициентов распыления для монокристаллических образцов PbS , $PbSe$, $PbTe$ с ориентацией (100) и (111) в интервале энергии ионов аргона 50–200 эВ в условиях идентичности режимов распыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы PbS , $PbSe$, $PbTe$ были выращены методом вертикальной зонной плавки в среде аргона при давлении 1.0–1.8 МПа и скорости перемещения зоны 2–3 мм/ч. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял $30 \pm 5^\circ\text{C}$. Рентгенодифракционный анализ показал, что кристаллы ориентированы вдоль оси роста [100]. Химический состав определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Он практически стехиометрический, с небольшим (не более 1 ат. %) отклонением в сторону металла в PbS и $PbTe$ и в сторону халькогена в $PbSe$. Слитки раскалывали перпендикулярно оси роста на пластины одинаковой толщины, поверхность которых подвергали механической полировке с последующей химической очисткой [23]. Геометрические размеры образцов разных составов были одинаковыми, высокое структурное совершенство кристаллов подтверждали малые концентрации носителей заряда, не превышающие при комнатной температуре для всех материалов $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Монокристаллические пленки $PbSe$, $PbTe$ толщиной 2–4 мкм с ориентацией (111) были выра-

щены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках с подслоем CaF_2 (2 нм) авторами [24]. Электрофизические параметры пленок халькогенидов свинца при 300 К были близки к соответствующим показателям описанных выше монокристаллов.

Ионно-плазменное травление осуществляли в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Режим обработки: расход аргона 20 см³/мин (при нормальных условиях), рабочее давление в реакторе 0.14 Па, ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт. Мощность ВЧ-смещения на анодированном алюминиевом держателе подложки варьировали в диапазоне 60–250 Вт. Средняя энергия ионов Ar^+ (E_p), определяемая ВЧ-мощностью смещения, была в интервале 50–200 эВ. Плотность ионного тока $J = 5.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Направление ионов соответствовало нормали к поверхности образцов. Продолжительность ионно-плазменной обработки составляла 60 с, обработку образцов всех составов осуществляли одновременно. Для определения скорости распыления формировали ступень травления на границе материала и накладной маски. Скорость распыления вычисляли как отношение высоты ступени ко времени обработки. Морфологию поверхности и геометрические высоты ступеней контролировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss) в режиме регистрации вторичных электронов (детектор InLens).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плазменная обработка монокристаллических образцов PbS , $PbSe$, $PbTe$ в интервале энергии ионов аргона 50–200 эВ с применением накладных масок привела к формированию ступеней травления (рис. 1). Ступени имели четкий профиль, что позволяло определять их высоты с высокой точностью. Средние скорости распыления V , определенные в разных местах ступеней, для кристаллических образцов с ориентацией (100) и (111) при разной энергии ионов приведены в табл. 1. Дополнительные измерения, проведенные в интервале 20–40–60 с (доза до $3.17 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), не выявили изменений (в рамках ошибки эксперимента) скоростей травления исследуемых образцов PbX . Анализ скоростей распыления показывает, что для каждого материала имеет место рост V при увеличении энергии ионов. Данные близки к ранее полученным результатам [20, 23] с учетом поправок на разные значения энергии ионов и плотности ионного тока.

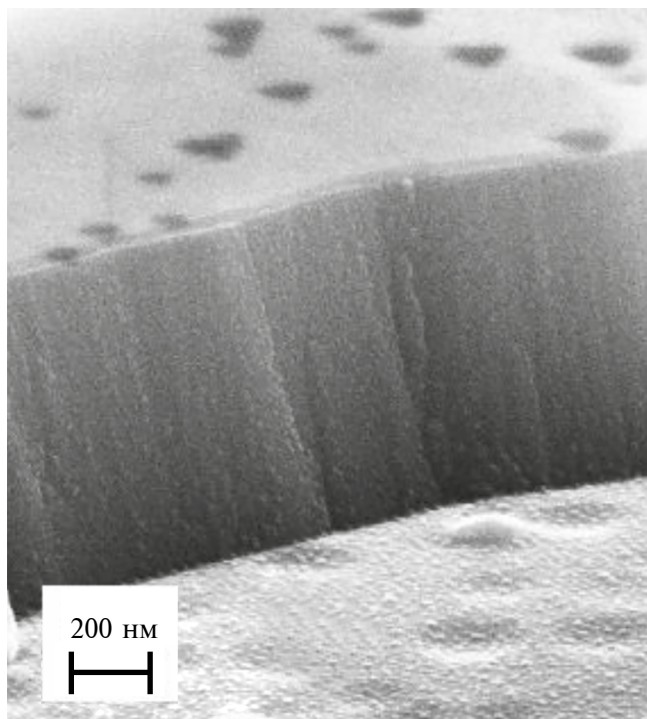


Рис. 1. РЭМ-изображение ступени травления на примере монокристаллической пленки PbSe (111). Угол наклона образца при съемке 70°.

Для определения коэффициента распыления Y примем во внимание (табл. 2), что в халькогенидах свинца энергия атомизации кристаллического состояния превышает энергию атомизации молекул, которая, в свою очередь, превышает энергию сублимации. В результате процессы десорбции материала с поверхности при различных видах воздействия (электронная бомбардировка, нагрев при испарении) происходят преимущественно в виде молекул PbX [27, 28]. В [20, 29] такой подход был предложен для описания процессов ионной бомбардировки бинарных халькогенидов свинца и тройных твердых растворов на их основе. В этом случае классическая формула для определения коэффициента распыления [30] может быть записана в виде:

$$Y = \frac{V \rho_{\text{PbX}} e N_A}{J M_{\text{PbX}}}, \quad (1)$$

где ρ_{PbX} — плотность материала мишени, N_A — число Авогадро, e — заряд электрона, M_{PbX} — молярная масса материала мишени. Результаты вычисления коэффициента распыления сведены в табл. 1, а графические зависимости $Y(E_i)$ для различных материалов и кристаллографических ориентаций показаны на рис. 2.

Таблица 1. Параметры процессов распыления монокристаллических образцов PbX с различной кристаллографической ориентацией при бомбардировке ионами аргона

PbX	$E_i = 50$ эВ		$E_i = 100$ эВ		$E_i = 150$ эВ		$E_i = 200$ эВ	
	V , нм/с	Y , мол./ион	V , нм/с	Y , мол./ион	V , нм/с	Y , мол./ион	V , нм/с	Y , мол./ион
PbS(100)	3.3	0.20 ± 0.02	6.5	0.38 ± 0.02	8.6	0.50 ± 0.02	9.3	0.55 ± 0.02
PbSe(100)	3.1	0.16 ± 0.02	6.3	0.33 ± 0.02	9.3	0.48 ± 0.02	10.0	0.52 ± 0.02
PbTe(100)	2.1	0.10 ± 0.02	5.8	0.26 ± 0.02	7.6	0.35 ± 0.02	9.2	0.41 ± 0.02
PbSe(111)	4.7	0.24 ± 0.02	10.8	0.59 ± 0.02	15.0	0.78 ± 0.02	17.4	0.90 ± 0.02
PbTe(111)	4.4	0.21 ± 0.02	11.0	0.49 ± 0.02	14.2	0.69 ± 0.02	17.6	0.79 ± 0.02

Таблица 2. Термодинамические параметры бинарных халькогенидов свинца

PbX	Энергия сублимации, ккал/моль [25]	Энергия атомизации для молекул, ккал/моль [26]	Энергия атомизации для кристаллических тел, ккал/моль [26]
PbS	56.3	80.5	136
PbSe	54.0	71.7	125
PbTe	53.6	58.3	111

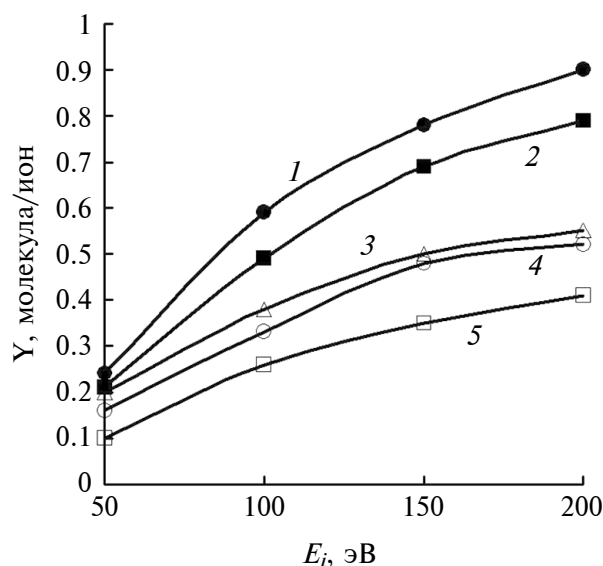


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распыления от энергии ионов аргона для монокристаллических образцов: PbSe(111) (1); PbTe(111) (2); PbS(100) (3); PbSe(100) (4); PbTe(100) (5).

Из рис. 2 следует, что кривые $Y(E_i)$ имеют классический вид сублинейной зависимости, характерный для участков с малой энергией ионов [17, 31]. Анализ полученных результатов для ориентации (100) свидетельствует о том, что для всех значений энергии ионов аргона коэффициенты распыления PbS и PbSe с учетом ошибки эксперимента соответствуют друг другу, а в случае PbTe коэффициенты Y для разных значений энергии ионов занижены на 20–100% по отношению к сульфиду и селениду свинца. Так, для энергии ионов 200 эВ соотношение между экспериментальными коэффициентами распыления можно записать в виде $Y_{\text{PbS}}:Y_{\text{PbSe}}:Y_{\text{PbTe}} = 1.34:1.26:1.00$. Общий вид зависимости $Y(E_i)$ одинаков для ориентаций (111) и (100). В интервале энергии ионов аргона 50–200 эВ соотношение коэффициентов распыления для селенида и теллурида свинца $Y_{\text{PbSe}}:Y_{\text{PbTe}}$ не превышало значений 1.20:1.00. Важно отметить, что коэффициенты распыления для

ориентации (111) более высокие по сравнению с ориентацией (100).

Рассмотрим с теоретической точки зрения соотношение коэффициентов Y при вариации состава PbS→PbSe→PbTe в случае модели распыления целых молекул при использовании обобщенных термодинамических параметров материалов. Для оценки применим формулу Зигмунда для малых энергий ионов при распылении аморфных и поликристаллических тел [32]:

$$Y \approx 0.3\alpha \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E_i}{U_0}, \quad (2)$$

где α — фактор, зависящий от отношения масс атомов (молекул) мишени и иона, U_0 — поверхностная энергия связи, которую часто принимают равной энергии сублимации, M_1 и M_2 — молярные массы молекул мишени и бомбардирующих ионов. Величины, использованные для расчетов, приведены в табл. 2 и 3. В табл. 3 параметры α_1 и α_2 взяты для случаев упругого и неупругого столкновений. Результаты расчетов показали, что независимо от характера столкновений в рамках рассматриваемой теоретической модели должны наблюдаться практически одинаковые коэффициенты распыления (табл. 3) для исследуемых материалов PbS, PbSe и PbTe.

Таким образом, теоретические значения коэффициентов распыления халькогенидов свинца в рамках модели распыления целых молекул практически равны: $Y_{\text{PbS}} \approx Y_{\text{PbSe}} \approx Y_{\text{PbTe}}$. Однако экспериментальные данные (табл. 1) соответствуют соотношению $Y_{\text{PbS}} \approx Y_{\text{PbSe}} > Y_{\text{PbTe}}$. Экспериментально наблюдаемая особенность поведения коэффициента распыления PbTe по сравнению с теоретическими оценками может быть объяснена следующим образом. Для сульфида и селенида свинца (табл. 2) условие превышения энергии атомизации молекул над энергией сублимации выполняется достаточно хорошо (отношение составляет 1.3–1.4 раза). Для теллурида свинца энергия атомизации молекул и энергия сублимации практически одинаковы. Это приводит к тому,

Таблица 3. Теоретические соотношения коэффициентов Y при бомбардировке PbX ионами аргона

PbX	$\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$	α_1 [32]	α_2 [33]	$Y_{\text{PbS}}:Y_{\text{PbSe}}:Y_{\text{PbTe}}$
PbS	0.123	0.95	0.53	для α_1 1.00 : 1.04 : 1.00
PbSe	0.108	1.12	0.59	
PbTe	0.095	1.25	0.71	для α_2 1.00 : 1.05 : 1.02

что при распылении PbTe наряду с молекулами теллурида свинца будут более активно вылетать атомы металла и халькогена. Согласно [34] такой процесс должен приводить к возрастанию энергии сублимации по сравнению со значениями в справочной литературе, а значит, к увеличению величины U_0 в (2) и к уменьшению коэффициента распыления PbTe по сравнению с сульфидом и селенидом свинца.

Из анализа табл. 1 вытекает еще одна важная закономерность. Коэффициенты распыления халькогенидов свинца в ориентации (111) оказались выше, чем в ориентации (100). Аналогичный результат наблюдался ранее в [35], где было показано, что для текстурированных пленочных структур теллурида свинца на различных проводящих подложках при бомбардировке ионами аргона с энергией ~200 эВ скорости распыления для ориентации (111) превышали (до 17%) показатели для ориентации (100).

Впервые результат $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$ был описан в [16], где при бомбардировке кристаллов сульфида свинца ионами He, Ne, Ar, Kr, Xe с энергией 8 кэВ была разница в скоростях распыления в 1.7 раза при переходе от ориентации (111) к ориентации (100). Автор [16] связал такое поведение с эффектом каналирования, который уменьшает вероятность распыления на поверхности за счет более глубокого проникновения ионов. Роль эффектов каналирования для монокристаллических образцов с разным типом кристаллической решетки и различной ориентацией подробно рассмотрена в обзоре [36], где показано, что при энергии ионов менее 500 эВ этот эффект становится незначительным, а коэффициент распыления преимущественно определяется поверхностной энергией связи. Поскольку для бинарных халькогенидов свинца отсутствует информация о значениях поверхностной энергии связи для различных ориентаций, в качестве одного из объяснений экспериментальной закономерности $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$ можно рассмотреть следующую гипотезу. Кристаллическая решетка PbX представляет собой простую кубическую решетку типа NaCl. В направлении [111] ее можно представить в виде чередующихся параллельных плоскостей двух видов, состоящих из атомов металла (одна плоскость) и атомов халькогена (другая плоскость). В [37, 38] показано, что расстояния между этими плоскостями в приповерхностном слое PbX(111) чередуются по принципу “большое—маленькое”, на основании чего авторы предложили модель описания приповерхностной области халькогенидов свинца в ориентации (111) при помощи бислоев Pb—X. Известно, что

в слоистых полупроводниках распыление характеризуется высокими скоростями [39] за счет меньшей энергии связи между слоями, что может объяснить наблюдаемую экспериментальную зависимость $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$. В процессе длительного распыления при удалении верхних слоев будет происходить реконструкция поверхности с параллельными процессами создания новых бислоев Pb—X и формирования поверхностного рельефа. В качестве дополнительных причин реализации соотношения $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$ можно отметить разный рельеф поверхности, возникающий при обработке поверхностей (111) и (100), и различные условия изменения химического состава поверхности.

В рамках исследований было установлено, что процессы микро- и наноструктурирования поверхности бинарных халькогенидов свинца индивидуально зависят от энергии бомбардирующих ионов аргона и от кристаллографической ориентации. На рис. 3 в качестве примера приведена типичная морфология поверхности кристаллов PbSe(100) после ионно-плазменной обработки с энергией 50–150 эВ, которая характеризуется наличием высоких конусообразных структур, расположенных на фоне ансамбля полусферических наноклапел с латеральными размерами 10–25 нм. Природа появления таких конусов связана с эффектом микромаскирования мест выхода дислокаций и подробно рассмотрена в [23]. При более высокой энергии ионов на поверхности кристаллов и конусов формируются наноструктуры в форме одинаково ориентированных прямоугольных параллелепипедов, что особенно ярко проявляется в кристаллах теллурида свинца (рис. 4). На рис. 5 показаны различия в морфологии поверхности

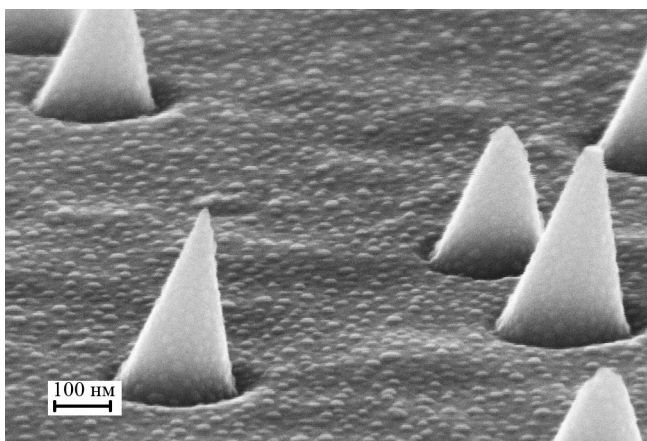


Рис. 3. Морфология поверхности кристаллов PbSe(100) после распыления ионами аргона с энергией 100 эВ в течение 60 с. Угол наклона образца при съемке 70°.

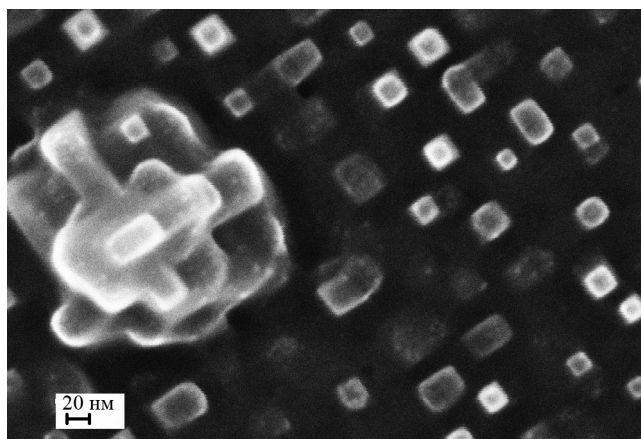


Рис. 4. Наноструктурирование поверхности кристаллов $\text{PbTe}(100)$ после распыления ионами аргона с энергией 200 эВ в течение 60 с. Угол наклона образца при съемке 0° .

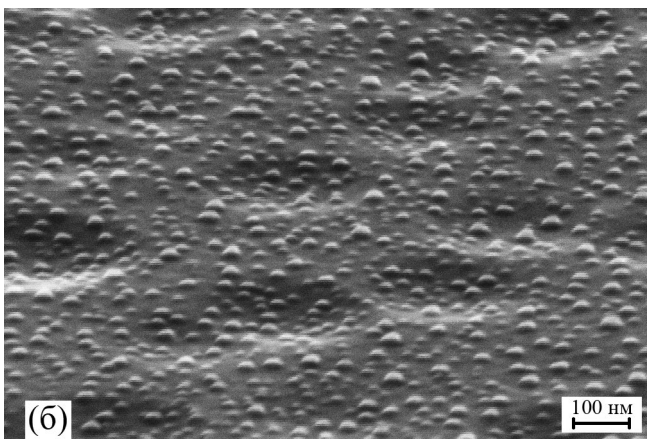
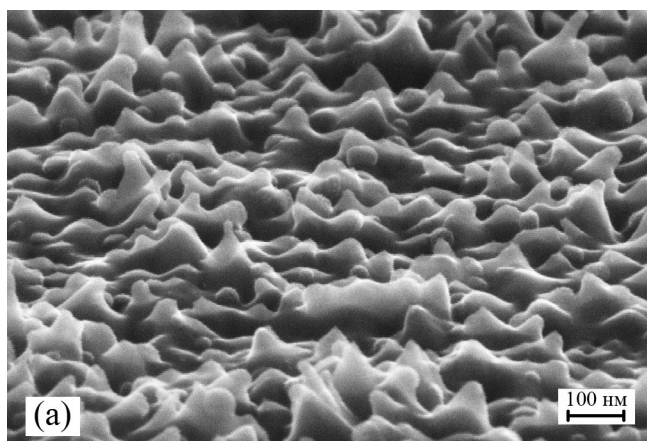


Рис. 5. РЭМ-изображение морфологии поверхности монокристаллических структур PbTe (а) и PbSe (б) с ориентацией (111) после обработки в аргоновой плазме ($E_i = 200$ эВ, $t = 60$ с).

$\text{PbTe}(111)$ и $\text{PbSe}(111)$ после обработки ионами с энергией 200 эВ в течение 60 с. Из сравнения изображений (рис. 5а, б) следует более активный

процесс наноструктурирования поверхности при плазменной обработке PbTe , что объясняется меньшими значениями поверхностной энергии для теллурида свинца [37, 38]. Сопоставление морфологии поверхности на рис. 4 и 5а показывает различный рельеф для $\text{PbTe}(100)$ и $\text{PbTe}(111)$, формирующийся в одинаковых условиях обработки. Анализ приведенных на рис. 3–5 изображений подтверждает возможность эффективного варьирования параметров nano- и микрорельефа поверхности монокристаллических структур PbX при ионно-плазменной обработке. Вопросы изменения морфологии поверхности бинарных халькогенидов свинца различных ориентаций будут детально рассмотрены в следующей публикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что в процессе плазменной обработки поверхности кристаллических образцов PbX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) возможно формирование рельефа в виде ступеней и канавок заданной геометрии (рис. 6). При энергии ионов аргона 50–200 эВ определены коэффициенты распыления халькогенидов свинца PbS , PbSe и PbTe для кристаллографической ориентации (100) и коэффициенты распыления теллурида и селенида свинца для ориентации (111). Важно отметить, что эти значения получены в условиях параллельно протекающих процессов переосаждения продуктов реакции и эффективного наноструктурирования поверхности. Установлено, что для теллурида свинца с ориентацией (100) коэффициенты Y меньше по сравнению с сульфидом и селенидом свинца. В ходе исследований изучено влияние кристаллографической ориентации на величину коэффициентов рас-

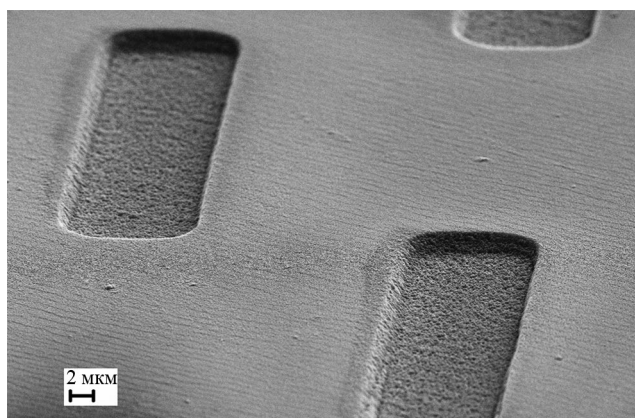


Рис. 6. Формирование ямок травления размерами 20×10 мкм на поверхности эпитаксиальных пленок теллурида свинца с ориентацией (111) методом ионно-плазменного распыления.

пыления, и для низких значений энергии ионов определено соотношение $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема FFNN-2022-0017) и государственного задания ИФТТ РАН. Авторы признательны Хансу Цогу (H. Zogg, ETH, Zurich) за предоставленные пленки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVB^VI . М.: Наука, 1975. 195 с.
3. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. СПб: Технолит, 2008. 240 с.
4. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: Изд-во ЯрГУ, 2011. 232 с.
5. Babaev A.A., Skurlov I.D., Timkina Y.A., Fedorov A.V. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. P. 1797. <https://doi.org/10.3390/nano13111797>
6. Zhao X., Ma H., Cai H., Wei Z., Bi Y., Tang X., Qin T. // *Materials*. 2023. V. 16. P. 5790. <https://doi.org/10.3390/ma16175790>
7. Ahmad W., He J., Liu Z., Xu K., Chen Z., Yang X., Li D., Xia Y., Zhang J., Chen C. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1900593. <https://doi.org/10.1002/adma.201900593>
8. Mao X., Yu J., Xu J., Zhou J., Luo C., Wang L., Niu H., Xu J., Zhou R. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 505. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05344A>
9. Singh J., Singh S., Srivastava V., Sadanand, Yadav R.K., Lohia P., Dwivedi D.K. // *Phys. Stat. Sol. A*. 2023. V. 220. P. 2300275. <https://doi.org/10.1002/pssa.202300275>
10. Shtern Yu., Sherchenkov A., Shtern M., Rogachev M., Pepelyaev D. // *Mater. Today: Commun.* 2023. V. 37. P. 107083. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107083>
11. Lavrentev M.G., Voronov M.V., Ivanov A.A., Panchenko V.P., Tabachkova N.Yu., Tapero M.K., Yarkov I.Yu. // *Modern Electron. Mater.* 2023. V. nine. P. 185. <https://doi.org/10.3897/j.moem.9.4.116423>
12. Su Ch.-H. // *Progress Cryst. Growth Charact. Mater.* 2019. V. 65. Iss. 2. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2019.04.001>
13. Tavakoli Dastjerdi H., Tavakoli R., Yadav P., Prochowicz D., Saliba M., Tavakoli M.M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 26047. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08466>
14. Yang G., Weng B. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2021. V. 124. P. 105596. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105596>
15. Zimin S., Gorlachev E., Amirov I. // *Encyclopedia of Plasma Technology* / Ed. Shohet J.L. New York: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2017.
16. Thommen K. // *Z. Physik*. 1958. V. 151. P. 144. <https://doi.org/10.1007/BF01344211>
17. Comas J., Burleigh Cooper C. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 2820. <https://doi.org/10.1063/1.1782130>
18. Wilson I.H. // *Surf. Interface Analysis*. 1993. V. 20. P. 637. <https://doi.org/10.1002/sia.740200805>
19. Schwarzl T., Heiß V., Kocher-Oberlehner G., Springholz G. // *Semicond. Sci. Technol.* 1999. V. 14. P. L11. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/14/2/003>
20. Zimin S.P., Amirov I.I., Gorlachev E.S. // *Semicond. Sci. Technol.* 2011. V. 26. P. 055018. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/5/055018>
21. Толпин К.А., Бачурин В.И., Юрасова В.Е. // *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011. № 11. С. 101.
22. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 88. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.037>
23. Zimin S.P., Kolesnikov N.N., Amirov I.I., Naumov V.V., Gorlachev E.S., Kim S., Kim N.-H. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 111. <https://doi.org/10.3390/cryst12010111>
24. Rahim M., Khair A., Felder F., Fill M., Chapuis D., Zogg H. // *Phys. Procedia*. 2010. V. 3. Iss. 2. P.1145. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.153>
25. Термические константы веществ. Т. 4. / Ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1971. 571 с.
26. Бацанов С.С. // *Журнал неорганической химии*. 2007. Т. 52. № 8. С. 1307.
27. Springholz G., Bauer G. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2007. V. 244. P. 2752. <https://doi.org/10.1002/pssb.200675616>
28. Боряняк Л.А., Величко А.А., Илюшин В.А., Остертак Д.И., Пейсахович Ю.Г., Филимонова Н.И. // *Микроэлектроника*. 2008. Т. 37. С. 169. (Borynyak L.A., Velichko A.A., Ilyushin V.A., Ostertak D.I., Peisakhovich Yu.G., Filimonova N.I. // *Russian Microelectronics*. 2008. T. 37. № 3. С. 146. 28. Borynyak L.A., Velichko A.A., Ilyushin V.A., Ostertak D.I., Peisakhovich Yu.G., Filimonova N.I. // *Russian Microelectronics*. 2008. T. 37. № 3. С. 146). <https://doi.org/10.1134/S1063739708030025>
29. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Zogg H., Abramof E., Rappl P.H.O. // *Semicond. Sci. Technol.* 2011. V. 26. Iss.10. P. 105003. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/10/105003>

30. Harper J.M.E. // Plasma Etching: An Introduction / Ed. Manos D.M., Flamm D.L. San Diego: Academic Press, 1989. 476 p.
31. Brault P., Thomann A.-L., Cavarroc M. // Eur. Phys. J. D. 2023. V. 77. P. 19.
<https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00592-x>
32. Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 383.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>
33. Winterbon K.B. Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions. Vol. 2. New York–London: Plenum Press, 1975. 341 p.
34. Nanda K.K. // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. Iss. 26. P. 126645.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126645>
35. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Дубов Г.А., Амиров И.И., Наумов В.В. // Тр. VIII междунар. науч. конф. “Радиационно-термические эффекты и процес-
сы в неорганических материалах”. Томск, 2012. С. 148.
36. Sputtering by Particle Bombardment I. Physical Sputtering of Single-Element Solids / Ed. Behrisch. Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 1981. 281 p.
37. Deringer V.L., Dronskowski R. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 24455.
<https://doi.org/10.1021/jp408699a>
38. Deringer V.L., Dronskowski R. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 8813.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02173>
39. Зимин С.П., Амиров И.И., Тиванов М.С., Колесников Н.Н., Королик О.В., Ляшенко Л.С., Жигулин Д.В., Мазалецкий Л.А., Васильев С.В., Савенко О.В. // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. Вып. 4. С. 692.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.04.55310.21>

Sputtering Yields for Single Crystal Samples of PbX (X = S, Se, Te) with Different Crystallographic Orientations

S. P. Zimin^{1,2,*}, I. I. Amirov¹, L. A. Mazaletskiy^{1,2}, N. N. Kolesnikov³, A. V. Timonina³

¹Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150007 Russia

²Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

³Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: zimin@uniyar.ac.ru

A study was carried out on sputtering yields for PbX (X = S, Se, Te) single crystals with (100) orientation and PbTe and PbSe single-crystal films with (111) orientation under ion-plasma bombardment with argon ions. The PbX single crystals were grown by the vertical zone melting method and oriented along the [100] growth axis. Single-crystal films of lead chalcogenides 2–4 μm thick with an orientation [111] relative to the normal to the substrate were formed by molecular beam epitaxy on silicon substrates. The surface treatment was carried out in a high-density argon plasma reactor of a high-frequency inductive discharge (13.56 MHz) of low pressure at an average ion energy of 50, 100, 150 and 200 eV. Based on the comparative analysis of sputtering rates, it was shown that for the (100) orientation, the sputtering yields for lead telluride were lower compared to lead sulfide and lead selenide. The sputtering yields for PbTe and PbSe for the (111) crystallographic orientation was found to be higher compared to (100) orientation.

Keywords: lead chalcogenides, ion plasma treatment, sputtering rate, sputtering yield, crystallographic orientation.