

Влияние имплантации ионов активных металлов на элементный и химический составы поверхности CdTe

© З.Э. Мухтаров,¹ З.А. Исаханов,¹ Б.Е. Умирзаков,¹ Т. Кодиров,¹ Е.С. Эргашев²

¹ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана, 100125 Ташкент, Узбекистан

² Ташкентский государственный технический университет, 100095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: isakhanov@aie.uz

(Поступило в Редакцию 20 марта 2015 г.)

Изучено влияние бомбардировки ионами Ar^+ и Ba^+ на состав и электронную структуру поверхности пленок CdTe. Определены оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения нанопленки типа $Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te$. Установлено, что значение E_g трехкомпонентной пленки при изменении ее толщины от 20 до 40 nm уменьшается от 1.9 до 1.7 eV.

Введение

Известно, что тонкие пленки полупроводников $A^{II}B^{VI}$ широко используется при получении многослойных гетероструктур, применяемых в различных оптических и электронных устройствах, в солнечных элементах и фоточувствительных приборах. Поэтому для получения и изучения свойств двух и трехкомпонентных пленок на основе $A^{II}B^{VI}$ (например, CdTe, CdS, Me–CdTe–CdS, $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$) посвящено большое число работ. Результаты экспериментальных работ показали, что совершенства и свойства пленок во многом зависят от метода синтеза, от их толщины и морфологии поверхности [1–6]. При изготовлении гетеропереходов на их границе формируется высокоомный слой вследствие взаимной диффузии атомов одного полупроводника в другой [7,8]. Однако до сих пор имеются разногласия относительно природы и состава этого слоя. Многие исследователи считают, что высокоомный слой представляет собой твердый раствор. Свойства промежуточного твердого раствора в основном зависят от подбора оптимальных режимов технологического процесса (температуры подложки и продолжительности процесса).

В ряде работ изучены влияния лазерного облучения на структуру и свойства пленок CdTe [9]. Установлено, что под действием лазерных импульсов наносекундной длительностью в приповерхностной области CdTe происходит разрыв связей Cd и Te, накопление механических напряжений, которые при достижении критической дозы облучения приводят к релаксации напряжению и образованию дислокационной сетки [7]. Ранее нами всесторонне изучено влияние низкоэнергетической ионной имплантации и последующего отжига на состав, структуру и свойства пленок Si, GaAs и CaF₂ [10–12].

В настоящей работе впервые проведены исследования влияния низкоэнергетической ($E_0 = 0.5–5$ keV) бомбардировки ионами Ar^+ и Ba^+ на состав и электронную структуру приповерхностного слоя CdTe.

Методика эксперимента

Пленки CdTe получены на поверхности монокристаллов Mo(111) методом конденсации из паровой фазы [3,8]. Ионная бомбардировка осуществлялись перпендикулярно к поверхности мишени при вакууме не хуже 10^{-6} Pa. Исследования проводились с использованием комплекса методов: электронная оже-спектроскопия (ЭОС), фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Оже-спектры снимались с помощью электростатического анализатора типа Юза–Рожанского с разрешающей способностью 0.2% и малоугловым ($\alpha = 0.5^\circ$) детектированием рассеянных ионов и электронов. Профили распределения атомов по глубине определялись методом ЭОС в сочетании с послойным травлением ионами аргона с $E_0 = 2$ keV под углом $5–10^\circ$ относительно поверхности образца.

Результаты и их обсуждение

Перед исследованием пленки CdTe обезгаживались прогревом до $T \approx 1100$ K в течение 3–4 h при вакууме не хуже 10^{-7} Pa. На рис. 1 приведены оже-спектры поверхности хорошо очищенной поликристаллической пленки CdTe до и после бомбардировки ионами аргона с $E_0 = 1$ keV при дозе $D = 6 \cdot 10^{16}$ ion \cdot cm⁻² (доза насыщения). Видно, что на оже-спектре чистого CdTe наряду с интенсивными пиками Cd и Te обнаруживаются малоинтенсивные пики примесных атомов. При этом поверхностная концентрация атомов углерода составляет ~ 2 ат.%, кислорода ~ 1 ат.%, а общая концентрация других примесных атомов не превышает 0.5 ат.%. После ионной бомбардировки с высокой дозой ($D = 6 \cdot 10^{16}$ ion \cdot cm⁻²) практически все оже-пики примесных атомов исчезают, интенсивность оже-пика Te резко уменьшается, а Cd увеличивается. При этом их концентрации на поверхности составляли ~ 25 и 75 ат.% соответственно, и поверхность CdTe

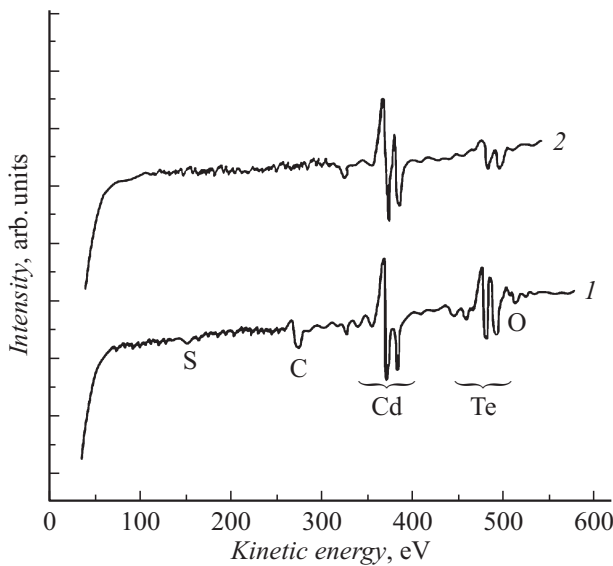


Рис. 1. Оже-спектры: 1 — хорошо очищенной поверхности CdTe, 2 — полученный после бомбардировки CdTe ионами Ar^+ с $E_0 = 1 \text{ keV}$ при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$.

полностью разупорядочивается. Влияние дозы ионов Ar^+ ($E_0 = 1 \text{ keV}$) на поверхностные концентрации атомов Cd и Te приведены на рис. 2. Видно, что при увеличении дозы ионов от 10^{14} до $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ поверхностная концентрация атомов Te проходит через максимум (следовательно, $C_{Cd}(D)$ проходит через минимум) при $D \approx 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$. Начиная с $D \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ значение C_{Te} стабилизируется на уровне 20–25 ат.%. Исследования профилей распределения атомов Cd и Te по глубине показали, что при $D \approx 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ происходит некоторое увеличение (на 5–6 ат.%) концентрации атомов Cd на глубине 15–20 нм. По-видимому, на начальном этапе бомбардировки ($D \leq 2 \cdot 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$) разложение CdTe сопровождается преимущественной диффузией Te к поверхности (или диффузией Cd в глубь мишени). Дальнейшее увеличение дозы приводит к интенсивной десорбции Te с поверхности.

В случае имплантации ионов активных металлов (например, Ba^+) в CdTe наряду с разложением CdTe происходит внедрение этих ионов в приповерхностную область. Следовательно, в зависимости от дозы ионов состав и структура приповерхностной области полупроводника существенно изменялись. При энергии ионов $E_0 = 1 \text{ keV}$ в интервале $D \approx 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ с ростом дозы ионов наблюдалось обогащение поверхности атомами Te и частичное образование соединения типа BaTe. В интервале $D \approx 5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ происходит уменьшение концентрации Te и увеличение концентрации Ba и Cd. При $D \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ с ростом дозы ионов Ba^+ поверхностные концентрации Ba, Cd и Te практический не изменялись. При этом концентрация атомов Te на поверхности составила 25–30 ат.%,

а общая концентрация атомов Ba и Cd — 70–75 ат.%, и из них примерно 25–30 ат.% образуют соединения типа Cd–Ba и Cd–Ba–Te. На рис. 3 приведены спектры фотоэлектронов, полученных при $h\nu = 10.8 \text{ eV}$ для CdTe(110), имплантированного ионами бария с энергией $E_0 = 1 \text{ keV}$ разными дозами. На спектре чистого CdTe обнаружены пики, обусловленные наличием поверхностных состояний (SS), возбуждением $5s$ -электронов Cd (E_1), а также $5p$ (E_2)- и $5s$ (E_3)-электронов Te. Имплантации ионов Ba^+ в зависимости от дозы ионов приводит к смещению начала спектра в сторону больших энергий, изменению формы и положения пиков подложки, и появлению новых пиков. Некоторое изменение спектра при малых дозах может быть связано с частичным разупорядочением приповерхностного слоя. При дозе

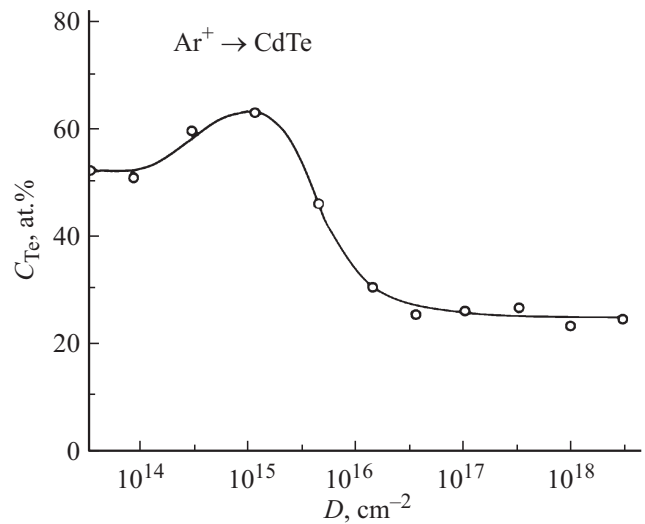


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации атомов Te от дозы ионов Ar^+ . $E_0 = 1 \text{ keV}$.

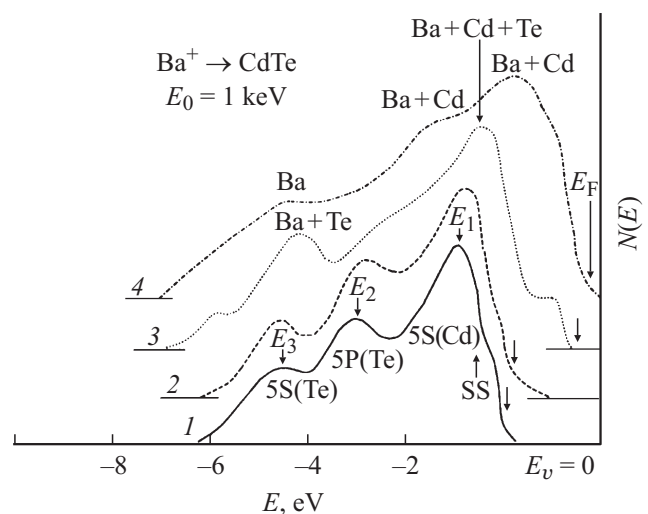


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры CdTe, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1 \text{ keV}$ разными дозами $D, \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1 — 0, 2 — $2 \cdot 10^{14}$, 3 — 10^{15} , 4 — $6 \cdot 10^{16}$; $h\nu = 10.8 \text{ eV}$.

Параметры энергетических зон исследуемых пленок

Параметры зон, eV	Пленка CdTe	Ba ⁺ → CdTe, E ₀ = 1 keV, D = 6 · 10 ¹⁶ ion · cm ⁻²	
		Cd _{0.5} Ba _{0.5} Te	Cd _{0.5} Ba _{0.5} Te
E _v	5.65	2.4	5.4
E _F	4.30	2.4	—
E _g	1.45	0	1.7
χ	4.20	2.4	3.7

Примечание. E_v — потолок валентной зоны, E_F — уровень Ферми, E_g — ширина запрещенной зоны, χ — сродства к электрону.

облучения $D = 10^{15}$ ion · cm⁻² появляются новые пики при энергиях $E_{св} \approx -4$ eV и $+1.7$ eV. Пик с $E_{св} \approx -4$ eV обусловлен образованием соединения типа Ba + Te, так как при этой дозе поверхность обогащается атомами Te. Пик с $E_{св} \approx +1.7$ eV, по-видимому, связан с формированием узкой зоны электронных состояний вблизи дна зоны проводимости CdTe вследствие возникновения различных дефектов. Смещение положения основного пика (E₃) может быть обусловлено образованием соединения типа Ba + Cd + Te. Как уже показано выше, при $D \geq 5 \cdot 10^{15}$ ion · cm⁻² разложение CdTe сопровождается интенсивным испарением атомов Te и обогащением приповерхностных слоев атомами металлов. При дозе насыщения $(4-6) \cdot 10^{16}$ ion · cm⁻² в спектре в основном содержатся пики, характерные для Ba и Ba + Cd, т.е. происходит „металлизация“ поверхности, а значение E_g приближается к нулю (см. таблицу). При этом начало спектра CdTe смещается в сторону больших энергий на 1.5–1.8 eV, в нем практически исчезают все особенности, относящиеся к подложке и появляются новые особенности. Эти изменения в основном могут быть связаны с аморфизацией поверхностных слоев и образованием интерметаллических соединений типа Ba + Cd, наличием избыточных атомов Ba.

Постимплантационный отжиг этого образца при $T = 1000$ K в течение 30 min. приводил к образованию трехкомпонентного соединения с примерным составом Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te. На рис. 4 приведен профиль распределения атомов Ba по глубине системы Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe. Видно, что до глубины $d \approx 40$ Å концентрация Ba практически не изменяется, затем с ростом дозы она монотонно уменьшается и при $d \approx 80-100$ Å приближается к нулю.

На рис. 5 приведены фотоэлектронные спектры, для чистой пленки CdTe и для нанопленки Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe, сформированная после прогрева CdTe, имплантированного ионами Ba⁺ с E₀ = 1 keV. Видно, что на спектре нанопленки Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te обнаруживаются четыре максимума, т.е. плотность состояния валентных электронов трехкомпонентных нанопленок резко отличается от плотности состояния электронов матрицы — CdTe. На основе анализа спектров УФЭС определены параметры энергетических зон исследуемых пленок (см. таблицу). Из таблицы

видно, что после ионной имплантации значение E_g резко уменьшается, что объясняется разупорядочением приповерхностного слоя, образованием различных дефектных уровней с большой плотностью в запрещенной зоне, обогащением поверхности атомами Ba и Cd. Здесь ширина запрещенной зоны определена условно, так как она очень близка к нулю. После прогрева этой системы формируется пленка Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te с толщиной $d \approx 40$ nm. Для этой пленки значение E_g ≈ 1.7 eV. При увеличении толщины пленки до 80–100 nm значение E_g заметно не изменяется. Уменьшая энергию ионов Ba⁺ до 0.5 keV, нами получена пленка Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te с толщиной $d \approx 20$ Å. При этом значения E_g увеличивается до 1.9 eV. Можно полагать, что в случае нанопленок Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te, квантово-размерные эффекты начинают проявляться с $d = 2.0-3.0$ nm. Исследование в этом направлении продолжается.

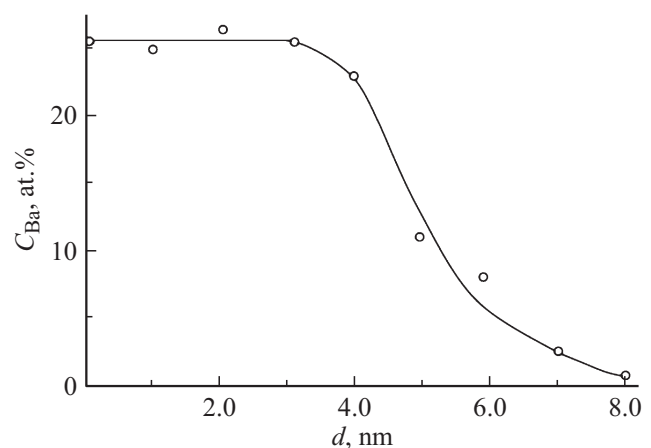


Рис. 4. Профиль распределения атомов Ba по глубине для системы Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe.

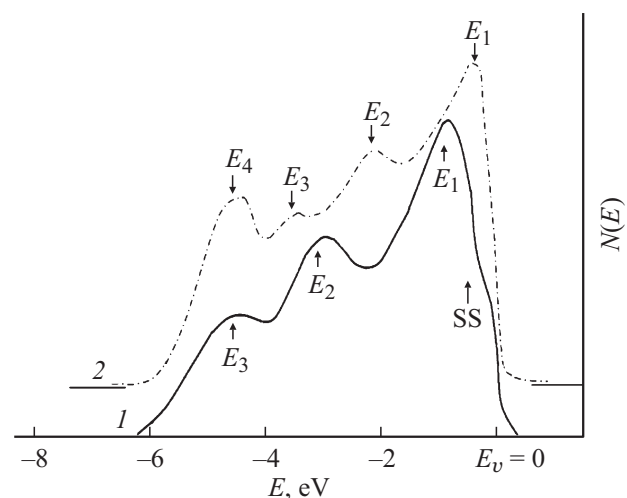


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры: 1 — пленки CdTe, 2 — нанопленки Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe.

Заключение

1. Показано, что при бомбардировке пленок CdTe ионами Ag^+ с $E_0 = 1 \text{ keV}$ при $D \leq 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ поверхность обогащается атомами Te, а в интервале доз $D = 10^{15} - 5 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ — атомами Cd. При $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ поверхностная концентрация атомов Cd и Te составляла ~ 75 и $25 \text{ ат.}\%$ соответственно. Дальнейший рост дозы ионов не приводит к изменению состава поверхности.

2. При имплантации ионов Ba^+ с дозой $D \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ поверхность CdTe обогащается атомами Ba и Te, а при $D > 5 \cdot 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ — атомами Ba и Cd. Постимплантационный отжиг CdTe, имплантированный ионами Ba^+ с дозой насыщения ($D = 6 \cdot 10^{16} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$), приводит к формированию нанопитаксиальной пленки типа $\text{Cd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Te}$.

3. Показано, что плотность состояния валентных электронов и ширина запрещенной зоны нанопленки $\text{Cd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Te}$ зависят от толщины пленки. В частности, E_g этой пленки при толщине $d \approx 20 \text{ \AA}$ составляла $\sim 1.9 \text{ eV}$, а при $d \geq 35 - 40 \text{ \AA}$ — 1.7 eV .

Настоящая работа выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан (ИИПиЛТ АН РУз) по фундаментальному проекту Ф2-ФА-Ф161.

Список литературы

- [1] Lee C.H., Park S.W., Jaesun Lee, Moon Y.M. et al. // J. Electron. Mater. 1998. Vol. 27. N 6. P. 668.
- [2] Васильев В.В., Захарьяш Т.И., Кеслер В.Г., Парм И.О., Соловьев А.П. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 2. С. 203–207.
- [3] Zhanabergenov Zh., Mirsagatov Sh.A., Karazhanov S.Zh., Muzaffarova S. // Technical Physics Letter. 2003. Vol. 29. N 11. P. 917–920.
- [4] Махний В.П. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 7. С. 826–830.
- [5] Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В., Еремина Е.О. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 7. С. 978–982.
- [6] Н.И. Клой Н.И., Лозинский В.Б., Лукьянов А.Н., Морозенко В.А., Савкина Р.К. и др. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 83–86.
- [7] Herndon M.K., Gupta A., Kaydanov V.I., Collins R.T. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 3503.
- [8] Музафарова С.А., Мирсагатов Ш.А., Жанабергенов Ж. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 6. С. 1111–1116.
- [9] Бабенцов В.Н., Байдуллаева А., Власенко А.И., Горбань С.И. и др. // ФТП. 1993. Т. 27. Вып. 10. С. 1618–1622.
- [10] Умирзаков В.Е., Ташмухамедова Д.А., Муродкobilов Д.М., Болтаев Х.Х. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 66–70.
- [11] Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков В.Е. // Поверхность. 2014. № 4. С. 24–29.
- [12] Umirzakova V.E., Tashmukhamedovab D.A., Ruzibayeva M.K., Djurabekovac F.G., Danaevb S.B. // Nuclear Instr. And Methods in Phys. Research Section B: Beam Interac. With Materials and Atoms; 326. 02.2014. P. 322–325.