

Влияние разупорядочения тонких поверхностных слоев на электронные и оптические свойства Si (111)

© Б.Е. Умирзаков¹, Д.А. Ташмухамедова^{1,¶}, А.К. Ташатов², Н.М. Мустафоева², Д.М. Муродкабиллов¹

¹ Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, 100095 Ташкент, Узбекистан

² Каршинский государственный университет, 180003 Карши, Узбекистан

¶ E-mail: ftmet@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2019 г.

В окончательной редакции 13 июля 2020 г.

Принята к публикации 20 июля 2020 г.

Впервые изучены степень разупорядочения, толщина разупорядоченных слоев d и их влияние на ширину запрещенной зоны E_g монокристаллического Si (111) при бомбардировке ионами Ag^+ . Показано, что значение d при энергиях ионов $E_0 = 1$ и 2 кэВ составляет $\sim (100-120)$ и $\sim (150-160)$ Å соответственно. При этом плотность состояний электронов валентной зоны Si (111) существенно изменяется, уменьшается коэффициент пропускания света до $K = 55-60\%$, а значение E_g увеличивается на $\sim 10\%$. При бомбардировке ионами Ni^+ разупорядочение поверхности сопровождается резким изменением состава поверхностных слоев и вследствие этого K уменьшается до 5–10%. После прогрева при $T = 900$ К формируются нанокристаллы (при дозах $D \leq 10^{15}$ см⁻²) и нанопленки $NiSi_2$ ($D = 6 \cdot 10^{16}$ см⁻²).

Ключевые слова: ионная бомбардировка Si, электронные свойства, оптические свойства, тонкие слои, отжиг.

DOI: 10.21883/FTR.2020.11.50088.9162

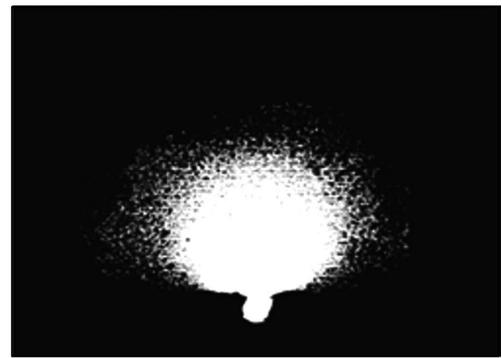
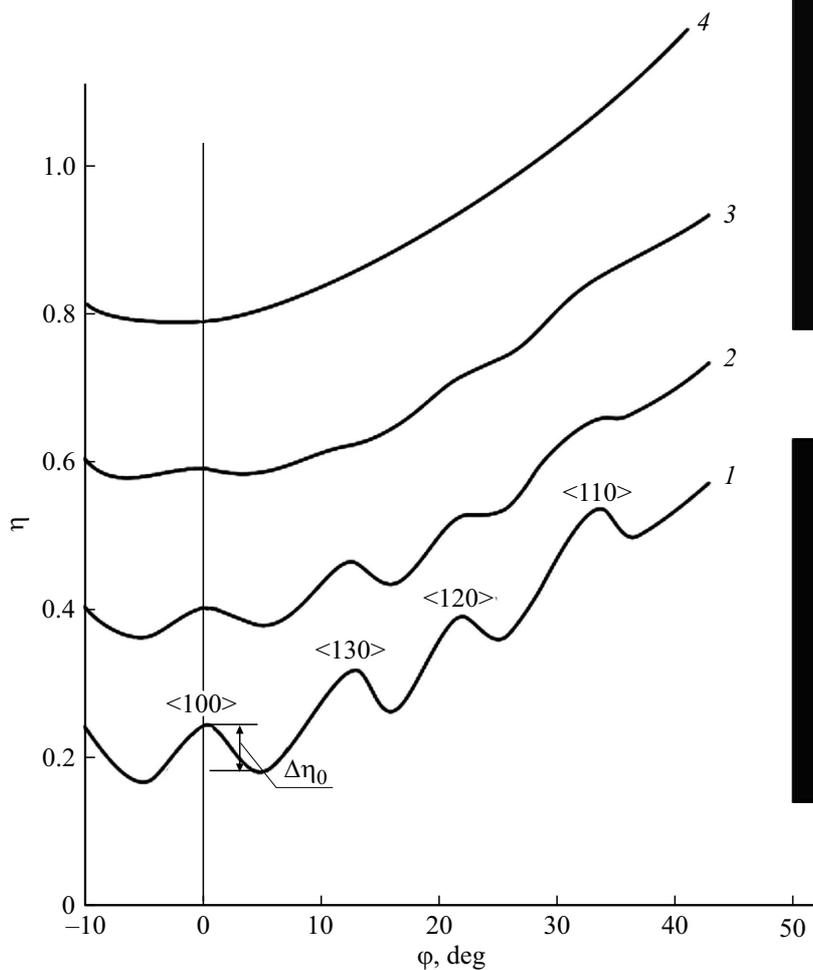
1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению оптических и электронных свойств полупроводников с нанопазами и нанопленками в поверхностных слоях. Особый интерес представляют исследования, связанные с изменением свойств кремния при уменьшении размеров до нескольких нанометров, а также исследования, направленные на изменения свойств нанопленок Si при различных воздействиях (адсорбция атомов, ионная и электронная бомбардировка, окисление). В работах [1–7] показано, что увеличение пористости и, следовательно, уменьшение размеров, изменение формы кремниевых нанопазов приводят к сдвигу края поглощения света в сторону больших энергий, что объясняется увеличением ширины запрещенной зоны E_g . Наибольшее увеличение E_g (до 1.7 эВ) наблюдаются, когда размер нанокристаллических фаз Si составляет $\leq (3-4)$ нм [2,8]. Увеличение E_g до 1.9 эВ наблюдается и в случае формирования тонких аморфных пленок кремния [6]. Поэтому система (аморфный кремний)/(нанокристаллический кремний) является перспективной для разработки солнечных элементов с высокой эффективностью [9,10].

В работах [11,12] изучено формирование различных дефектов и наноразмерных структур в Si при имплантации ионов и осаждении атомов различных элементов, а также их влияние на физические свойства Si. В частности, в работе [11] показано, что возникающий в результате химического взаимодействия Pd с Si при 100°C слой дефектов с глубокими уровнями простирается на глубину 1 мкм. В работах [13–16] изучено влияние

низкоэнергетической ионной имплантации на кристаллическую и электронную структуры монокристаллов Si, GaAs и CaF₂. Показано, что при этом происходит разупорядочение приповерхностных слоев, формирование различных дефектов вплоть до полного разупорядочения приповерхностных слоев этих монокристаллов. После температурного прогрева образовались нанопленки типа MeSi₂, GaMeAs и CaMeF₂. Показано, что ширина запрещенной зоны E_g наноразмерных фаз типа MeSi₂/Si и GaMeAs заметно больше, чем E_g массивных пленок MeSi₂ и GaMeAs (Me — металл). Оценены размеры наноструктур, при которых начинают проявляться квантово-размерные эффекты. При бомбардировке в условиях сверхвысокого вакуума однокомпонентных монокристаллических полупроводников (Si, Ge) ионами инертных газов состав бомбардированных ионами слоев практически не изменяется, а все изменения свойств определяются только разупорядочением приповерхностных слоев. Однако до настоящего времени влияние образования разупорядоченных фаз и слоев на зонную структуру, электрофизические и оптические свойства Si практически не исследовано. Не имеется также сведений о толщинах разупорядоченных слоев при ионной бомбардировке. Результаты таких исследований представляют практический и научный интерес.

Поэтому основной целью данной работы является исследование влияния образования наноразмерных фаз в приповерхностной области монокристаллов Si (111) при бомбардировке ионами Ag^+ и Ni^+ с $E_0 = 0.5-2$ кэВ на плотность состояний валентных электронов, параметры



4'



1'

Рис. 1. Влияние бомбардировки ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ, разными дозами облучения на зависимости η от угла падения φ первичного пучка с энергией $E_p = 500$ эВ (1–4) и на ДБЭ-изображения ($1'$ и $4'$) поверхности пленки Si/CaF_2 (111). D , см^{-2} : 1, $1'$ — 0, 2 — $5 \cdot 10^{14}$, 3 — $5 \cdot 10^{15}$, 4, $4'$ — $5 \cdot 10^{16}$. 2, 3, 4 сдвинуты соответственно на 0,2, 0,4 и 0,6 относительно 1.

энергетических зон, электрофизические и оптические свойства.

2. Методика исследования

В качестве объекта исследования были использованы монокристаллические образцы Si (111) с размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм. Термическая обработка, бомбардировка ионами Ag^+ , Ni^+ и исследования с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), измерения энергетических и угловых зависимостей коэффициента неупруго отраженных электронов η и квантового выхода фотоэлектронов осуществляли в одном и том же экспериментальном приборе в вакууме при остаточном давлении $P \leq 10^{-7}$ Па. Энергию ионов Ag^+ и Ni^+ варьировали в пределах $E_0 = 0.5$ –2 кэВ, а их доза составляла $D = 10^{14}$ – 10^{17} см^{-2} . Модификация поверхностных слоев пленок Si осуществлялась бомбар-

дировкой ионами, направленными под углом 5 – 6° относительно нормали к поверхности, и, следовательно, каналированием ионов можно было пренебречь. Перед ионной бомбардировкой поверхность Si обезгаживали при $T = 1200$ К в течение 4–5 ч в сочетании с кратковременными прогревами до $T = 1500$ К в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-7} Па. Измерения зависимости интенсивности I проходящего через образец света (коэффициент пропускания света K) от энергии фотонов осуществляли с использованием спектрофотометра UV-1280, а картины дифракции быстрых электронов снимались в приборе ЭМР-2.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены угловые зависимости коэффициента η , измеренные при энергии первичных электронов $E_p = 500$ эВ для Si (111), бомбардированного ионами

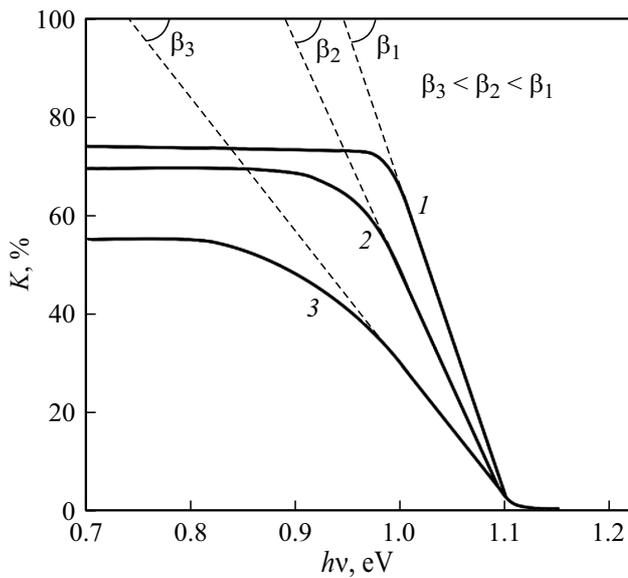


Рис. 2. Зависимости коэффициента пропускания света K от энергии фотонов для пленки Si (111), бомбардированной ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозах D , см^{-2} : 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{15}$, 3 — $5 \cdot 10^{16}$.

Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ разными дозами. Зависимость $\eta(\varphi)$ дает исчерпывающие сведения о степени разупорядочения поверхности монокристаллов. Результаты ОЭС показали, что в процессе ионной бомбардировки состав поверхности практически не меняется. На зависимости $\eta(\varphi)$ чистого Si(111) при увеличении φ наряду с ростом η наблюдается ряд максимумов, положения которых соответствуют определенным кристаллографическим направлениям. Наибольшие максимумы наблюдаются при $\varphi = 0$, они соответствуют направлению $\langle 100 \rangle$ в Si. Разность значений между первыми максимумом и минимумом составляет $\Delta\eta_0 = 0.07$. По мере увеличения дозы ионов тонкая структура кривых $\eta(\varphi)$ сглаживается и при $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полностью исчезает (кривая 4). При этой дозе на ДБЭ-изображении вместо рефлексов (вставка I') устанавливается одно большое пятно (гало), характерное для аморфных веществ (вставка 4'). Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметным изменениям зависимости $\eta(\varphi)$ и картин дифракции быстрых электронов (ДБЭ).

Разупорядочение приповерхностного слоя Si (111) приводит к уменьшению коэффициента пропускания света K во всей исследуемой области энергий фотонов ($h\nu = 0.4\text{--}1.5$ эВ) (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в случае чистого Si (111) в области $h\nu = 0.6\text{--}0.9$ эВ значение K заметно не меняется, в очень короткой области $h\nu = 0.9\text{--}1.0$ эВ зависимость $K(h\nu)$ имеет экспоненциальный характер, а в области $h\nu = 1.0\text{--}1.1$ эВ K резко, почти линейно, с большой крутизной уменьшается до нуля. Это свидетельствует о высокой степени монокристалличности образца Si (111). Известно [17,18], что наличие в кристаллах разупорядочения на атомном

уровне приводит к появлению на зависимости коэффициента поглощения от $(h\nu)^2$ экспоненциальных участков. Ионная бомбардировка приводит к заметному уменьшению коэффициента поглощения во всей исследуемой области $h\nu$, увеличению экспоненциального участка и, следовательно, уменьшению крутизны линейного участка кривой $I(h\nu)$ (рис. 2). Эти изменения происходят до дозы $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, которая соответствует полной аморфизации приповерхностного слоя (рис. 1, кривая 4 и вставка 4'). В случае поглощения света для экспоненциального участка зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотонов можно оценить по формуле, приведенной в [17] для кристалла CdSeS:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{(E_g - h\nu)}{E_c}},$$

где E_c — характеристическая энергия, которая определяет крутизну края и дает информацию о флуктуации величин межатомных расстояний [17]. В работе [17] для определения значения E_c построена зависимость $\ln\alpha(h\nu)$ и выбраны те участки, где эти зависимости становятся линейными, а значение E_c определялось обратной величиной крутизны линейных участков.

Учитывая, что для монокристаллических и аморфных пленок Si коэффициенты отражения света в исследуемой области $h\nu$ мало различаются и значение не превышает 4–6%, можно полагать для этих пленок зависимости $K(h\nu)$ и $\alpha(h\nu)$ обратно пропорциональными. Поэтому по крутизне линейных участков кривых $K(h\nu)$ можно оценить степень разупорядочения поверхности. При этом в отличие от $\alpha(h\nu)$ крутизна кривых $K(h\nu)$ определена относительно уровня $K = 100\%$. Видно, что с ростом дозы ионов значение β_i , соответственно крутизна кривых $\text{tg}\beta_i$ уменьшается, а значение $E_c \propto 1/\text{tg}\beta_i$ увеличивается, что приводит к росту поглощения света и уменьшению интенсивности проходящего света [17]. Отметим, что при ионной бомбардировке независимо от дозы ионов значение $h\nu$, при котором K уменьшается примерно до нуля, не изменяется и лежит в пределах 1.1–1.15 эВ, т. е. при аморфизации не происходит уменьшения ширины запрещенной зоны. Наши дальнейшие исследования показали, что E_g для аморфизованного слоя Si составляет ~ 1.2 эВ.

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры ($h\nu = 10.8$ эВ) для Si (111), измеренные до и после бомбардировки ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Из рис. 3 видно, что аморфизация приводит к резкому изменению плотности состояний валентных электронов. В частности, положение основного максимума смещается на 0.4–0.5 эВ в сторону потолка валентной зоны. При этом ширина спектра ΔE увеличивается на 0.2–0.3 эВ, а квантовый выход фотоэлектронов (площадь под кривой энергетического распределения) увеличивается на 25–30%. На основе анализа спектров фотоэлектронов Si можно определить основные параметры энергетических зон. В частности,

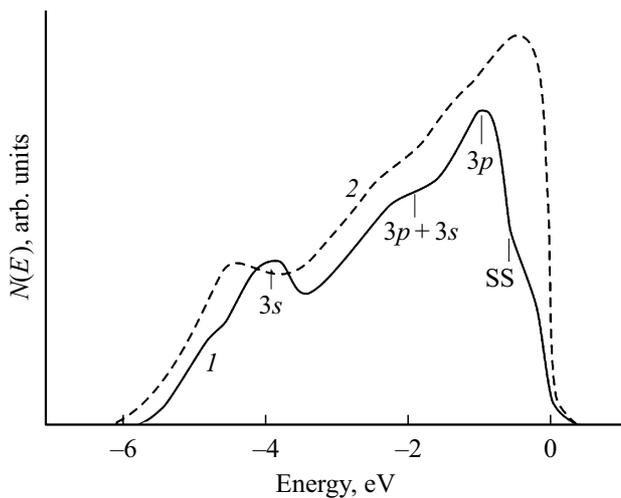


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры, измеренные при $h\nu = 10.8$ эВ, для пленки Si (111) до (1) и после бомбардировки ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2). SS — поверхностные состояния.

положение потолка валентной зоны определяли по формуле

$$E_v = h\nu - \Delta E.$$

Расчеты показали, что значение E_v для Si (111) до ионной бомбардировки составляет ~ 5.1 эВ, после ионной бомбардировки ~ 5.25 эВ. В таблице приведены основные параметры энергетических зон и коэффициент прохождения света для $h\nu = 0.8$ и 1.0 эВ. Видно, что после ионной имплантации коэффициент пропускания в области $h\nu \approx 0.8$ эВ уменьшается до 20–30%, уменьшение K происходит сильнее при приближении значения $h\nu$ к E_g .

Анализ разупорядоченных слоев в случае материалов одинакового состава является очень трудной задачей современной электронной техники. Для оценки глубины аморфизации слоев Si в данной работе впервые использовался метод исследования зависимостей $\eta(\varphi)$, измеренных при различных значениях E_p в интервале 500–1500 эВ. При определенных значениях E_p на зависимости $\eta(\varphi)$ появляются особенности, при этом особенность (максимум) в области $\varphi = 0$ – 5° имеет наибольшую интенсивность. Это связано с тем, что при $\varphi = 0^\circ$ эффективная глубина проникновения первичных электронов (l_e) и соответственно глубина выхода

Значения E_v , E_g , χ и K для Si до и после аморфизации ионной бомбардировкой

Образец	E_v , эВ	E_g , эВ	χ , эВ	Коэффициент пропускания, %	
				$h\nu = 0.8$ эВ	$h\nu = 1.0$ эВ
Si (111)	5.2	1.1	4.1	75	62
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Si}$ (111)	5.0	1.25	3.85	56	27

неупруго отраженных электронов (d_η) будет наибольшей. Значения l_e и d_η оценены по формуле [19]

$$l_e = \frac{6 \cdot 10^{-6} A}{Z\rho} E_p^{1.4},$$

$$d_\eta = \frac{l_e}{2},$$

где l_e и d_η взяты в см, E_p в кэВ, ρ в г/см³; A — атомный вес, Z — порядковый номер.

На рис. 4 приведены изменения относительной интенсивности первого пика на зависимости $\Delta\eta/\Delta\eta_0$ для Si (111), бомбардированного ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ и 2 кэВ, от энергии первичных электронов при $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Видно, что особенности в $\eta(\varphi)$ при $\varphi = 0^\circ$ появляются начиная с $E_p = 600$ –700 эВ, затем до $E_p = 1500$ эВ величина заметно растет и при $E_p \geq 1500$ –2000 эВ существенно не меняется. Расчеты показывают, что при $E_p = 600$ эВ значение $d_\eta = 100$ –120 Å, т.е. можно полагать, что толщина разупорядоченного слоя составляет 100–120 Å. При бомбардировке с $E_0 = 2$ кэВ толщина разупорядоченного слоя составляет $\sim (150$ –160) Å.

Подобные же эксперименты проводились и для Si (111), имплантированного ионами Ni^+ . На рис. 5 приведены зависимости $K(h\nu)$ для Si (111), имплантированного ионами Ni^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозах $D = 10^{15}$ и $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на поверхности Si (111) формируются отдельные кластерные фазы, состоящие в основном из несвязанных атомов Si, Ni и соединений типа NiSi и NiSi₂. Через эти фазы свет практически не проходит, поэтому значение K резко уменьшается до 40–50%, т.е. можно полагать, что степень покрытия поверхности этими фазами составляет ~ 0.4 . При $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ интенсивность проходящего света при $h\nu \leq 0.5$ –0.6 эВ составляет ~ 8 –10%, а при $h\nu \geq 0.7$ эВ не превышала 3–5%. По-видимому, наличие некоторого количества соединений типа NiSi, NiSi₂, $\sim (15$ –20 ат%), и несвязанных атомов Si способствует прохождению света с очень малой интенсивностью. При имплантации ионов Ni^+ наряду с аморфизацией резко изменяется состав приповерхностных слоев, значение E_g уменьшается

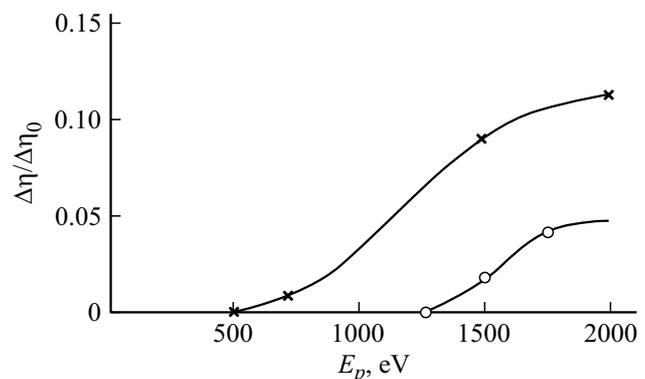


Рис. 4. Зависимости $\Delta\eta/\Delta\eta_0$ от E_p для Si (111), бомбардированного ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ (1), 2 кэВ (2). $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

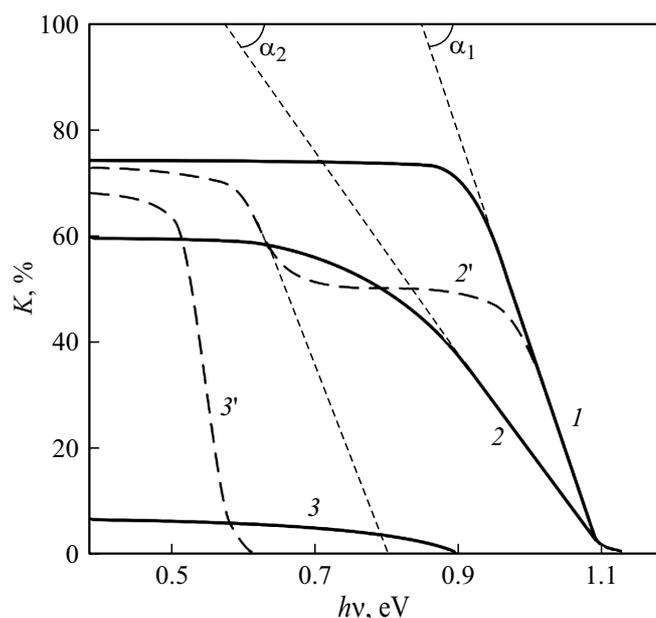


Рис. 5. Зависимости $K(h\nu)$ для Si (111), имплантированного ионами Ni^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозах D , см^{-2} : 1 — 0, 2 — 10^{15} , 3 — $6 \cdot 10^{16}$.

до 0.2–0.3 эВ и, следовательно, экспоненциальная часть кривой $K(h\nu)$ резко увеличивается.

После прогрева этих же образцов при $T = 900$ К на поверхностных слоях Si формируются эпитаксиальные нанокристаллические фазы и пленки NiSi_2 толщиной 50–60 Å. Следовательно, структура зависимости $K(h\nu)$ резко изменяется (кривые 2' и 3'). Экстраполяция этих кривых к оси $h\nu$ показывает, что E_g нанокристалла NiSi_2 в данном случае составляет 0.8 эВ, а нанопленки — 0.6 эВ. Кристаллизация приводит к существенному росту значения K .

4. Заключение

Таким образом, в данной работе проведены сравнительные исследования влияния бомбардировки ионами Ag^+ и Ni^+ на состав, структуру и коэффициент прохождения света для монокристаллического Si. В обоих случаях имплантация приводит к разупорядочению поверхностных слоев и уменьшению K . В первом случае разупорядочение происходит без изменения состава приповерхностного слоя, а во втором случае эти слои обогащаются несвязанными атомами Si, Ni и молекулами типа Ni + Si. После прогрева при $T = 900$ К Si, имплантированного ионами Ni^+ , в поверхностной области Si в зависимости от дозы ионов формируются эпитаксиальные фазы (при $D < 5 \cdot 10^{15}$ см^{-2}) и пленки (при $D = 6 \cdot 10^{16}$ см^{-2}) NiSi_2 . Впервые определена толщина аморфизованных слоев, степень разупорядочения поверхности и степень покрытия поверхности аморфизо-

ванными фазами Si (111), бомбардированного ионами низких энергий ($E_0 = 0.5$ –2 кэВ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, T.D. Harris, W.L. Brown, Y.J. Chabal, L.E. Brus, P.H. Citrin. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2648 (1994).
- [2] S. Horiguchi, M. Nagase, K. Shiraishi, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Murase. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L29 (2001). <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L29>
- [3] S.H. Tolbert, A.B. Herhold, L.E. Brus, A.P. Alivisatos. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4384 (1996).
- [4] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [5] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, S. Okamoto. *IEEE J. Photovoltaics*, **4** (6), 1433 (2014).
- [6] X. Li, S. He, S.S. Talukdar. *Langmuir*, **19**, 8490 (2003).
- [7] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **88** (9), 097401 (2002).
- [8] М.С. Браслер, О.В. Гусев, Е.И. Теруков, А. Фроитцгейм, W. Fuhs. *ФТТ*, **46**, 18 (2004).
- [9] C. Buerhop, S. Wirsching, S. Gehre, T. Pickel, T. Winkler, A. Bemm, J. Mergheim, C. Camus, J. Hauch, C.J. Brabec. *Proc. 2017 IEEE 44th Photovoltaic Spec. Conf.*, p. 3500.
- [10] P. Procel, G. Yang, O. Isabella, M. Zeman. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **186**, 66 (2018).
- [11] И.А. Карпович, С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, И.А. Андрущенко. *ФТП*, **40** (3), 319 (2006).
- [12] M.W. Ullah, A. Kuronen, K. Nordlund, F. Djurabekova, P.A. Karasev, K.V. Karabeshkin, A.I. Titov. *J. Appl. Phys.*, **114**, 183511 (2013).
- [13] В.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Е.У. Болтаев, А.А. Дзхуракхалов. *Mater. Sci. Eng. B*, **101**, 124 (2003).
- [14] S.B. Donaev, F. Djurabekova, D.A. Tashmukhamedova, В.Е. Умирзаков. *Phys. Status Solidi C*, **12** (1–2), 89 (2015). DOI 10.1002/pssc.201400156
- [15] В.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.К. Рuzibaeva, F.G. Djurabekova, S.B. Danaev. *NIMB*, **326**, 322 (2014).
- [16] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Г.Х. Аллаярова, Ж.Ш. Содикжанов. *Письма ЖТФ*, **45** (7), 49 (2019). [*Techn. Phys. Lett.*, **45** (4), 356 (2019)].
- [17] П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян. *ЖТФ*, **87** (3), 443 (2017).
- [18] Д.М. Седракан, П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян. *ЖТФ*, **85** (5), 94 (2015).
- [19] И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. *Вторичная электронная эмиссия* (М., Наука, 1969) с. 170–175, 244–246.

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of thin subsurface layers disordering on electronic and optical properties of Si (111)

*B.E. Umirzakov*¹, *D.A. Tashmukhamedova*¹,
*A.K. Tashatov*² *N.M. Mustafayeva*²,
*D.M. Muradkabilov*¹

¹ Tashkent State Technical University
named after Islam Karimov,
100095 Tashkent, Uzbekistan

² Karshi State University,
180003 Karshi, Uzbekistan

Abstract For the first time, degree of disordering, thickness of disordered layers d and their influence on band gap of single crystal Si (111) when bombarding with Ar^+ ions are studied. It is shown that d at ion energies $E_0 = 1$ and 2 keV are $\sim (100-120)$ and $\sim (150-160)$ Å, accordingly. The density of electron states in the valence band of Si (111) changes remarkably, the light-transmittance coefficient K decreases until 55–60%, but E_g increases by $\sim 10\%$. When bombing with Ni^+ ions disordering of the surface is accompanied by sharp change of the surface layer composition, consequently, K decreases until 5–10%. After annealing at $T = 900$ K nanocrystals (at doses of $D \leq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) and nanolayers NiSi_2 ($D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) are formed.