

13.3

Особенности фотоэлектронных спектров Ge, имплантированного ионами Na⁺

© С.Т. Абраева, Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, Б.Е. Умирзаков

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан
E-mail: ftmet@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2022 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2022 г.

Принято к публикации 2 ноября 2022 г.

С использованием методов оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии поглощения света изучены состав, плотности состояния электронов валентной зоны и параметры энергетических зон Ge (111), имплантированного ионами Na⁺ с энергией $E_0 = 0.5$ keV при дозе насыщения $D_{sat} = 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻², и тонкого слоя NaGe₂, полученного прогревом ионно-имплантированного Ge. Показано, что в спектре валентных электронов Ge после ионной имплантации вблизи дна зоны проводимости появляется узкая зона (~ 0.2 eV) *n*-типа, что объясняется наличием в ионно-легированном слое большого количества несвязанных атомов Na. Впервые в результате прогрева ионно-имплантированного Ge получены нанопленки NaGe₂ с шириной запрещенной зоны ~ 0.45 eV.

Ключевые слова: наноструктура, фотоэлектроны, оже-электронная спектроскопия, спектр поглощения, гибридные состояния, плотности состояния электронов, ионная имплантация.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54054.19311

Германиевые наноструктуры имеют потенциальное применение в электронных флэш-накопителях [1,2] и излучателях света в видимой [3] и ближней инфракрасной [4] областях, что делает полупроводник с непрямозонным переходом перспективным для новых электронных и оптических устройств. По сравнению с объемным Ge нанокристаллы демонстрируют перестраиваемую длину волны излучения [5] и повышенную мощность генератора за счет квантового удержания экситонов.

В настоящее время хорошо изучены состав, структура, фотоэлектрические и оптические свойства наноразмерных систем на основе нанопленок и квантовых точек Ge, полученных методами молекулярно-лучевой эпитаксии [1,6,7], термического осаждения [8,9] и ионной имплантации [10–13]. В частности, в [11] впервые изучена возможность создания плазмонного композиционного материала Ag:GeSi на подложке *c*-Si при последовательной высокодозовой имплантации ионами Ge⁺ и Ag⁺. Имплантация ионами Ge⁺ сопровождается аморфизацией поверхности слоя Si с образованием мелкозернистого композиционного слоя GeSi. В [8] показано, что, меняя процентное соотношение аморфной и кристаллической фаз в пленках (что задается режимами получения пленок), можно контролируемо изменять ширину запрещенной зоны получаемых наноконструктивных пленок Ge без дополнительного воздействия (легирование, облучение и т.д.).

На данный момент хорошо изучены электронное строение, физические свойства наноразмерных структур типа MeSi₂, созданных в Si методами ионной имплантации [14–18] и молекулярно-лучевой эпитаксии [19]. Однако до сих пор отсутствуют результаты экспери-

ментальных исследований влияния низкоэнергетической имплантации ионов активных металлов на состав, плотности состояния валентных электронов и параметры зон Ge.

Настоящая работа посвящена получению наноразмерных объектов NaGe₂ на поверхности Ge методом имплантации ионов Na⁺ с последующим прогревом, а также изучению их электронной и кристаллической структуры.

В качестве объектов исследования были использованы монокристаллические образцы Ge (111) *p*-типа (концентрация бора $\sim 5 \cdot 10^{18}$ cm⁻³) и *n*-типа (концентрация фосфора $\sim 10^{16}$ cm⁻³) размером $10 \times 10 \times 0.5$ mm. Перед ионной бомбардировкой поверхность Ge обезгаживали при $T = 1000$ K в течение 4–5 h в сочетании с кратковременными прогревами до $T = 1200$ K при вакууме не хуже 10^{-7} Pa.

Имплантация проводилась ионами Na⁺ с энергиями от 0.5 до 5 keV при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6–8) \cdot 10^{16}$ cm⁻². Источником натрия служили никелевые лодочки, заполненные хроматами натрия. При нагревании никелевых лодочек образуются пары натрия, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется. Основные исследования осуществлялись при $E_0 = 0.5$ keV.

Исследования проводились с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и посредством измерения интенсивности проходящего света через образец (спектроскопия поглощения света). Энергия фотонов $h\nu$ изменялась в пределах 0.2–1.5 eV ($\lambda \approx 6200–800$ nm). Профили распределения атомов по глубине h определялись методом ОЭС в сочетании

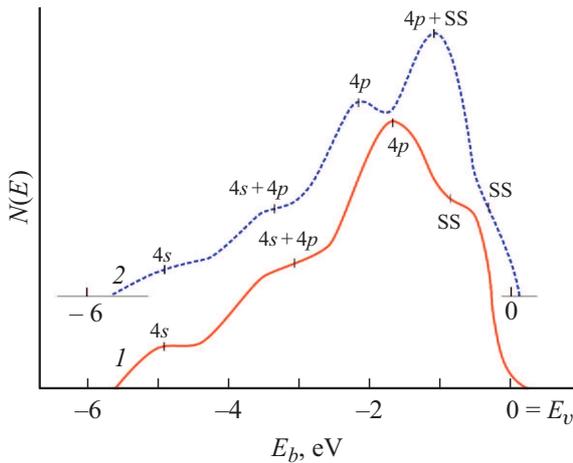


Рис. 1. Нормированное распределение фотоэлектронов по энергиям для монокристаллов Ge. 1 — *p*-тип, 2 — *n*-тип. $h\nu = 10.8 \text{ eV}$. SS — поверхностные состояния.

Таблица 1. Значения Φ , φ , E_g и χ (в eV) для Ge *p*- и *n*-типов

Параметр	Ge(111)	
	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип
Φ	5.3	5.1
φ	5.0	4.8
E_g	0.7	0.7
χ	4.6	4.4

Примечание. Параметры энергетических зон определены с погрешностью $\sim 0.05 \text{ eV}$.

с послойным травлением поверхности ионами Ag^+ с $E_0 = 2 \text{ keV}$ под углом $5\text{--}10^\circ$ относительно поверхности образца. Глубина анализа методами ОЭС и УФЭС составляет $\sim 5\text{--}10 \text{ \AA}$.

Спектры (кривые энергетического распределения, КЭР) фотоэлектронов „чистых“ образцов Ge *p*- и *n*-типа, полученные при $h\nu = 10.8 \text{ eV}$, приведены на рис. 1. Энергия связи электронов E_b отсчитывалась относительно потолка валентной зоны E_v . Положения уровня Ферми E_F определялись относительно уровня Ферми чистого Pd, установленного в блок мишени. Из рис. 1 видно, что эти кривые обладают явно выраженной структурой. Они приблизительно отражают распределение плотности состояний электронов валентной зоны. Как для *p*-типа, так и для *n*-типа Ge наличие основных особенностей можно связать с возбуждением электронов из *4s*-, *4p*- и гибридных *4s*- и *4p*-состояний валентных электронов Ge. Появление особенности в интервале $E_b = 0\text{--}0.5 \text{ eV}$ можно связать с фотоэмиссией электронов из поверхностных состояний. С помощью этих спектров нами были определены основные параметры энергетических зон, которые приведены в табл. 1 (Φ — фотоэлектронная работа выхода, $\Phi = E_v$; φ — термоэлектронная работа выхода, $\varphi = E_F$; E_g — ширина запрещенной зоны; χ — сродство к электрону). Значение

Φ определялось по формуле $\Phi = h\nu - \Delta E$, где ΔE — полная ширина КЭР фотоэлектронов.

На рис. 2 приведены КЭР фотоэлектронов для грани (111) Ge *p*-типа, легированного ионами Na с энергией $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ до и после прогрева. Видно, что ионная имплантация приводит к существенному изменению структуры и формы спектра. Эти изменения в основном связаны с разупорядочением поверхностных слоев, образованием нестехиометрических силицидов Na_xGe_y и наличием несвязанных атомов Na и Ge. При этом площадь под КЭР (т.е. квантовый выход фотоэлектронов) увеличивается почти в 2 раза и на зависимости $N(E)$ появляются явно выраженные особенности при энергиях $E_b = -5.9, -4.3, -2.9, -1.2, -0.3$ и $+0.4 \text{ eV}$ относительно потолка валентной зоны. Анализ полученных спектров дает возможность предполагать, что обнаруженный пик при $E_b = -5.9 \text{ eV}$ относится к германию, пик при -0.3 eV — к несвязанным атомам натрия. Появление максимумов в запрещенной зоне Ge с $E_b = 0.4 \text{ eV}$ также объясняется наличием избыточных атомов Na, что приводит к образованию узкой зоны *n*-типа вблизи дна зоны проводимости (E_c) германия, а все остальные пики ($-4.3, -2.9$ и -1.2 eV) относятся к нестехиометрическому германиду натрия. При этом большая часть ($60\text{--}70\%$) атомов натрия образует химические соединения с атомами матрицы. После прогрева при $T = 800 \text{ K}$ в течение $30\text{--}40 \text{ min}$ практически все атомы Na входят в химическую связь с атомами Ge и образуется германид типа NaGe_2 толщиной $25\text{--}30 \text{ \AA}$. При этом на КЭР фотоэлектронов появляются интенсивные пики с $E_b = -1, -3.2$ и -5.1 eV и особенности

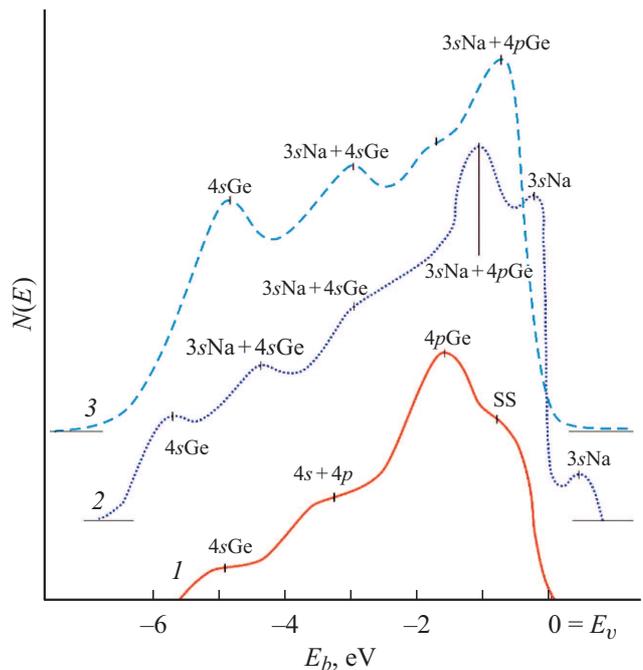


Рис. 2. КЭР фотоэлектронов для чистого Ge (1) и Ge (111), имплантированного ионами Na^+ с $E_0 = 0.5 \text{ keV}$ при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ до (2) и после прогрева при $T = 800 \text{ K}$ (3).

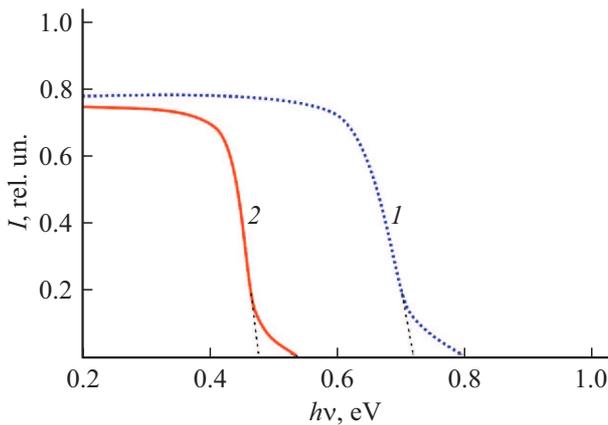


Рис. 3. Зависимости интенсивности проходящего через образец света I от энергии фотонов $h\nu$. 1 — Ge (111), 2 — пленка NaGe₂/Ge.

Таблица 2. Значения основных параметров (в eV) зонной структуры Ge (111), легированного ионами Na⁺ с $E_0 = 0.5$ keV при $D = 6 \cdot 10^{16}$ cm⁻² до и после температурного отжига

Параметр	Ge	Na ⁺ → Ge	
		$T = 300$ K	$T = 850$ K
Φ	5.1	2.4	3.85
φ	4.7	2.4	3.8
χ	4	2.4	3.4
E_g	0.7	0	0.45

Примечание. Параметры энергетических зон определены с погрешностью ~ 0.05 eV.

в области примерно -1.8 eV, а пик, обусловленный примесной зоной, исчезает. Возможная интерпретация пиков указана около кривых.

На рис. 3 приведены зависимости относительной интенсивности проходящего через образец света (спектр поглощения) от энергии фотонов в интервале $h\nu = 0.2-1.0$ eV для Ge и Ge с пленкой NaGe₂. Видно, что зависимость $I(h\nu)$ для Ge (111) до $h\nu = 0.6$ eV практически не меняется и затем в интервале $h\nu = 0.6-0.8$ eV резко уменьшается до нуля. Экстраполяция этой части кривой к оси $h\nu$ дает приблизительное значение E_g . В случае пленки NaGe₂ резкое уменьшение I наблюдается в интервале $h\nu = 0.4-0.5$ eV. Из рис. 3 видно, что для Ge (111) $E_g = 0.71$ eV, а для NaGe₂ — 0.45 eV. По спектру $I(h\nu)$ можно оценить коэффициент отражения света согласно формуле $R = 1 - I$. Значение I берется в прямолинейной области $I(h\nu)$. Видно, что $R_{Ge} = 0.22$, $R_{NaGe_2} = 0.26$.

При анализе этих спектров определены основные макроскопические параметры чистого и ионно-имплантированного Ge (табл. 2). Из табл. 2 видно, что в случае ионно-имплантированного Ge образование вблизи E_c узкой зоны n -типа приводит к уменьшению усредненного значения E_g до ~ 0.2 eV. Свойства приповерхностных

слоев приближаются к свойствам, присущим металлам. После прогрева формируется узкозонный полупроводник NaGe₂ p -типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.45$ eV.

Таким образом, в работе впервые изучено влияние имплантации ионов Na⁺ и последующего отжига на состав и электронную структуру поверхностных слоев монокристаллического Ge (111). Показано, что в процессе ионной имплантации примерно 60–70 at.% натрия образует различные соединения с атомами Ge, а остальная часть атомов Na находится в несвязанном состоянии, что приводит к „металлизации“ ионно-имплантированных слоев. После прогрева при $T = 800$ K формируется однородная с хорошей стехиометрией пленка NaGe₂ толщиной $\sim 25-30$ Å. Впервые определены зонно-энергетические параметры и плотности состояния валентных электронов нанопленок NaGe₂.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.K. Ray, S. Das, R.K. Singha, S. Manna, A. Dhar, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 224 (2011). DOI: 10.1186/1556-276X-6-224
- [2] S. Das, K. Das, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (23), 233118 (2007). DOI: 10.1063/1.2821114
- [3] K. Das, M. NandaGoswami, R. Mahapatra, G.S. Kar, A. Dhar, H.N. Acharya, S. Maikap, J.-H. Lee, S.K. Ray, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (8), 1386 (2004). DOI: 10.1063/1.1646750
- [4] J.-Y. Zhang, Y.-H. Ye, X.-L. Tan, X.-M. Bao, *Appl. Phys. A*, **71** (3), 299 (2000). DOI: 10.1007/s003390000518
- [5] M.H. Liao, C.-Y. Yu, T.-H. Guo, C.-H. Lin, C.W. Liu, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **27** (4), 252 (2006). DOI: 10.1109/LED.2006.870416
- [6] Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Д.О. Филатов, М.В. Круглова, С.В. Морозов, Д.Ю. Ремизов, Д.Е. Николичев, В.Г. Шенгуров, *ФТТ*, **47** (1), 26 (2005). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3672> [G.A. Maksimov, Z.F. Krasil'nik, D.O. Filatov, M.V. Kruglova, S.V. Morozov, D.Yu. Remizov, D.E. Nikolichev, V.G. Shengurov, *Phys. Solid State*, **47** (1), 22 (2005). DOI: 10.1134/1.1853436].
- [7] D. Cooper, A. Béché, J.M. Hartmann, L. Hutin, C. Le Royer, J.L. Rouviere, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **326**, 012025 (2011). DOI: 10.1088/1742-6596/326/1/012025
- [8] Р.Г. Валеев, В.М. Ветошкин, Д.В. Сурнин, *Хим. физика и мезоскопия*, **11** (2), 204 (2009). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18248341>
- [9] Г.Н. Камаев, В.А. Володин, Г.К. Кривякин, *Письма в ЖТФ*, **47** (12), 13 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51060.18728 [G.N. Kamaev, V.A. Volodin, G.K. Krivyakin, *Tech. Phys. Lett.*, **47**, 609 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021060237]
- [10] N. Fourches, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **64** (4), 1619 (2017). DOI: 10.1109/TED.2017.2670681
- [11] Р.И. Баталов, В.В. Воробьев, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, Р.М. Баязитов, Н.М. Лядов, Ю.Н. Осин,

- А.Л. Степанов, *ЖТФ*, **86** (12), 104 (2016). DOI: 10.21883/jtf.2016.12.43923.1843 [R.I. Batalov, V.V. Vorobev, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, R.M. Bayazitov, N.M. Lyadov, Yu.N. Osin, A.L. Stepanov, *Tech. Phys.*, **61** (12), 1861 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216120069].
- [12] О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, М.Е. Шенина, А.Ю. Дудин, А.П. Касаткин, *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобочевского*, № 4-1, 38 (2010). <https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-nanorazmernih-chastits-zolota-v-tonkih-amorfnyh-plenkah-dioksida-germaniya-metodom-ionnoy-implantatsii/viewer>
- [13] А.Л. Степанов, В.В. Воробьев, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, Ю.Н. Осин, *Письма в ЖТФ*, **44** (8), 84 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.08.45971.16808 [A.L. Stepanov, V.V. Vorob'ev, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, Yu.N. Osin, *Tech. Phys. Lett.*, **44** (4), 354 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018040260].
- [14] Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, М.А. Мирджалилова, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **68** (3), 424 (2004). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17641066>
- [15] Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, Э.У. Балтаев, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 8, 101 (2003). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17316038>
- [16] Д.А. Ташмухамедова, М.Б. Юсупжанова, А.К. Ташатов, Б.Е. Умирзаков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 9, 78 (2018). DOI: 10.1134/S0207352818090111 [D.A. Tashmukhamedova, M.B. Yusupjanova, A.K. Tashatov, B.E. Umirzakov, *J. Surf. Investig.*, **12** (5), 902 (2018). DOI: 10.1134/S1027451018050117].
- [17] Д.А. Ташмухамедова, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **70** (8), 1228 (2006). <https://elibrary.ru/item.asp?id=9296378> [D.A. Tashmukhamedova, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **70** (8), 1409 (2006).].
- [18] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, А.К. Ташатов, Н.М. Мустафоева, Д.М. Муродкбиллов, *ФТП*, **54** (11), 1211 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50088.9162 [B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, A.K. Tashatov, N.M. Mustafoeva, D.M. Muradkabilov, *Semiconductors*, **54** (11), 1424 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620110263].
- [19] A.V. Kacyuba, A.V. Dvurechenskii, G.N. Kamaev, V.A. Volodin, A.Y. Krupin, *Mater. Lett.*, **268** (6), 127554 (2020). DOI: 10.1016/J.MATLET.2020.127554