

УДК 533.537

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ CdTe ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ O_2^+ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА

© 2024 г. А. А. Абдуваитов¹, Х. Х. Болтаев¹, Б. Е. Умирзаков¹,
Д. А. Ташмухамедова¹, *, Г. Абдурахмонов²

¹ Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

² Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

* E-mail: ftmet@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 25.06.2024

Принята к публикации 31.07.2024

Методом имплантации ионов O_2^+ в монокристаллическую пленку CdTe/Mo(111) с последующим отжигом при $T = 800$ К в течение 30 мин получена пленка CdTeO₃. Установлено, что в валентной зоне пленки CdTeO₃ имеются 3 максимума обусловленные возбуждением электронов из 5s электронов Cd и 2p электронов O и из гибридизированных уровней 5s Cd + 2p O. При имплантации ионов O_2^+ с $E_0 \geq 10$ кэВ соединения типа Cd-Te-O образовались в приповерхностном слое, следовательно, формировалась трехслойная наносистема типа CdTe/CdTeO/CdTe.

Ключевые слова: ионная имплантация, отжиг, наноразмерные слои, профили распределения, скрытые слои, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0367676524110275, EDN: FIZQMG

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тонкие пленки полупроводников $A^{II}B^{VI}$ широко используются при получении многослойных гетероструктур, применяемых в различных оптических и электронных устройствах, солнечных элементах и фоточувствительных приборах. Тонкие пленки оксида CdTe могут иметь несколько практических применений, например при производстве высокоэффективных солнечных элементов [1]. Поэтому для получения и изучения свойств двух и трехкомпонентных структур и многослойных гетероструктур на основе $A^{II}B^{VI}$ (например, Me-CdTe-CdS, CdTe-CdTeO₃, SnS₂/CdTeO₃/CdZnTe) посвящено большое число работ [2–8]. Результаты экспериментальных работ показали, что совершенства и свойства пленок во многом зависят от метода синтеза, от их толщины и морфологии поверхности [4, 9–13].

Ранее в работах [14–19] было показано, что химический состав образующегося оксида может значительно варьироваться в зависимости от условий окисления.

В работе [9] тонкие пленки оксида теллурида кадмия были выращены методом ВЧ распыления в атмосфере Ag-N₂O, а атомные концентрации компонентов пленки представлены как функция парциального давления N₂O.

При этом авторы стехиометрию пленок представляли в виде: $Cd_1^{+2}Te_x^{-2}Te_y^{+4}O_z^{-2}$. Используя разные значения индексов, получены представление о нескольких общих соединениях с этими элементами, таких как: CdTe ($x = 1, y = z = 0$), CdO ($x = y = 0$ и $z = 1$), CdTeO₃ ($x = 0, y = 1$ и $z = 3$) и TeO₂ ($x = 0, y = 1, z = 2$ и исключить Cd). Зарядовая нейтральность сохраняется, если удовлетворяется условие $x - 2y + z = 1$. В нескольких предыдущих работах по оксиду CdTe [17–20] было отмечено, что CdTe и CdTeO₃ являются основными образующимися соединениями, а это означает, что существует стехиометрическое соотношение один к одному между Cd и Te. С другой стороны, в других работах по оксиду CdTe высказываются предположения о возможном образовании других соединений, таких как CdTe₂O₃ [20].

В последнее годы метод низкоэнергетической ионной имплантации широко используется для контролируемого изменения состава, структуры и свойств полупроводниковых материалов [21–23].

В данной работе впервые приводятся результаты экспериментальных исследований для получения оксидных слоев на поверхности и в приповерхностной области пленок CdTe/Mo(111) имплантацией ионов O_2^+ .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовались три одинаковых образца CdTe/Mo(111) с толщиной ~ 1 мкм. Все технологические операции (прогрев, имплантация и исследования состава и свойств) проводились в одном и том же сверхвысоковакуумном приборе ($P \approx 10^{-7}$ Па) с использованием комплекса методов: оже-электронная спектроскопия (ОЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС). Оже-спектры снимались с помощью электростатического анализатора типа Юза–Рожанского с разрешающей способностью 0.2% и малоугловым детектированием рассеянных ионов и электронов. Кислород в сверхвысоковакуумный прибор напускался через цельнометаллический натекатель. Давление газов можно было варьировать в пределах 10^{-2} – 10^{-4} Па. При этом в измерительной части прибора давление не превышало 10^{-6} Па. Ионы O_2^+ были получены путем бомбардировки молекул O_2 электронной бомбардировкой. Испускаемые катодом ускоренные электрическим полем «катод-анод» электроны, под действием магнитного поля соленоида движутся по спиралеобразной кольцевидной траектории, и эффективно ионизуют молекулы кислорода. Эти ионы ускоряются, фокусируются и попадают в центр мишени. Так как энергия электронов была 50 эВ, вероятность образования многократно ионизованных ионов O_2 достаточно мала. Диаметр пучка, попадающего на мишень, можно было регулировать от ~ 3 до ~ 10 мм, а плотность тока O_2^+ — от $5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-3} А·см $^{-2}$. Аналогичным образом были получены также ионы Ag^+ .

Профили распределения атомов по глубине определялись методом ОЭС в сочетании с послойным травлением ионами аргона с $E_0 = 2$ кэВ под углом 5 – 10° относительно поверхности образца. Исследование кристаллической структуры, морфологии поверхности проводились в стандартных установках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед исследованием пленки CdTe/Mo(111) обезгаживались до $T = 800$ – 900 К в течение 3–4 ч в сочетании с легким травлением поверхности ионами Ag^+ . Это позволило уменьшить шероховатость поверхности (всех трех образцов) до 20–25 Å (рис. 1).

На рис. 2 представлен спектр, снятый рентгеновским дифрактометром хорошо очищенного монокристалла CdTe(111). Рентгенограмма показывает, что пленка кадмий теллура имеет кубическую решетку, с постоянной решеткой $a = 3.78 \cdot \sqrt{3}$ Å. Отметим, что увеличение температуры до 800 К приводит к росту интенсивности пиков. Это может

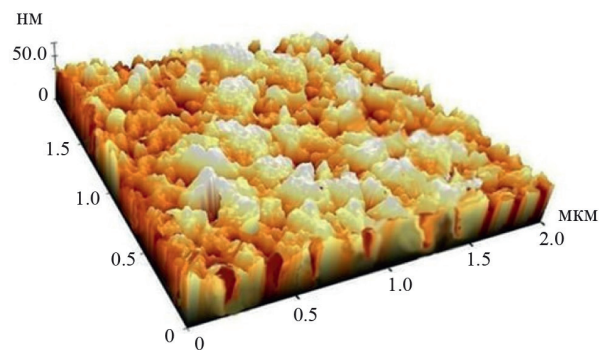


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки CdTe.

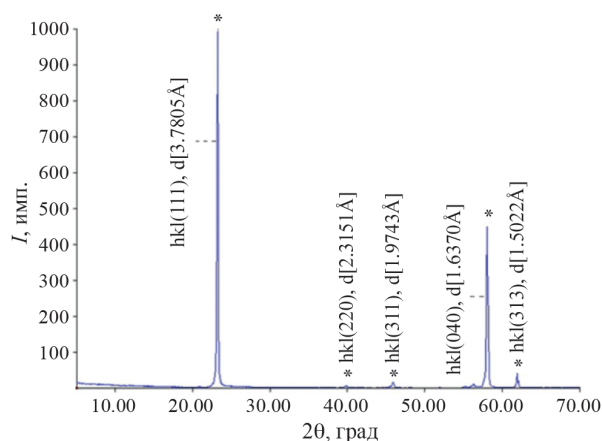
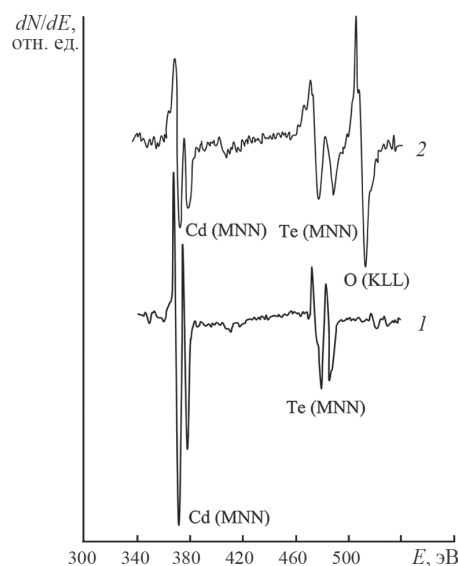


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ CdTe (111).

Рис. 3. Оже-спектры: 1 – чистого CdTe (111); 2 – CdTe (111) имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 8 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$.

быть связано с улучшением структуры кристалла после увеличения температуры отжига.

На рис. 3 приведены оже-спектры поверхности чистого CdTe(111) до и после бомбардировки ионами кислорода с $E_0 = 1$ кэВ при дозе насыщения $D = 6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. Видно, что на спектре CdTe(111) в основном обнаруживаются интенсивные пики Cd, Te и малоинтенсивные пики кислорода. После бомбардировки ионами O_2^+ практически все оже-пики примесных атомов исчезают, интенсивность оже-пика Te и Cd резко уменьшается, появляются интенсивные оже-пики кислорода (рис. 3, кривая 2). При этом поверхностная концентрация Cd, Te и O соответственно, составляли ~19, 22 и 59 ат. %. После прогрева при $T = 800$ К этой системы образовалась пленка с примерным составом CdTeO $_3$. Расчеты показали, что на поверхности пленки CdTe имеются ~50 ат. % Cd, ~48 ат. % Te, а общая концентрация атомов кислорода и углерода составляет ~1.5–2.0 ат. %.

На рис. 4 приведены профили распределения атомов кислорода по глубине h системы CdTeO $_3$ /CdTe. Видно, что до глубины 20–25 Å концентрация кислорода C_O практически не меняется,

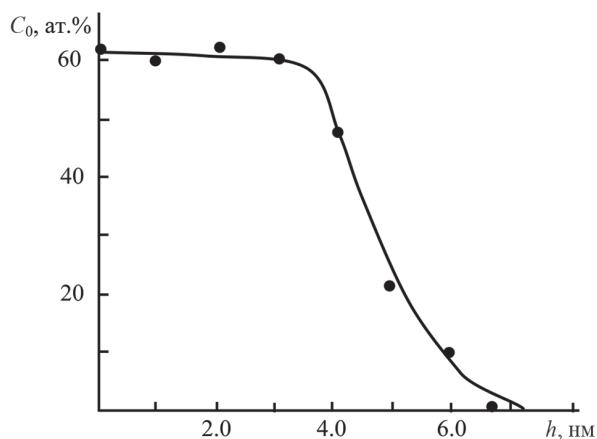


Рис. 4. Профиль распределения атомов О по глубине системы CdTeO $_3$ /CdTe(111).

а в интервале $h \approx 25$ –50 Å уменьшается от ~60 ат. % до нуля. Из этого следует, что толщина пленки CdTeO $_3$ составляет ~20–25 Å, а толщина переходного слоя ~30 Å.

На рис. 5 приведены спектры фотоэлектронов, полученные при $h\nu = 10.8$ эВ для CdTe и для CdTe с пленкой CdTeO $_3$ толщиной 25–30 Å. На спектре чистого CdTe (111) обнаружены пики, обусловленные наличием поверхностных состояний, возбуждением 5s-электронов Cd, а также 5d- и 5s-электронов Te. В случае пленки CdTeO $_3$ на спектре обнаруживаются 3 пика, обусловленные

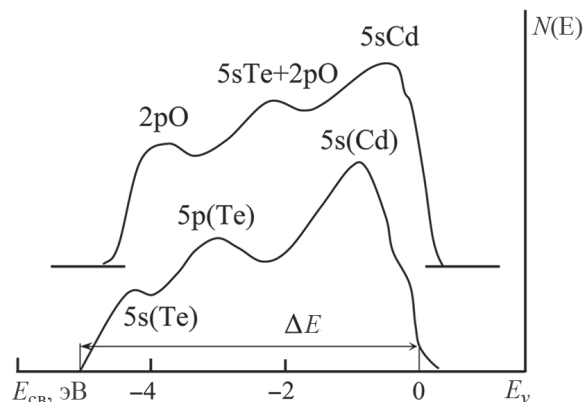


Рис. 5. Спектры фотоэлектронов для: 1 – CdTe (111); 2 – CdTe (111) с пленкой CdTeO $_3$.

возбуждением 5s-электронов Cd, возбуждением электронов из гибридных состояний 5s Te + 2p O и возбуждением 2p электронов O. На основе анализ спектров фотоэлектронов и поглощения света оценены параметры энергетических зон CdTe и CdTeO $_3$ (табл. 1) где E_v – потолок валентной зоны, E_c – дно зоны проводимости, E_g – ширина запрещенной зоны. Из таблицы видно, что E_g пленки CdTeO $_3$ значительно больше, чем E_g плен-

Таблица 1. Параметры энергетических зон CdTe(111) и CdTeO $_3$

Образец	Параметры зон, эВ		
	E_v	E_c	E_g
CdTe	5.65	4.20	1.45
CdTeO $_3$	6.60	4.10	2.50

ки CdTe. Необходимо отметить, что значение E_g пленки CdTeO $_3$ полученный нами существенно отличается от E_g для наночастиц CdTeO $_3$ ($E_g = 3.3$ эВ) приведенного в работе [5].

Для получения наноразмерных фаз и нанослоев в приповерхностной области CdTe имплантация ионов O_2^+ проводилась с энергией $E_0 \geq 10$ кэВ. На рис. 6 приведены зависимости поверхностной концентрации атомов Cd, Te и O от дозы ионов для CdTe (111), имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 15$ кэВ. Из рис. 6 видно, что сначала с ростом дозы ионов до $D = 10^{15}$ см $^{-2}$ концентрация Cd увеличивается на 10–12 ат. %, в интервале $D = 10^{15}$ – 10^{16} см $^{-2}$ – резко уменьшается до ~8–10 ат. %, а затем при $D \geq 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ – заметно не меняется. При этом поверхностная кон-

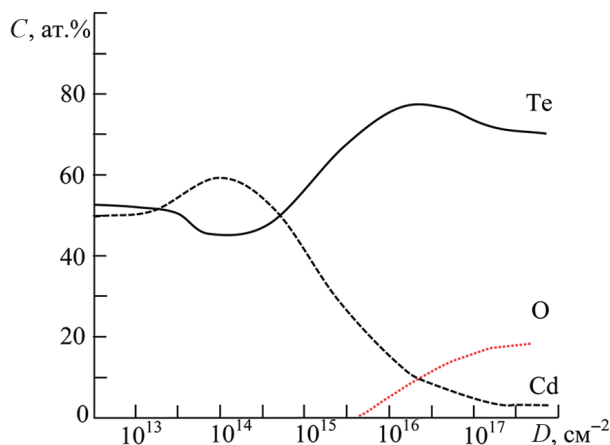


Рис. 6. Зависимость поверхностной концентрации атомов Cd, Te и O от дозы облучения для CdTe, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 15$ кэВ.

центрация Te сначала, при $D \approx (7-8) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ проходит через минимум (~ 40 ат. %), а затем при $D \approx 10^{16} \text{ см}^{-2}$ через максимум (~ 80 ат. %). Начиная с $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на поверхности появляются атомы O и при $D \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$ C_O составляет 14–15 ат. %. При $D \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$ поверхностные концентрации Te, Cd и O соответственно устанавливаются на уровне ~ 80 ат. %, 6 ат. %, 14 ат. %. Дальнейшее увеличение D не приводит к заметному изменению состава поверхности. Поверхностные слои CdTe, начиная с $D \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ полностью разупорядочиваются.

На рис. 7 приведены профили распределения атомов кислорода по глубине d для CdTe/Мо(111) имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 15$ кэВ при дозе $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до и после отжига при $T = 800$ К. Видно, что после ионной имплантации зависимость C_O от d имеет широкий максимум. Постимплантационный отжиг в зависимости от

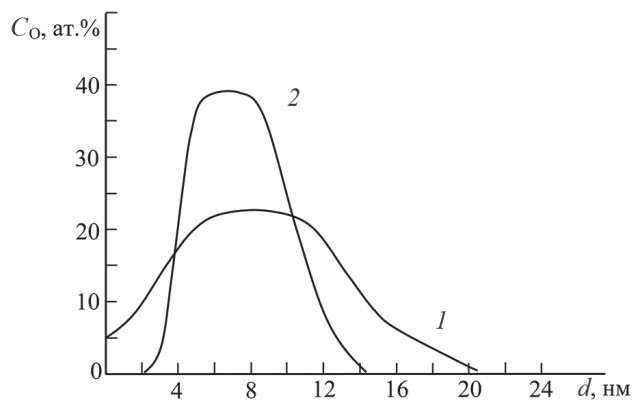


Рис. 7. Концентрационные профили распределения атомов O по глубине для CdTe имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 15$ кэВ при дозе $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$: 1 – до прогрева; 2 – после прогрева при $T = 800$ К.

температуры приводит к перераспределению атомов O, Cd и Te в ионно-легированном слое и кристаллизации разупорядоченных слоев. Отжиг при каждой T проводился в течение 30 мин. При $T = 800$ К образовалась поликристаллическая структура. При этом концентрация O в максимуме увеличивается до 50–55 ат. %, общая концентрация O (площадь под кривой $C_O(d)$) немного уменьшается и положение максимума немного смещается в сторону поверхности (рис. 7). При этом на глубине $d = 6-7$ нм формируется слой $CdTeO_3$ с толщиной ~ 4 нм. В результате образуется трехслойная система $CdTe/CdTeO_3/CdTe$. Между этими слоями содержится переходный слой типа $Cd_{1-x}Te_xO_3$ ($x = 0-0,5$). Дальнейшее увеличение приводило к разложению соединения $CdTeO_3$ и испарению атомов кислорода. Полное испарение кислорода происходило ~ 1100 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые методом имплантации ионов O_2^+ с $E_0 = 5$ кэВ в CdTe с последующим отжигом на поверхности CdTe получены поликристаллические нанопленки $CdTeO_3$ с толщиной от ~ 30 до 100 Å. Изучены состав, морфология, кристаллическая и электронная структура этих трехкомпонентных нанопленок. В частности показано, что значение E_g для пленки $CdTeO_3$ составляет ~ 2.50 эВ. Определены оптимальные условия имплантации ионов O_2^+ (энергия и доза) и последующего отжига для получения нанопленочной системы $CdTe/CdTeO_3/CdTe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bube R.H. // Proc. of the Symp. Mater. New Process. Technol. Photovolt. V. 83–11. (New Jersey, 1983) P. 359.
2. Lee C.H., Park S.W., Jaesun Lee et al. // J. Electron. Mater. 1998. V. 27. No. 6. P. 668.
3. Рыжков М.С., Худайбердиев Д.А., Козлов Д.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 4. С. 230; Ryzhkov M.S., Khudaiberdiev D.A., Kozlov D.A. et al. // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 4. P. 202.
4. Orletskyi I.G., Plashchuk M.I., Maistruk E.V. et al. // Ukr. J. Phys. 2019. V. 64. No. 2. P. 164.
5. GuillénCervantes A., BecerrilSilva M., SilvaLópez H.E. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 7133.
6. Жанаберганов Ж., Мирсагатов Ш.А., Каражанов С.Ж., Музаффарова С. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 21. С. 82; Zhanabergenov Zh., Mirsagatov Sh.A., Karazhanov S. Zh., Muzaffarova S. // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. No. 11. P. 917.
7. Умирзаков Б.Е., Содикжанов Ж.Ш., Ташмухамедова Д.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47.

- № 12. С. 3; *Umirzakov B.E., Sodikjanov J.Sh., Tashmukhamedova D.A. et al.* // *Tech. Phys. Lett.* 2021. V. 47. No. 8. P. 620.
8. *Селькин А.В., Юлдашев Н.Х.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 6. С. 879; *Selkin A.V., Yuldashev N.Kh.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. № 6. P. 771.
 9. *Kapadnis R.S., Kale S.S., Wagh V.G.* // *IOSR-JEN.* 2013. V. 3. No. 8. P. 01.
 10. *Михайлов Н.Н., Ремесник В.Г., Аleshкин В.Я. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 6. С. 861; *Mikhailov N.N., Remesnik V.G., Aleshkin V.Ya. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 6. P. 755.
 11. *Иконников А.В., Криштопенко С.С., Бовкун Л.С. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2022. Т. 116. № 8. С. 535; *Ikonnikov A.V., Krishtopenko S.S., Bovkun L.S. et al.* // *JETP Lett.* 2022. V. 116. No. 8. P. 547.
 12. *Рыжков М.С., Козлов Д.А., Худайбердиев Д.А. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2022. Т. 117. № 1. С. 50; *Ryzhkov M.S., Kozlov D.A., Khudaiberdiev D.A. et al.* // *JETP Lett.* 2023. V. 117. No. 1. P. 44.
 13. *Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Хушея Т.А.Н., Яцык И.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 14. С. 1682; *Ulanov V.A., Zainullin R.R., Housheya T.A.N., Yatsyk I.V.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 12. P. 1337.
 14. *Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В., Еремина Е.О.* // *ФТП.* 2010. Т. 44. № 7. С. 978; *Belyaev A.P., Rubets V.P., Antipov V.V., Eremina E.O.* // *Semiconductors.* 2010. V. 44. No. 7. P. 946.
 15. *Клюй Н.И., Лозинский В.Б., Лукьянов А.Н. и др.* // *ЖТФ.* 2012. Т. 82. № 8. С. 83; *Klyui N.I.,*
 - Lozinskii V.B., Luk'yanov A.N. et al.* // *Techn. Physics.* 2012. V. 57. No. 8. P. 1121.
 16. *Wang F., Schwartzman A., Fahrenbruch A.L. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 1469.
 17. *Espinoza-Beltrán F.J., Sánchez-Sinencio F., Zelaya-Angel O. et al.* // *Japan. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30. Part 2. Art. No. L1715.
 18. *Espinoza-Beltrán F.J., Zelaya O., Sánchez-Sinencio F. et al.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1993. V. 11. P. 3062.
 19. *Zapata-Navarro A., Zapata-Torres M., Sosa V. et al.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1994. V. 12. P. 714.
 20. *Werthen J.G., Häring J.P., Bube R.H.* // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 1159.
 21. *Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е.* // *Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл.* 2014. № 4. С. 24; *Boltaev Kh.Kh., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E.* // *J. Surface Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2014. V. 8. No. 2. P. 326.
 22. *Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Джуробекова Ф.Г., Умирзаков Б.Е.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 2. С. 162; *Ergashov E.S., Tashmukhamedova D.A., Djurabekova F.G., Umirzakov B.E.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. No. 2. P. 138.
 23. *Ташмухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б.* // *Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл.* 2016. V. 12. P. 89; *Tashmukhamedova D.A., Yusupjanova M.B.* // *J. Surface Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2016. V. 10. No. 6. P. 1273.

Analysis of the change in the composition of the CdTe surface upon implantation of O_2^+ ions and subsequent annealing

A. A. Abduvaitov¹, Kh. Kh. Boltaev¹, B. E. Umirzakov¹,
D. A. Tashmukhamedova^{1, *}, G. Abdurakhmanov²

¹ *Islam Karimov Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095, Uzbekistan*

² *Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan, Tashkent, 100174, Uzbekistan*

* e-mail: ftmet@mail.ru

The methods of implantation of O_2^+ ions into a single-crystal CdTe/Mo(111) film followed by annealing at $T = 800$ K for 30 min resulted in the obtained CdTeO₃ film. It has been established that in the valence band of the CdTeO₃ film there is a 3rd maximum due to the excitation of electrons from 5s Cd electrons and 2p O electrons and bending 5s Cd + 2pO electrons. At implantation of O_2^+ ions with $E_0 \geq 10$ keV, Cd-Te-O type compounds were formed in the near-surface layer; therefore, a three-layer nanosystem of the CdTe/CdTeO/CdTe type was formed.

Keywords: ion implantation, annealing, nanoscale layers, distribution profiles, hidden layers, band gap