

УДК 533.537

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

© 2024 г. А. А. Абдуваитов<sup>1</sup>, Х. Х. Болтаев<sup>1</sup>, Б. Е. Умирзаков<sup>1</sup>,  
Д. А. Ташмухамедова<sup>1, \*</sup>, Г. Абдурахмонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup> Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

\* E-mail: [ftmet@mail.ru](mailto: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 CdTeO<sub>3</sub>. Установлено, что в валентной зоне пленки CdTeO<sub>3</sub> 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<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> 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<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (например, Me-CdTe-CdS, CdTe-CdTeO<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>/CdTeO<sub>3</sub>/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 Ar-N<sub>2</sub>O, а атомные концентрации компонентов пленки представлены как функция парциального давления N<sub>2</sub>O.

При этом авторы стехиометрию пленок представляли в виде: Cd<sub>1+x</sub>Te<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. 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  $z = 1$ ), CdTeO<sub>3</sub> ( $x = 0, y = 1$  и  $z = 3$ ) и TeO<sub>2</sub> ( $x = 0, y = 1, z = 2$  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 CdTeO<sub>3</sub> 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 CdTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [20].

В последние 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  $\sim 1$  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 ускоряемые электрическим полем «катод-анод» электроны, под действием магнитного поля соленоида движутся по спиралеобразной кольцевидной траектории, и эффективно ионизируют 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  $\sim 3$  до  $\sim 10$  мм, а плотность тока  $O_2^+$  – от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $10^{-3}$  А·см $^{-2}$ . Аналогичном образом были получены также ионы  $Ar^+$ .

Профиля 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  $Ar^+$ . Это позволило уменьшить шероховатость поверхности (всех трех образцов) до 20–25 Å (рис. 1).

На рис. 2 представлен спектр, снятый рентгеноуским дифрактометром хорошо очищенного монокристалла CdTe(111). Рентгенограмма показывает, что пленка кадмий теллурита 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

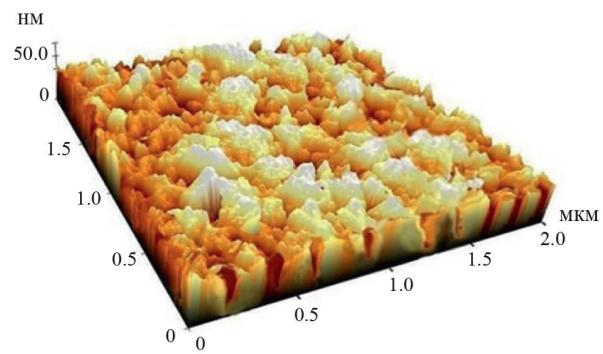


Рис. 1. ACM-изображение поверхности пленки CdTe.

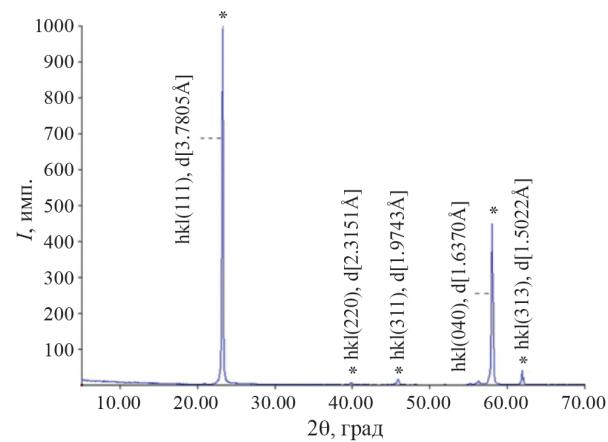


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ CdTe (111).

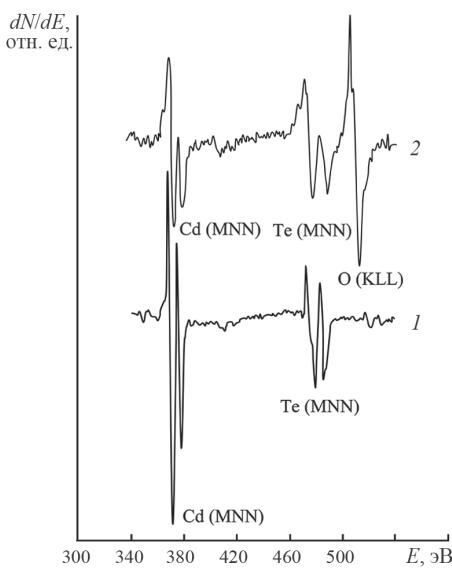


Рис. 3. Оже-спектры: 1 – чистого CdTe (111); 2 – CdTe (111) имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 8 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ .

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  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . 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  $\sim 19$ ,  $22$  и  $59$  ат. %. После прогрева при  $T = 800$  К этой системы образовалась пленка с примерным составом CdTeO<sub>3</sub>. Расчеты показали, что на поверхности пленки CdTe имеются  $\sim 50$  ат. % Cd,  $\sim 48$  ат. % Te, а общая концентрация атомов кислорода и углерода составляет  $\sim 1.5$ – $2.0$  ат. %.

На рис. 4 приведены профили распределения атомов кислорода по глубине  $h$  системы CdTeO<sub>3</sub>/CdTe. Видно, что до глубины 20–25 Å концентрация кислорода C<sub>O</sub> практически не меняется,

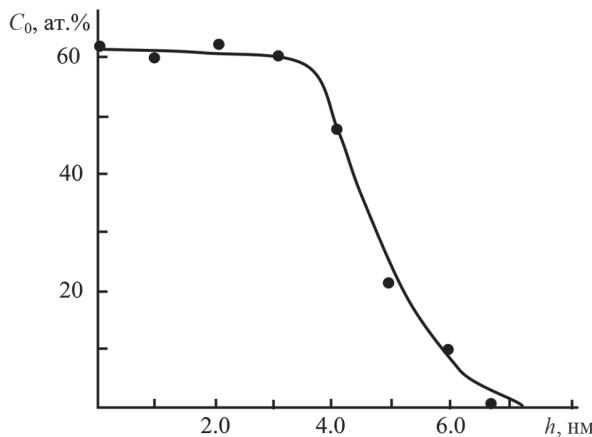


Рис. 4. Профиль распределения атомов О по глубине системы CdTeO<sub>3</sub>/CdTe(111).

а в интервале  $h \approx 25$ – $50$  Å уменьшается от  $\sim 60$  ат. % до нуля. Из этого следует, что толщина пленки CdTeO<sub>3</sub> составляет  $\sim 20$ – $25$  Å, а толщина переходного слоя  $\sim 30$  Å.

На рис. 5 приведены спектры фотоэлектронов, полученные при  $h\nu = 10.8$  эВ для CdTe и для CdTe с пленкой CdTeO<sub>3</sub>, 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<sub>3</sub> на спектре обнаруживаются 3 пика, обусловленные

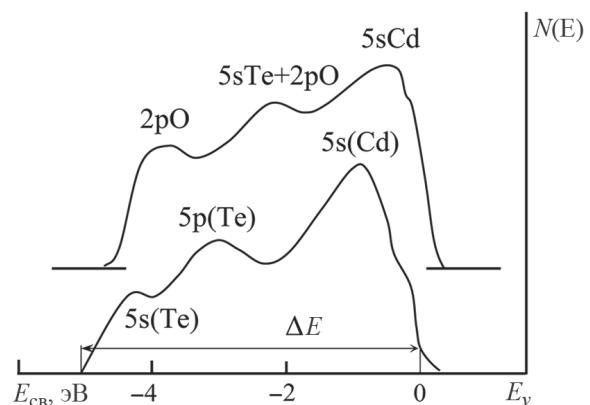


Рис. 5. Спектры фотоэлектронов для: 1 – CdTe (111); 2 – CdTe (111) с пленкой CdTeO<sub>3</sub>.

возбуждением 5s-электронов Cd, возбуждением электронов из гибридизированных 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<sub>3</sub> (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<sub>3</sub> значительно больше, чем  $E_g$  плен-

Таблица 1. Параметры энергетических зон CdTe(111) и CdTeO<sub>3</sub>

| Образец            | Параметры зон, эВ |       |       |
|--------------------|-------------------|-------|-------|
|                    | $E_v$             | $E_c$ | $E_g$ |
| CdTe               | 5.65              | 4.20  | 1.45  |
| CdTeO <sub>3</sub> | 6.60              | 4.10  | 2.50  |

ки CdTe. Необходимо отметить, что значение  $E_g$  пленки CdTeO<sub>3</sub> полученный нами существенно отличается от  $E_g$  для наночастиц CdTeO<sub>3</sub> ( $E_g = 3.3$  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  $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  концентрация Cd увеличивается на 10–12 ат. %, в интервале  $D = 10^{15}$ – $10^{16} \text{ см}^{-2}$  – резко уменьшается до  $\sim 8$ – $10$  ат. %, а затем при  $D \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  – заметно не меняется. При этом поверхностная кон-

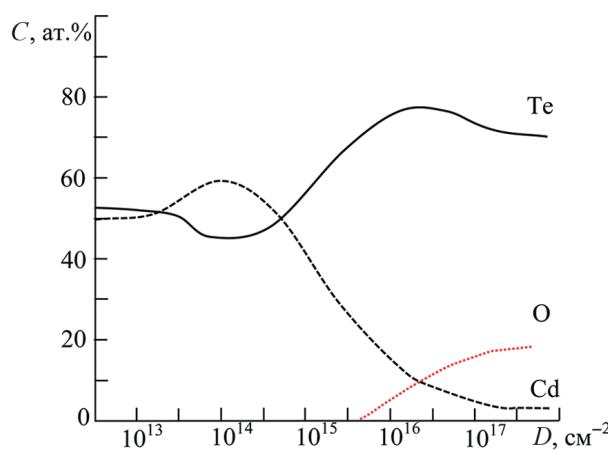


Рис. 6. Зависимость поверхностной концентрации атомов Cd, Te и O от дозы облучения для CdTe, имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 15$  кэВ.

центрация Te сначала, при  $D \approx (7-8) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  проходит через минимум ( $\sim 40$  ат. %), а затем при  $D \approx 10^{16} \text{ см}^{-2}$  через максимум ( $\sim 80$  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  $\sim 80$  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/Mo(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

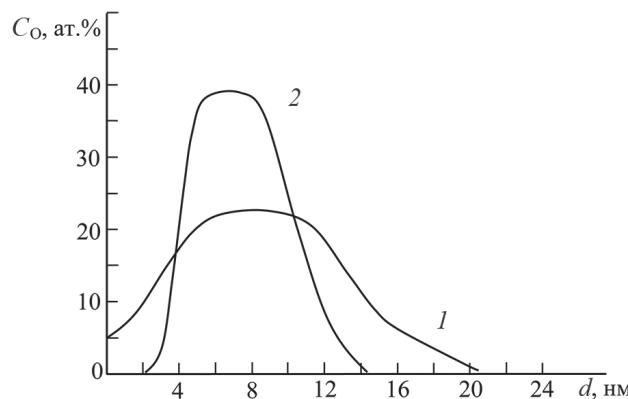


Рис. 7. Концентрационные профили распределения атомов O по глубине для CdTe имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 15$  кэВ при дозе  $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ : 1 – до прогрева; 2 – после прогрева при  $T = 800$  К.

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 смешается в сторону поверхности (рис. 7). При этом на глубине  $d = 6-7$  нм формируется слой  $\text{CdTeO}_3$  с толщиной  $\sim 4$  нм. В результате образуется трехслойная система CdTe/CdTeO<sub>3</sub>/CdTe. Между этими слоями содержится переходный слой типа  $\text{Cd}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0,5$ ). Дальнейшее увеличение приводило к разложению соединения  $\text{CdTeO}_3$  и испарению атомов кислорода. Полное испарение кислорода происходило  $\sim 1100$  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  $\text{CdTeO}_3$  с толщиной от  $\sim 30$  до  $100$  Å. Изучены состав, морфология, кристаллическая и электронная структура этих трехкомпонентных нанопленок. В частности показано, что значение  $E_g$  для пленки  $\text{CdTeO}_3$  составляет  $\sim 2.50$  эВ. Определены оптимальные условия имплантации ионов  $O_2^+$  (энергия и доза) и последующего отжига для получения нанопленочной системы CdTe/CdTeO<sub>3</sub>/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., Ilashchuk 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. Жанабергенов Ж., Мирсагатов Ш.А., Каражанов С.Ж., Музффарова 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. Михайлова Н.Н., Ремесник В.Г., Алешикин 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.H., 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., Ташмукхамедова 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., Ташмукхамедова Д.А., Джурабекова 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. Ташмукхамедова 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. Abduvaitov<sup>1</sup>, Kh. Kh. Boltaev<sup>1</sup>, B. E. Umirzakov<sup>1</sup>,  
D. A. Tashmukhamedova<sup>1, \*</sup>, G. Abdurakhmanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Islam Karimov Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095, Uzbekistan

<sup>2</sup> 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 CdTeO<sub>3</sub> film. It has been established that in the valence band of the CdTeO<sub>3</sub> 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