

УДК 533.537

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛЕНОК CdS

© 2019 г. Б. Е. Умирзаков<sup>1, \*</sup>, Д. А. Ташмухамедова<sup>1, \*\*</sup>,

Э. А. Раббимов<sup>2</sup>, Ж. Ш. Содикжанов<sup>1</sup>, А. Н. Уроков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Ташкент, 100095 Узбекистан

<sup>2</sup>Джизакский политехнический институт, Джизак, 130100 Узбекистан

\*E-mail: [fmjet@rambler.ru](mailto:fmjet@rambler.ru)

\*\*E-mail: [fmjet@mail.ru](mailto:fmjet@mail.ru)

Поступила в редакцию 05.02.2019 г.

После доработки 27.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Методом бомбардировки ионами  $\text{Ag}^+$  поверхности CdS получены нанопленки Cd толщиной 10–12 Å. Показано, что полученные нанопленочные системы Cd–CdS перспективны как для создания гетероструктур типа металл–диэлектрик–полупроводник, полупроводник–диэлектрик–полупроводник, так и для получения наноразмерных барьерных слоев и сверхтонких омических контактов на поверхности полупроводников.

**Ключевые слова:** электронная структура, пленки CdS, состав, профили распределения, распыление, ионная бомбардировка, наноразмерные структуры.

**DOI:** 10.1134/S1028096019120343

### ВВЕДЕНИЕ

На основе пленок CdS в настоящее время изготавливают различные виды датчиков, фотоэлементов, резонаторы излучения, солнечные элементы. Поэтому исследованию процессов формирования, морфологии, состава, структуры и свойств пленок (частиц) CdS и гетеросистемам на их основе посвящено большое число работ [1–7]. Исследования, проведенные в последние годы, показывают, что наноразмерные структуры этих материалов также перспективны для создания новых приборов твердотельной наноэлектроники [8–11]. Использование полупроводниковых материалов во многих случаях связано с получением на их поверхности однородных сплошных тонких пленок металлов или полупроводников толщиной ~10–50 Å. Такие пленки обычно создают напылением атомов необходимого металла на поверхность полупроводников в условиях сверхвысокого вакуума. Однако получение однородных сплошных пленок толщиной  $d \leq 50$  Å напылением – очень трудная задача. Кроме того, между осаждаемой пленкой и подложкой образуется тонкий слой оксида. Для получения сверхтонких однородных слоев в последние годы чаще всего используют метод низкоэнергетической ионной имплантации. В [12, 13] предложен новый способ получения наноконтактов на поверхности полупроводников на примере пленок Si(111). Суть ме-

тода заключается в том, что сначала на поверхности Si методом высокодозной ( $D = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) имплантации ионов  $\text{Co}^+$  в сочетании с отжигом создают нанопленки силицида кобальта толщиной 45–50 Å, затем на нее напыляют атомы контактирующего металла (Al). Пленки  $\text{CoSi}_2$  обладают свойствами металла ( $\rho = 3 \times 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Методом ионной имплантации такие же однородные пленки сложного состава получены на поверхности GaAs и  $\text{CaF}_2$  [14, 15].

Полупроводники с очень тонкими слоями металла перспективны для создания омических контактов, барьерных слоев, быстродействующих приборов на основе барьера Шоттки, нанопленочных гетероструктур металл–диэлектрик–полупроводник и полупроводник–диэлектрик–полупроводник для сверхвысокочастотных транзисторов и сверхбольших интегральных схем. Однако подобные исследования пленок и образцов CdS до сих пор практически не проводились. Отметим, что основным недостатком метода ионной бомбардировки является то, что металлические пленки можно получать только на поверхности бинарных материалов, одним из компонентов которой является данный металл.

Основной целью работы было исследование процессов формирования наноразмерных структур на поверхностных слоях CdS при бомбарди-

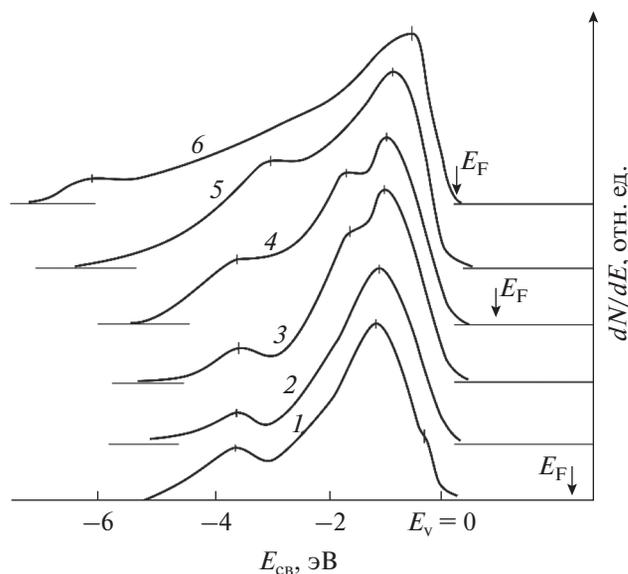
ровке ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1-3$  кэВ разными дозами и изучение их состава, структуры и электронных свойств.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования были поликристаллические пленки CdS *n*-типа толщиной  $\sim 1$  мкм, выращенные на поверхности стекла  $\text{SnO}_2$  методом термического испарения в вакууме  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст. [2]. Ионную бомбардировку и напыление атомов осуществляли перпендикулярно поверхности мишени в вакууме не хуже  $10^{-6}$  Па. Исследования проводили с использованием методов электронной оже-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и дифракции быстрых электронов. Профили распределения атомов по глубине определяли методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с послойным травлением ионами аргона с энергией  $E_0 = 2$  кэВ под углом  $5^\circ-10^\circ$  относительно поверхности образца.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

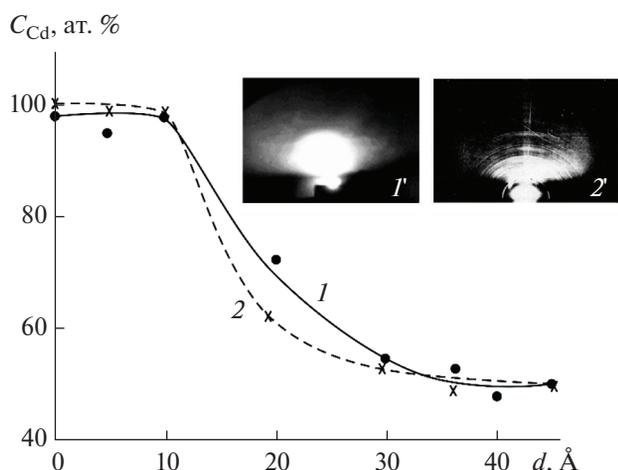
Перед ионной бомбардировкой пленки CdS очищали путем прогрева при  $T = 1200$  К в течение 3–4 ч. Поверхностная концентрация кислорода составляла  $\sim 1-1.5$  ат. %. На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры хорошо очищенной пленки CdS, бомбардированной ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ разными дозами  $D = 10^{14}-10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ . По оси абсцисс отложена энергия связи  $E_{\text{св}}$  электронов. При отсчете энергии за “нуль” принимали положение потолка валентной зоны CdS. Положения уровня Ферми  $E_F$  и его изменение при ионной бомбардировке показаны стрелками. На всех кривых использован один и тот же масштаб по вертикали, выбранный таким образом, чтобы площадь под кривой была пропорциональна величине квантового выхода электронов из образцов. В спектре чистой пленки CdS (кривая 1) обнаруживаются особенности при значениях энергии  $E_{\text{св}} \approx -0.7, -1.3$  и  $-3.6$  эВ. Можно полагать, что в формировании основного максимума ( $E_{\text{св}} \approx -1.3$  эВ) преимущественно участвуют  $5s$ -электроны Cd. Особенности при  $E_{\text{св}} \approx -3.6$  эВ могут быть обусловлены возбуждением электронов из гибридных уровней  $5s$  кадмия и  $3p$  серы, а особенность при  $E_{\text{св}} = -0.7$  эВ – возбуждением электронов из поверхностных состояний пленки CdS. При ионной бомбардировке основные изменения в спектре фотоэлектронов происходят, начиная с дозы ионов  $5 \times 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$ . Наблюдается некоторое уменьшение интенсивности основного пика CdS, и вблизи него появляется новая особенность. Увеличение дозы облучения до



**Рис. 1.** Спектры фотоэлектронов, снятые после бомбардировки пленки CdS ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ при дозах  $D$ : 1 – 0 (чистый CdS); 2 –  $5 \times 10^{14}$ ; 3 –  $10^{15}$ ; 4 –  $5 \times 10^{15}$ ; 5 –  $10^{16}$ ; 6 –  $5 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  (кривые 5 и 6 сняты при двукратном увеличении  $dN/dE$ ).

$D = 5 \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$  приводит к усилению этой особенности, к некоторому уменьшению интенсивности основного пика и смещению его положения (на  $\sim 0.2$  эВ) в сторону больших значений энергии. Одновременно исчезает пик, обусловленный поверхностными состояниями, существенно уменьшается и уширяется пик при  $E_{\text{св}} \approx -3.6$  эВ. При дозе  $D = 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  в области  $E_{\text{св}} \approx -1.5$  эВ вместо двух пиков вновь появляется один пик, и при  $D = 5 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  наблюдается фотоэлектронный спектр, характерный для пленок металла, что подтверждается совпадением положений  $E_F$  и  $E_V$ .

Динамику изменения структуры спектра фотоэлектронов CdS при бомбардировке ионами  $\text{Ag}^+$ , опираясь на результаты электронной оже-спектроскопии, можно объяснить следующим образом. В интервале  $D = (5 \times 10^{14})-(5 \times 10^{15})$   $\text{см}^{-2}$  в оже-спектрах наблюдалось увеличение интенсивности пика, характерного для несвязанных атомов серы. По-видимому, при этих дозах вследствие разложения CdS атомы серы преимущественно диффундируют к поверхности. Следовательно, поверхностные слои обогащаются атомами S, а приповерхностные слои – атомами Cd. При невысоких дозах ионов на поверхности образцов формируются отдельные нанокластерные фазы. С ростом дозы размеры этих фаз увеличиваются, и при больших дозах ( $D \geq 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ ) происходит перекрывание границ соседних фаз и формируется сплошной, полностью разупорядоченный слой.



**Рис. 2.** Профили распределения атомов Cd по глубине  $d$  пленки CdS после бомбардировки ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до (1) и после (2) прогрева при  $T = 900$  К в течение 30 мин. На вставках – картины дифракции быстрых электронов до (1) и после (2) прогрева.

Поэтому при увеличении  $D$  от  $5 \times 10^{14}$  до  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  концентрация S на поверхности растет, а высота основного пика CdS уменьшается и вследствие частичного разупорядочения поверхности немного смещается в сторону больших значений энергии. При  $D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  начинается десорбция атомов S с поверхностных слоев, максимальное испарение (98–99 ат. %) происходит при  $D = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Дальнейшее увеличение  $D$  не приводит к изменению состава и структуры поверхности CdS, т.е.  $D = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  является дозой насыщения  $D_n$ . При  $D = D_n$  поверхностная концентрация S не превышает 1–2 ат. %, и поверхность CdS покрывается однородным аморфным слоем Cd с толщиной 10–12 Å (рис. 2).

**Таблица 1.** Параметры энергетических зон поверхности CdS после бомбардировки ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ в зависимости от дозы  $D$

Параметры зон	$D, 10^{15} \text{ см}^{-2}$			
	0	0.50	5.0	50
$\Phi$ , эВ	6.35	5.9	5.0	4.3
$E_g$ , эВ	2.45	2.4	1.5	0
$\varphi$ , эВ	4.2	–	3.7	4.3
$\chi$ , эВ	3.9	3.5	3.5	4.3

Примечание:  $\Phi$  – фотоэлектронная работа выхода, которая соответствует потолку валентной зоны  $E_v$  относительно уровня вакуума,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\varphi$  – термоэлектронная работа выхода, которая соответствует уровню Ферми  $E_F$ ,  $\chi$  – сродство к электрону.

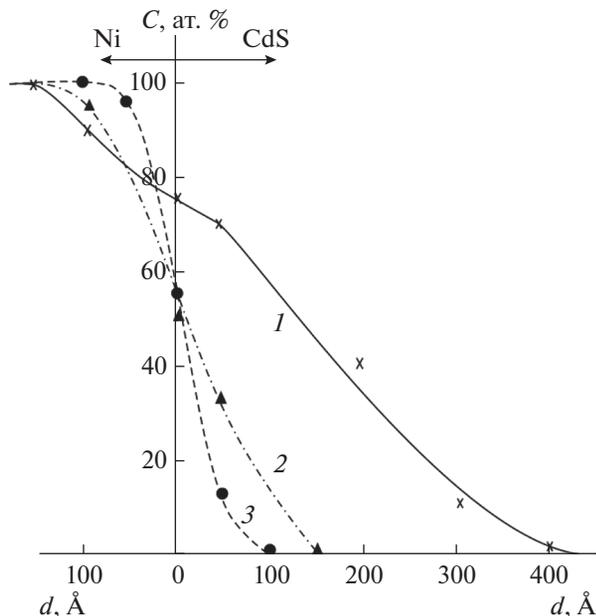
На основе анализа спектров (рис. 1) оценены основные параметры энергетических зон CdS, подвергнутого бомбардировке разными дозами ионов  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ (табл. 1). Из таблицы видно, что ионная бомбардировка приводит к существенному изменению параметров зон. При средних дозах вследствие образования различных дефектов в запрещенной зоне вблизи  $E_v$  и  $E_c$  (дно зоны проводимости) образуются узкие зоны акцепторных и донорных уровней, следовательно, среднее значение  $E_g$  пленки уменьшается. При высоких дозах происходит металлизация поверхностных слоев (рис. 2), и значение  $E_g$  уменьшается почти до нуля. Прогрев этой системы до  $T = 900$  К приводил к полному испарению (в пределах чувствительности метода электронной оже-спектроскопии) атомов S с поверхности, увеличению концентрации  $C_{\text{Cd}}$  до 100 ат. % и частичной кристаллизации пленок Cd (рис. 2, вставки). Между пленкой Cd и CdS формируется тонкий переходной слой (~15–20 Å), в котором концентрация Cd уменьшается от 98–100 до ~50 ат. % (рис. 2).

При высоких дозах облучения слой оксида не образуется как на поверхности, так и на границе раздела Cd–CdS. Это, прежде всего, обусловлено тем, что при ионной бомбардировке происходит эффективная очистка поверхностных слоев от различных примесей, в том числе от атомов O. Высота барьера Шоттки на границе Cd–CdS составляла ~0.4 эВ.

Увеличение энергии ионов до  $E_0 = 3$  кэВ способствовало увеличению толщины пленки Cd всего на 3–4 Å, что, вероятно, связано с увеличением интенсивности распыления пленки Cd с ростом энергии ионов. При низких энергиях ионов  $\text{Ag}^+$  ( $E_0 = 0.5$ –0.8 кэВ) толщина пленки Cd не превышает 5–6 Å, и в этих слоях концентрация серы увеличивается до 3–5 ат. %. Можно полагать, что наиболее оптимальной энергией получения чистой пленки Cd/CdS является  $E_0 = 1$ –2 кэВ.

Одной из основных проблем микроэлектроники, особенно в больших и ультрабольших интегральных схемах, является создание надежных контактов. К контактам (контактирующему материалу), создаваемым на поверхности субмикронных слоев, предъявляют более высокие требования, чем к контактам в случае “толстых” пленок. Эти требования становятся гораздо более жесткими, если контакты создают для сверхвысокочастотных приборов. Одним из основных требований является малая толщина переходного слоя ( $d \leq 100$ –150 Å) металл–полупроводник. Для уменьшения глубины диффузии атомов контактирующего металла в полупроводник на поверхности полупроводника создается барьерный слой.

Дальнейшие исследования показали, что формирование пленки Cd на поверхности CdS при-



**Рис. 3.** Распределение в контактирующем слое Ni–CdS концентрации  $C_{Ni}$  по глубине пленки CdS: 1 – чистая пленка; 2 – после бомбардировки ионами  $Ag^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$ ; 3 – после отжига бомбардированного ионами образца при  $T = 900$  К в течение 30 мин. Толщина пленки никеля  $\sim 1000$  Å.

водит к резкому уменьшению глубины проникновения атомов контактирующего металла в CdS и создает условия для получения наноразмерных контактов. Для этого на поверхность исследуемых пленок CdS в условиях высокого вакуума напыляли слой атомов Ni толщиной  $\sim 1000$  Å. На рис. 3 приведен профиль распределения Ni по глубине чистой и бомбардированной ионами пленки CdS. Видно, что в случае чистой пленки глубина проникновения Ni составляет до 400–500 Å. После ионной бомбардировки она уменьшается в три–четыре раза. Постимплантационный отжиг при  $T = 900$  К приводит к заметному увеличению глубины диффузии Ni относительно исходного образца. Однако и в этом случае глубина проникновения Ni небольшая и не превышает 150–200 Å. Удельное сопротивление контактирующего слоя в системе Ni–CdS и Ni–Cd–CdS составляла не более 1 мкОм · см. Объемное удельное сопротивление системы металл–CdS практически не изменяется и находится в пределах  $\sim 5 \times 10^6$  Ом · см.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бомбардировки ионами  $Ag^+$  с низкой энергией ( $E_0 \leq 3$  кэВ) и высокой дозой ( $D \leq 5 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$ ) получены нанопленочные системы Cd–CdS с узким переходным слоем. Установлено, что при низких дозах ионов ( $D \leq 5 \times 10^{15}$   $cm^{-2}$ )

поверхность обогащается атомами S, а при высоких дозах – атомами Cd. Эти изменения приводят к изменению плотности состояний валентных электронов и параметров энергетических зон. В частности, на всех этапах ионной бомбардировки значение  $E_g$  монотонно уменьшается и при высоких дозах ионов приближается к нулю. Показано, что наличие Cd на поверхности CdS способствует резкому уменьшению глубины проникновения атомов контактирующего металла в пленку CdS и получению надежных омических контактов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамчук В.К., Федосеев С.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 3. С. 523.
2. Жанабегенов Ж., Мирсагатов Ш.А., Каражанов С.Ж. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. С. 915. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9172742>
3. Беляев А.П., Рубец В.П., Антюпов В.В. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 204. <http://journals.ioffe.ru/articles/5728>
4. Murali K.R., Matheline M., John R. // Chalcogenide Lett. 2009. V. 6. № 9. P. 483. [http://www.chalco-gen.ro/483\\_Murali-aug22.pdf](http://www.chalco-gen.ro/483_Murali-aug22.pdf)
5. Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Козловский А.В., Мальяр И.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 116. <http://journals.ioffe.ru/articles/41749>
6. Батырев А.С., Бисенчалиев Р.А., Новиков Б.В. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 4. С. 639. <http://journals.ioffe.ru/articles/985>
7. Морозова Н.К., Данилевич Н.Д. // ФТП. 2010. Т. 44. № 4. С. 458. <http://journals.ioffe.ru/articles/7092>
8. Rempel A.A., Magerl A. // Acta Crystallogr. A. 2010. V. 66. P. 479. <https://doi.org/10.1107/S010876731001250X>
9. Крылов П.Н., Романов Э.А., Федотова И.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 5. С. 65.
10. Chan W.C.W., Nie S. // Science. 1998. V. 281. P. 2016. <https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2016>
11. Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 443. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.03.44252.1858>
12. Мурадкбиллов Д.М., Таимухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 10. С. 58. [Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 5. P. 967.]
13. Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 2. С. 119.
14. Donaev S.B., Djurabekova F.G., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Physica Status Solidi (C). 2015. 12(1–2), С. 89. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400156>
15. Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.K., Tashmukhamedova D.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 572. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)01151-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)01151-9)

## Effect of Ion Bombardment on Density of States of Valent Electrons of CdS Films

**B. E. Umirzakov, D. A. Tashmukhamedova, E. A. Rabbimov, J. Sh. Sodikjanov, A. N. Urokov**

Cd nanofilms of 10–12 Å in thickness have been obtained by bombarding CdS surface with Ar<sup>+</sup> ions. The obtained Cd–CdS nanofilm systems are shown to be promising both for the creation of metal–insulator–semiconductor, semiconductor–insulator–semiconductor-type heterostructures, and for the preparation of nanosized barrier layers and hyperfine ohmic contacts on the semiconductor surfaces.

**Keywords:** electron structure, CdS films, composition, distribution profile, spraying, ion bombardment, nanosize structure.