

УДК 537.533.7.8

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ И ПРОФИЛЕЙ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Ni–CdS

© 2022 г. А. А. Абдувайитов^а, Х. Х. Болтаев^{а, *}, Г. А. Розиков^б

^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^бТашкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Ташкент, 100100 Узбекистан

*e-mail: khurshid.boltaev@gmail.com

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 22.01.2022 г.

Методами электронной оже-спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии исследованы концентрация атомов неконтролируемых примесей, их химический состав на поверхности пленок Ni, а также профили распределения атомов некоторых примесей в пленках Ni и на границе системы Ni–CdS. Пленки Ni толщиной 0.5–1 мкм получены методом термического испарения в вакууме (~10⁻⁶ Па). В хорошо обезгаженной пленке Ni, кроме кислорода и углерода, обнаружены примесные атомы более 10 элементов, однако их общая концентрация составляет ~1–1.5 ат. %. Эти примесные атомы проникают в слой Ni из подложки CdS, глубина их проникновения составляет 0.3–0.4 мкм. На границе системы Ni–CdS концентрация кислорода достигала 8–10 ат. %, в результате чего формировались соединения типа NiO и NiO₂.

Ключевые слова: состав, профили распределения, примесные атомы, пленки Ni, оже-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов.

DOI: 10.31857/S1028096022100028

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам пленки CdS и их трехкомпонентные твердые растворы (например, Cd_xHg_{1-x}Te) широко используются при создании различных видов фотодетекторов, фотоприемников, солнечных элементов и других чувствительных приборов, нано- и оптоэлектроники [1–8]. Особое значение имеет нанесение на их поверхность тонких надежных омических контактов. Ухудшение контакта вследствие его загрязнения (в особенности окисления) и уменьшения адгезии пленки, взаимной диффузии основных и примесных элементов на границе металлической пленки и полупроводника, и других причин во многих случаях приводит к негодности полупроводниковых приборов [9–12].

Основные дефекты вблизи контакта образуются из-за несоответствия типа и параметров кристаллических решеток металла и полупроводника. В частности, исследования структуры границ раздела Me–Si нанометровой толщины, подвергнутой термообработке в интервале температур $T = 330–870$ К, показали, что вблизи границы вследствие низкотемпературной диффузии образуется аморфный слой кремния [13]. В работе [14] для

уменьшения взаимной диффузии на границе раздела Ni–CdS использован метод низкоэнергетической бомбардировки CdS ионами Ag⁺. В результате облучения на поверхности CdS образовались барьерные слои Cd толщиной 10–12 Å, что в 3–4 раза уменьшило глубину взаимной диффузии атомов Ni и CdS. Необходимо отметить, что наличие атомов химически активных примесных элементов (O, K, Ca и других) в составе контактирующего металла и полупроводника существенно влияет на качество контакта.

Такие исследования для систем Me–CdS пока не проведены. В настоящей работе изучены состав неконтролируемых примесей, содержащихся в Ni и CdS, и их профили распределения по глубине на границе раздела Ni–CdS.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок Ni на поверхности CdS/SnO₂, изучение состава неконтролируемых примесей на поверхности и их профилей распределения по глубине системы Ni/CdS осуществлено в универсальной сверхвысоковакуумной установке типа

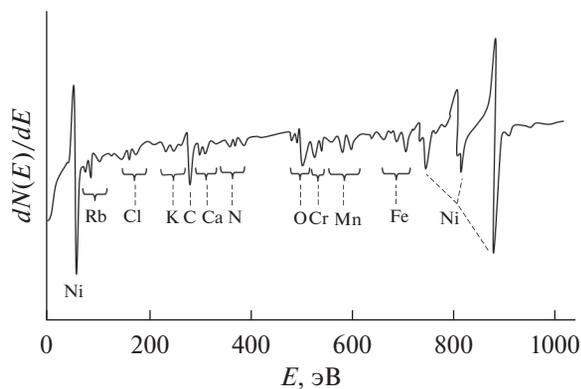


Рис. 1. Оже-электронный спектр пленки Ni толщиной 1 мкм, напыленной на поверхность CdS.

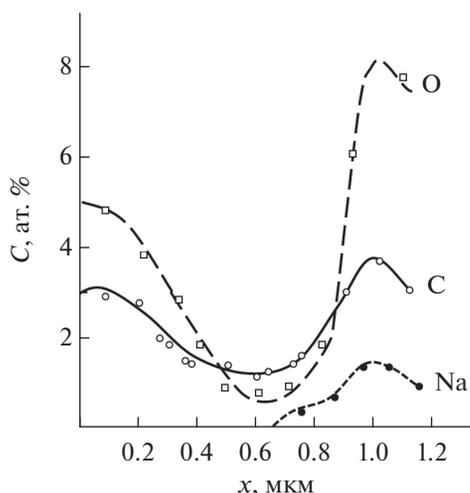


Рис. 2. Кривые профилей распределения концентрации примесей C, O, Na по глубине x в системе Ni-CdS; \square — кислород; \circ — углерод; \bullet — натрий.

“УСУ-2”. Для сравнения некоторые эксперименты были проведены на вторично-ионном масс-спектрографе типа “МИ-1201Б” [15].

В качестве подложек были использованы поликристаллические пленки CdS n -типа толщиной 1 мкм, выращенные на поверхности стекла SnO₂. Пленки Ni толщиной 0.5–1 мкм осаждены на поверхность нагретого до ~400 К CdS методом термического испарения в вакууме (~10⁻⁶ Па). Перед напылением поверхность CdS была очищена нагреванием до ~900 К в сочетании с ионным травлением. После очистки на поверхности CdS в основном содержались примеси кислорода с концентрацией 1–1.5 ат. %.

Все исследования проведены при давлении ~10⁻⁷ Па. Профили распределения атомов Ni по глубине определены методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с травлением поверх-

ности ионами Ag⁺ с энергией $E_0 = 1$ кэВ, падающих на поверхность под углом 10°–15°. Оценка толщины пленок Ni также проведена методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с травлением поверхности ионами Ag⁺. Предварительно с помощью прибора LASS-2200, оснащенного профилометром Alpha-Step, определяли скорость травления поверхности при различных плотностях тока ионов аргона j . При $j \approx 20$ мкм/см² скорость травления для Ni составляла ~10 нм/мин. Ошибка измерений не превышала 3–5%.

Концентрация \tilde{N}_x атомов, входящих в состав пленки и подложки, была определена по относительному изменению интенсивности оже-пиков. В расчетах использован метод коэффициентов (факторов) элементной оже-чувствительности с матричными поправками [16]:

$$\tilde{N}_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \alpha,$$

где I_x и S_x — высота оже-пика и фактор элементной оже-чувствительности x -го элемента соответственно; $\sum I_i/S_i$ — сумма отношений I/S всех элементов, присутствующих в образце; α — матричная поправка. Ошибка измерения концентрации атомов составила ~5–10 ат. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед измерением система Ni–CdS была очищена прогреванием до $T = 850$ – 870 К в течение 3–4 ч. Из оже-электронного спектра, приведенного на рис. 1, видно, что на поверхности пленки Ni содержится небольшое количество (2–3 ат. %) атомов примесных элементов (Rb, C, O, Cl, K, Ca, Mn и других). Исследования, проведенные с использованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии, показали, что в Ni наряду с указанными примесями содержатся в малом количестве (менее 0.2–0.3 ат. %) атомы неконтролируемых примесей: P, S, Cr, Ti, Zn, Cu. На рис. 2 приведены профили распределения примесных атомов C, O и Na по глубине. Видно, что на поверхности пленки Ni общая концентрация O и C составляет ~1.5–2.0 ат. %. С ростом глубины их концентрация уменьшается и достигает минимума на глубине 0.6–0.7 мкм, то есть вблизи границы раздела Ni–CdS. На этой же глубине и далее были обнаружены примесные атомы Na. Концентрация всех примесных атомов в интервале $x \approx 0.7$ –1 мкм резко увеличивается и при $x \sim 1$ мкм концентрация O составляет ~8–10 ат. %; C — 3–4 ат. %; Na — 1.5 ат. %. На глубине $x \sim 1.2$ –1.3 мкм их концентрация уменьшается в 2–3 раза, затем — практически не меняется. Исходя из этого, можно предполагать, что эти примеси содержались в слое CdS.

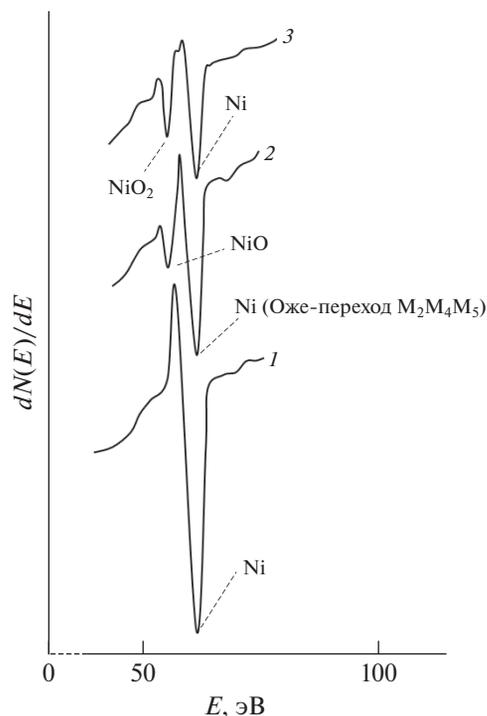


Рис. 3. Низкоэнергетический оже-пик никеля, соответствующий энергии 61 эВ (переход $M_2M_4M_5$), полученный после снятия ионным травлением поверхности толщиной 0.4 (1); 0.8 (2); 1.0 мкм (3).

Наличие в объеме и на поверхности пленки CdS примесных элементов O, K, Na, и других приводит к изменению удельного сопротивления металлического контакта и переходного слоя, образующегося на границе Ni–CdS. Действительно,

примесные элементы щелочных металлов и кислорода, находясь на поверхности полупроводниковых пленок, мигрируют и могут собираться на границе между металлическим контактом и пленкой и, соответственно, приводят к окислению и образованию щелочно-металлических соединений [15, 17, 18].

На рис. 3 приведены низкоэнергетические области оже-спектров Ni, снятые после послыогого травления пленки Ni в пределах 0.4, 0.8 и 1.0 мкм. Видно, что вблизи $M_2M_4M_5$ – пика Ni ($E = 61$ эВ), при $x \sim 0.8$ мкм, явно выделяется спутный пик, соответствующий энергии 54 эВ. Анализ показал, что положение этого оже-пика приблизительно соответствует соединению NiO. Максимальная концентрация кислорода на границе контакта Ni–CdS (при $x \approx 1$ мкм) составляет 8–10 ат. %. В этой области положение спутного оже-пика смещается в область $E \approx 51$ эВ. Совместный анализ спектров оже-электронов и вторичных ионов показали, что на границе двух слоев образуется соединение типа NiO₂. Такое количество кислорода приводит к окислению значительной части Ni вблизи границы, что приводит к увеличению сопротивления контакта [13].

На рис. 4 приведен масс-спектр отрицательно заряженных частиц, распыленных с глубоких слоев никелевой пленки после травления на глубину $x \sim 0.8$ мкм. В спектре наряду с интенсивными пиками, характерными для Ni, присутствуют пики, соответствующие примесным элементам, имеющимся в составе CdS.

По-видимому, из-за несоответствия типов кристаллических решеток Ni (кубическая) и Cd

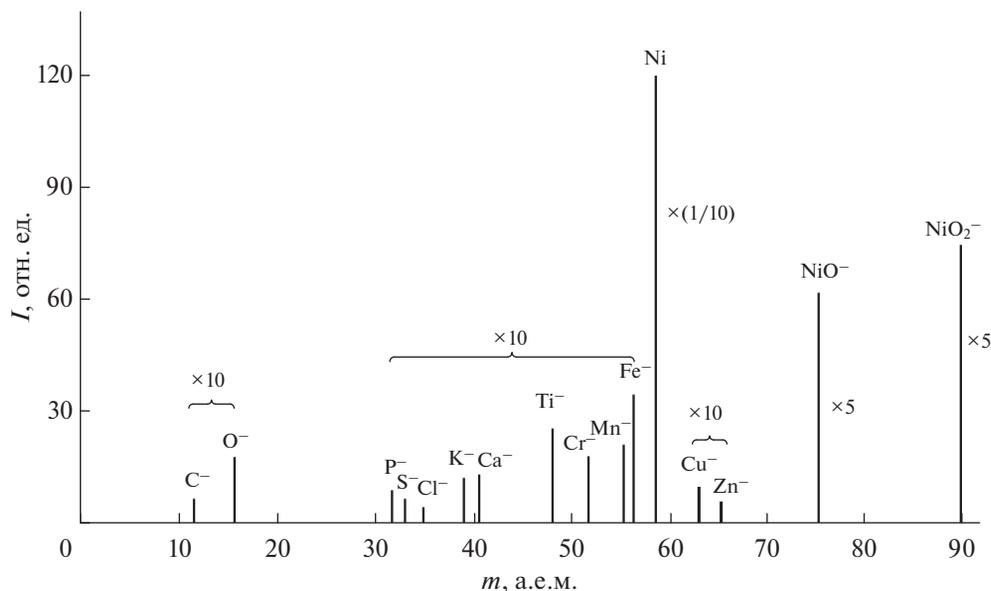


Рис. 4. Масс-спектрограмма отрицательно заряженных частиц, распыленных при бомбардировке контактных областей никелевой пленки пучком атомов Cs с энергией $E_0 = 8$ кэВ.

(гексагональная, типа вюрцита) на их границе возникают различные виды дефектов. Следовательно, образуются сильно разупорядоченный переходной слой и точечные дефекты вне его. Накопление точечных включений атомов, в частности кислорода, уменьшает концентрацию основных носителей заряда в полупроводнике и окисляет поверхность металлических контактов. Поэтому подбор материалов для металлических контактов с кристаллической структурой близкой к структуре подложки-полупроводника, очевидно, увеличивает срок эксплуатации полупроводниковых приборов, созданных на основе таких структур.

В настоящей работе изучены профили распределения основных и примесных атомов на границе системы Ni–CdS. Показано, что примесные атомы, содержащиеся на поверхности CdS, диффундируют в пленку контактирующего металла. Установлено, что глубина проникновения неконтролируемых примесей из CdS в Ni составляет ~0.3–0.4 мкм. В частности, концентрация кислорода в контактной области увеличивается до 8–10 ат. %, что приводит к образованию соединений типа NiO и NiO₂ на границе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стецюра С.В., Глуховский Е.Г., Козловский А.В., Малай И.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 5. С. 116.
2. Chan W.C.W., Nie S. // Science. 1998. V. 281. P. 2016
3. Петросян П.Т., Григорян Л.П. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 3. С. 443.
4. Мирсагатов Ш.А., Сапаев И.Б. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 646.
5. Свит К.А., Журавлев К.С. // ФТП. 2019. Т. 53. № 11. С. 1573.
6. Бондарь Н.В., Бродин М.С., Матвеевская Н.А., Бейник Т.Г. // ФТП. 2019. Т. 53. № 2. С. 199.
7. Новиков Г.Ф., Tsai W.-T., Бочаров К.В., Рабенко Е.В., Jeng M.-J., Chang L.-B., Feng W.-Sh., Ao J.-P., Sun Y. // ФТП. 2016. Т. 50. № 10. С. 1363.
8. Редько Р.А., Будзуляк С.И., Корбутяк Д.В., Лоцько А.П., Вахняк Н.Д., Демчина Л.А., Калитчук С.М., Конакова Р.В., Миленин В.В., Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г. // ФТП. 2015. Т. 49. № 7. С. 916.
9. Алиев А.А., Абдувайитов А.А. // Узбекский физический журн. 2007. № 6. С. 263.
10. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzjurakhalov A.A. // Mater. Sci. Engineer. B. 2003. V. 101. № 1–3. P. 124.
11. Алиев А.А., Хазратов Ф.Х. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 9. С. 79.
12. Ташмухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б., Ташаатов А.К., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 9. С. 78. <http://doi.org/10.1134/S0207352818090111>
13. Крылов П.Н., Кривелевич С.А., Ускова Е.А. // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 2. С. 238.
14. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.А., Содикжанов Ж.Ш., Уроков А.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 76. <http://doi.org/10.1134/S1028096019120343>
15. Abdvayitov A.A., Boltaev Kh.Kh. // Technical Phys. 2015. V. 60. № 4. P. 621. <http://doi.org/10.1134/S1063784215040027>
16. Palmberg P.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1976. V. 13. № 1. P. 314.
17. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <http://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
18. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <http://doi.org/10.7868/S0207352817040084>

Study of the Composition of Uncontrolled Impurities and the Profiles of Their Distribution at the Boundary of the Ni–CdS Section

A. A. Abdvayitov¹, Kh. Kh. Boltaev^{1, *}, G. A. Rozikov²

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

²Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Tashkent, 100100 Uzbekistan

*e-mail: khurshid.boltaev@gmail.com

The atomic concentration of uncontrolled impurities, their chemical composition on the surface of Ni films, as well as the distribution profiles of some impurities atoms in Ni films and at the interface of the Ni–CdS system were investigated using Auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. Ni films with a thickness of 0.5–1 μm were obtained by thermal evaporation in vacuum (~10⁻⁶ Pa). In a well degassed Ni film, in addition to oxygen and carbon, impurity atoms of more than 10 elements were found, but their total concentration was only ~1–1.5 at. %. These impurity atoms penetrated the Ni–CdS interface and their penetration depth into the Ni layer was 0.3–0.4 μm. At the boundary of the Ni–CdS system, the oxygen concentration reached 8–10 at. %, resulted in the formation of the NiO and NiO₂ type compounds.

Keywords: composition, distribution profiles, impurity atoms, Ni films, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry.