

УДК 533.537

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР Cd–Ba–S НА ПОВЕРХНОСТИ И В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПЛЕНОК CdS ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ Ba<sup>+</sup>

© 2021 г. Ж. Ш. Содикжанов<sup>a, \*</sup>, Б. Е. Умирзаков<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,  
Ташкент, 100125 Республика Узбекистан

<sup>b</sup>Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,  
Ташкент, 100095 Республика Узбекистан

\*e-mail: jjsodiqjonov@mail.ru

\*\*e-mail: ftmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Методом имплантации ионов Ba<sup>+</sup> и последующего отжига на поверхности и в приповерхностной области пленок CdS получены наноструктуры Cd<sub>0,6</sub>Ba<sub>0,4</sub>S. Определены параметры энергетических зон, плотность состояний электронов валентной зоны. Показано, что при уменьшении поверхностных размеров нанокристаллических фаз Cd<sub>0,6</sub>Ba<sub>0,4</sub>S от 30 до 15 нм ширина запрещенной зоны  $E_g$  увеличивается от 2.3 до 2.6 эВ. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  нанопленок и нанослоев Cd<sub>0,6</sub>Ba<sub>0,4</sub>S составляет 2.1 эВ.

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

**DOI:** 10.31857/S1028096021030146

### ВВЕДЕНИЕ

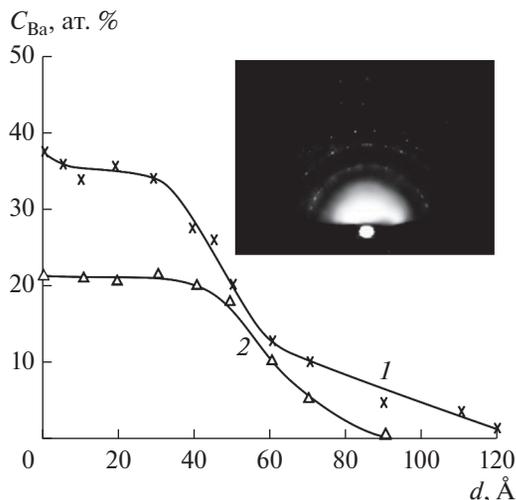
Полупроводники типа  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ , в частности пленки CdS и гетеросистемы на их основе, широко используются при изготовлении различных фотоприемников, сенсоров, резонаторов излучения, лазеров, солнечных элементов и перспективны для разработки новых приборов опто- и наноэлектроники. В связи с этим в последние годы интенсивно изучают состав, структуру и оптические свойства пленок и образцов CdS и влияние на них лазерного и термического отжига, электронной и ионной бомбардировки [1–7].

Известно [8–11], что перспективным методом получения наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностном слое материалов различной природы является ионная имплантация. Например, в [8] имплантацией ионов Co<sup>+</sup> в Si получена двухслойная гетероэпитаксиальная структура CoSi<sub>2</sub>/Si/CoSi<sub>2</sub>/Si/, определены ширины запрещенных зон и их зависимость от размеров нанокристаллических фаз и слоев CoSi<sub>2</sub>. Однако такие исследования в случае пленок CdS практически не проводились.

Настоящая работа посвящена получению трехкомпонентных нанокристаллов и пленок CdBaS на поверхности и на различных глубинах приповерхностного слоя CdS, имплантацией ионов Ba<sup>+</sup> в сочетании с отжигом и изучению их состава, размеров, глубины формирования и электронной структуры.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Были использованы пленки CdS *n*-типа толщиной ~1 мкм, выращенные на поверхности SnO<sub>2</sub>–стекло термическим испарением в вакууме 10<sup>-4</sup> Па [11]. Перед имплантацией ионов пленки CdS очищали путем отжига при  $T = 1200$  К в условиях высокого вакуума ( $P \leq 10^{-6}$  Па). Поверхностная концентрация С составляла ~0.5–1 ат. %, O ~ 1.5–2 ат. %. Энергия ионов  $E_0$  варьировалась в пределах 1–25 кэВ, а их доза – от  $5 \times 10^{14}$  до  $2 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Исследования проводили с использованием методов оже-электронной, фотоэлектронной спектроскопии и в ходе измерения зависимости интенсивности  $I$  проходящего через



**Рис. 1.** Концентрационные профили распределения атомов Ва по глубине пленки CdS, имплантированной ионами  $\text{Ba}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16}$  см $^{-2}$ : 1 – до отжига; 2 – после отжига при  $T = 800$  К в течение 30 мин. На вставке приведена картина дифракции быстрых электронов в пленке  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ .

образец света от энергии фотонов  $h\nu$ . Зависимости  $I(h\nu)$  измеряли спектрофотометром UV-1280. Профили распределения атомов по глубине определяли методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением поверхности ионами аргона с  $E_0 = 2$  кэВ под углом  $5^\circ$ – $10^\circ$  относительно поверхности образца. Скорость травления 2–3 Å/мин. Топографию поверхности исследовали в растровом электронном микроскопе JEOL (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения трехкомпонентных наноструктур на поверхности CdS проводили имплантацию ионов  $\text{Ba}^+$  с  $E_0 \leq 5$  кэВ. После имплантации ионов концентрации С и О уменьшились до нуля (в пределах чувствительности метода оже-спектроскопии 0.1 ат. %). На рис. 1 приведены профили распределения атомов  $\text{Ba}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при дозе насыщения  $D_{\text{нас}} = 6 \times 10^{16}$  см $^{-2}$ , измеренные до и после отжига при  $T = 800$  К. Видно, что после ионной имплантации концентрация Ва на поверхности составляет ~34–36 ат. %. До глубины 25–30 Å концентрация Ва уменьшается незначительно, в интервале  $d = 30$ –60 Å резко уменьшается до 12–15 ат. %, а начиная с  $d \approx 55$ –60 Å монотонно, почти линейно уменьшается и при  $d = 120$ –130 Å не превышает 1–2 ат. %. Анализ оже-спектров и спектров вторичной ионной масс-спектроскопии показал, что в ионно-им-

плантированном слое содержатся несвязанные атомы Ва, Cd и S, а также соединения типа Ва–Cd–S (~10–15 ат. %) и Cd–S, Ва–S. Приповерхностные слои полностью разупорядочиваются. После отжига при  $T = 800$  К в течение 30–40 мин на поверхности формируется монокристаллическая пленка (рис. 1, вставка) с примерным составом  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  толщиной 40–45 Å. Толщина переходного слоя между подложкой и пленкой существенно уменьшается и не превышает 50–60 Å. Можно полагать, что в процессе отжига происходит интенсивное испарение Ва из ионно-легированных слоев (может происходить частичная диффузия вглубь мишени), следовательно, концентрация бария на поверхности и в приповерхностном слое резко уменьшается.

Для получения информации о плотности состояния валентных электронов исследуемой пленки снимали фотоэлектронные спектры подложки CdS и пленки  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  при энергии фотонов  $h\nu = 10.8$  эВ (рис. 2). По оси абсцисс отложена энергия связи  $E_{\text{св}}$  электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми  $E_{\text{F}}$ . Видно, что образование трехкомпонентного соединения приводит к резкому изменению плотности состояния валентных электронов CdS. В случае чистого образца CdS (кривая 1) обнаружены особенности при  $E_{\text{св}} = -0.7$ ,  $-1.3$  и  $-3.6$  эВ. Как показано ранее [7], особенности при  $E_{\text{св}} = -0.7$  эВ обусловлены возбуждением электронов из поверхностных состояний, максимум при  $E_{\text{св}} = -1.3$  эВ – возбуждением электронов 5s-состояний Со, а максимум при  $E_{\text{св}} = -3.6$  эВ – возбуждением электронов гибридных уровней  $5s\text{Cd} + 3p\text{S}$ . В случае нанопленок  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  происходит перераспределение плотности состояния, наблюдаются пики при значениях энергии  $E_{\text{св}} = -1.8$ ,  $-2.7$  и  $-3.9$  эВ. Все эти пики, по-видимому, обусловлены участием в гибридизации наряду с электронами кадмия и серы валентных 6s- и 6p-электронов бария. Отметим, что в спектре  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  обнаруживается малоинтенсивный пик при  $E_{\text{св}} \approx 1.2$  эВ. По-видимому, появление этого пика связано с наличием в трехкомпонентной пленке избыточных атомов Cd в небольшом количестве.

По формуле  $\Phi = E_v = h\nu - \Delta E$  в [7, 12] определена фотоэлектронная работа выхода, где  $\Delta E$  – ширина спектра,  $E_v$  – потолок валентной зоны. Для CdS значения  $\Delta E \approx 4.5$  эВ и  $E_v = 6.3$  эВ, а для  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  – 5 и 5.8 эВ соответственно. Ошибка измерения при определении  $E_g$  не превышает 0.1 эВ. На основе анализа спектров фотоэлектронов и упруго отраженных электронов (здесь не

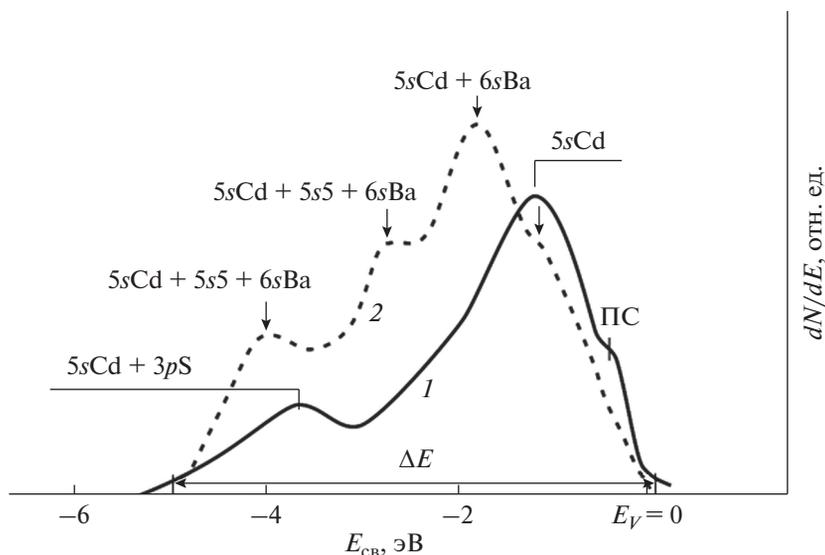


Рис. 2. Спектры фотоэлектронов, измеренные при  $h\nu = 10.8$  эВ: 1 – CdS; 2 – CdS с пленкой  $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ .

приведены) определены энергетические параметры зон CdS и CdBaS (табл. 1).

При невысоких дозах облучения ( $D \leq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) после отжига при  $T = 800$  К формировались нанокристаллические фазы  $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ . РЭМ-изображение поверхности пленки CdS с нанокристаллами  $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ , полученной в процессе имплантации ионов  $Ba^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D \approx 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  с последующим отжигом при  $T = 800$  К, приведено на рис. 3. Видно, что размеры  $d$  нанокристаллов  $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$  составляют 15–20 нм, а расстояние между их центрами 50–60 нм. При увеличении дозы от  $5 \times 10^{14}$  до  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  межфазное расстояние  $d$  практически не меняется, а размеры кристаллитов увеличиваются от  $\sim 10$ –15 до 25–30 нм. Во всех случаях размеры нанокристаллов лежали в пределах 35–40 Å. Значение  $E_g$  для фаз с  $d \approx 15$  нм составляло 2.6 эВ, а для  $\sim 30$  нм – 2.3 эВ, т.е. в случае нанокристаллических фаз проявляются квантово-размерные эффекты.

Таблица 1. Параметры энергетических зон

Параметры зон	CdS	$Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$
$\Phi$ , эВ	6.3	5.8
$\phi$ , эВ	4.2	–
$E_g$ , эВ	2.4	2.1
$\chi$ , эВ	3.9	3.7

Примечание.  $\Phi$  – фотоэлектронная работа выхода,  $\phi$  – термоэлектронная работа выхода,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\chi$  – средство к электрону.

Дальнейшие исследования были направлены на получение наноразмерных фаз и слоев Cd–Ba–S на различных глубинах CdS. Для этого имплантацию ионов проводили с  $E > 10$  кэВ. На рис. 4 приведены профили распределения атомов Ba по глубине для CdS, имплантированного ионами  $Ba^+$  с  $E_0 = 20$  кэВ при  $D_{\text{нас}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$  до и после отжига при  $T = 850$  К. Видно, что постимплантационный отжиг приводит к увеличению максимума концентрации Ba ( $d \approx 16$ –18 нм) и сужению его ширины. Разупорядоченные слои полностью кристаллизуются, в приповерхностном слое образуется слой  $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$  толщиной 8–10 нм, в целом формируется нанопленочная система CdS/ $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ /CdS. На границах раздела образуются переходные слои толщиной 5–6 нм.

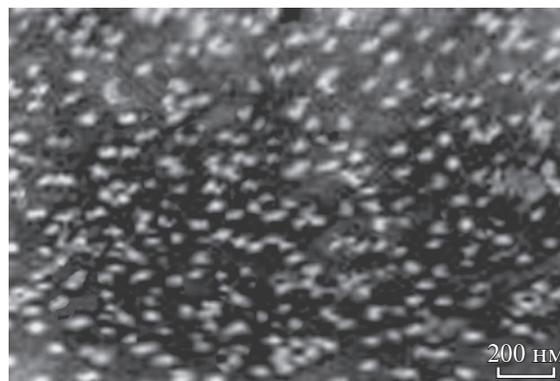
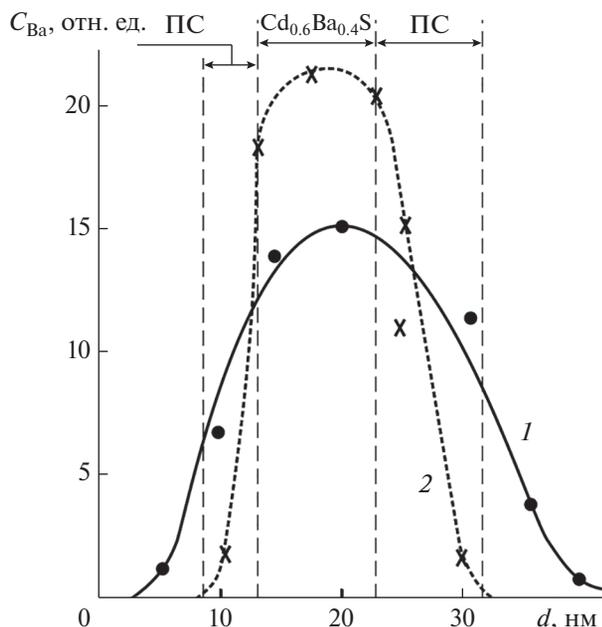
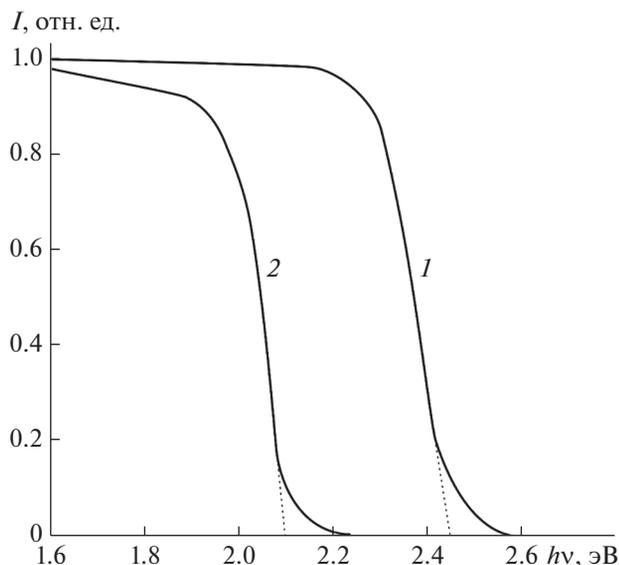


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности CdS с нанокристаллическими фазами  $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ , полученное после отжига при  $T = 800$  К пленки CdS, имплантированной ионами  $Ba^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .



**Рис. 4.** Профили распределения атомов Ва по глубине пленки CdS, имплантированной ионами  $\text{Ba}^+$  с  $E_0 = 20$  кэВ при  $D = 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ : 1 – до отжига; 2 – после отжига при  $T = 850$  К в течение 30 мин. ПС – переходный слой.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для: 1 – CdS; 2 – CdS с пленкой  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ .

Для определения  $E_g$  были измерены зависимости интенсивности проходящего через образец света  $I$  от энергии фотонов в области  $h\nu \approx 1.1$ – $6.5$  эВ ( $\lambda \approx 1100$ – $190$  нм) для CdS (рис. 5, кривая 1) и CdS с внутренним слоем  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ . Из рисунка видно, что в обоих случаях сначала интенсив-

ность света почти не меняется, а затем с ростом  $h\nu$  резко падает до нуля. Резкое уменьшение  $I$  для CdS наблюдается начиная с  $h\nu \approx 2.3$ – $2.4$  эВ, а для CdS с внутренним слоем  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  – с  $h\nu \approx 1.9$ – $2$  эВ. Экстраполяция этой части кривой к оси  $h\nu$  дает оценочные значения  $E_g$ . Измеренное значение  $E_g$  для CdS равно 2.42 эВ, а для  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  – 2.1 эВ, что хорошо согласуется с данными табл. 1. Изменяя энергию ионов в соответствии с дозой, можно получить нанокристаллические фазы и слои  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  на различных глубинах CdS.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые методом имплантации ионов  $\text{Ba}^+$  в CdS в сочетании с отжигом получены наноразмерные структуры типа  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ . Показано, что при  $E_0 = 1$  кэВ и дозе  $D \leq 5 \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$  на поверхности формируются отдельные нанокристаллические фазы, а при  $D \geq 5 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  – сплошная пленка  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  толщиной 35–40 Å. При  $E_0 = 20$  кэВ и  $D = 2 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  после отжига при  $T = 850$  К на глубине  $\sim 18$  нм формируются нанослои  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$  толщиной 8–10 нм. Определены параметры энергетических зон и плотность состояния системы валентных электронов нанопаз и нанопленок  $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Козловский А.В., Малар И.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 116.
2. Murali K.R., Matheline M., John R. // Chalcogenide Lett. 2009. V. 6. № 9. P. 483.
3. Седракян Д.М., Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 94.
4. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Reddy K.T.R. et al. // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3683.
5. Ворох А.С., Назарова С.З., Кожевникова Н.С. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1228.
6. Morozova N.K., Danilevich N.D., Kanakhin A.A. // Phys. Stat. Sol. C. 2010. V. 7. № 6. P. 1501.
7. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 76.
8. Эргашов Ё.С., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 512. С. 1859.
9. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38.
10. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К. и др. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146.
11. Жанабергенов Ж., Мирсагатов Ш.А., Каражанов С.Ж. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. С. 915.
12. Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь. Межвуз. сб. / Ред. Горчаков В.В. и др. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 1986. С. 222.

## Obtaining of Cd–Ba–S Nanosized Structures on the Surface and in the Near-Surface Region of CdS Films by Implantation with Ba<sup>+</sup> Ions

J. Sh. Sodikjanov<sup>1,\*</sup>, B. E. Umirzakov<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Ion Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

<sup>2</sup>*Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

*\*e-mail: jjsodiqjonov@mail.ru*

*\*\*e-mail: ftmet@rambler.ru*

Nanostructures of Cd<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>S were obtained by implantation of Ba<sup>+</sup> ions and subsequent annealing on the surface and in the near-surface region of CdS films. The parameters of the energy bands and the density of electron states in the valence band were determined. With a decrease in the surface dimensions of the nanocrystalline phases of Cd<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>S from 30 to 15 nm, the band gap of  $E_g$  was shown to increase from 2.3 to 2.6 eV. The band gap  $E_g$  of Cd<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>S nanofilms and nanolayers was 2.1 eV.

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