Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№4) 2019 PP.229-234

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

М.Т. Нормурадов[1], Д.А. Нормуродов[1], Ж.Б. Хужаниёзов[2], А.С. Рысбаев[2]

[1]Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан, normurodovd1989@mail.ru
[2]Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан, rysbaev@mail.ru
(Получена 04.02.2019)

Ушбу ишда Si(111) монокристаллига Na^+ ионларини ҳар хил дозада киритганда, кремний валент электронларининг ҳолат зичлигига таъсирини эластик қайтган электронлар спектроскопияси (ЭҚЭС) ва характерли энергия йўқотган электронлар спектроскопияси (ХЭЙЭС) усуллари билан ўрганилди. Тажрибада аниқландики Si(111) валент электронларининг ҳолат зичлиги максимумларининг силжиши, электронларни аралашма атомларнинг майдонида ҳолати учун Келдишнинг техник диаграммаси ёрдамида ион имплантация қилинган кремний юза қатламларининг кристалл тузилиши кескин бузилиши билан назарий тушунтирилди.

В статье методами спектроскопии упруго рассеянных электронов (СУРЭ) и спектроскопии характеристических потерь энергии (СХПЭ) исследовано влияние имплантации ионов Na^+ различными флюенсами на плотность состояний валентных электронов Si(111). Показано, что обнаруженный в экспериментах сдвиг максимумов плотности состояний валентных электронов Si объясняется теоретически с помощью диаграммной техники Келдыша для электрона в случайном поле примесных атомов сильным разупорядочением кристаллической структуры ионно-имплантированной поверхностной области Si(111).

In the paper, the effect of implantation of Na^+ ions with different fluences on the density of states of Si(111) valence electrons has been studied by the methods of spectroscopy of elastically scattered electrons (SESE) and spectroscopy of characteristic energy loss (SCEL). It is shown that the experimentally observed shift of the maxima of the density of states of Si valence electrons is explained theoretically using the Keldysh diagram technique for an electron in a random field of impurity atoms by the strong disordering of the crystal structure of the ion-implanted Si(111) surface region.

Ионная имплантация широко используется как эффективный способ управления макроскопическими свойствами различных материалов [1]. Однако процесс имплантации (особенно при больших флюенсах) приводит к сильному разупорядочению кристаллической структуры материалов, вплоть до полной аморфизации. Поэтому практически всегда для достижения необходимого результата требуется проведение постимплантационного отжига.

Целью данной работы является исследование влияния разупорядочения кристаллической структуры Si(111) при ионной имплантации на плотность состояний валентных электронов, форма которой, как известно, в значительной мере определяет эмиссионные, электрофизические, фотоэлектрические свойства материалов.

Эксперименты проводили с использованием прибора с анализатором типа сферического зеркала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии упруго

рассеянных электронов (СУРЭ), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) при давлении остаточных газов не более 10^{-7} Па [2, 3]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы Si(111) *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением 6000 Ом·см. Технологическая камера прибора позволяла проводить очистку поверхности материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также проводить низкоэнергетическую ионную имплантацию с различным флюенсом: от 10^{13} до 2×10^{17} см$^{-2}$. Поверхностную область Si очищали новым способом, предложенным авторами [4], который включает три этапа прогрева: длительный низкотемпературный, кратковременный высокотемпературный и имплантацию щелочных ионов с последующим высокотемпературным кратковременным прогревом при 1550 K. На рис. 1 приведены спектры СУРЭ, т.е. зависимости dR/dE_{pF} от (E_{pF}) для чистого Si(111) *n*-типа (*1*) и Si(111), имплантированного ионами Na^+ с E_0 = 0.5 кэВ с различным флюенсом Ф: 5×10^{13} см$^{-2}$ (*2*), 5×10^{14} см$^{-2}$ (*3*), 5×10^{15} см$^{-2}$ (*4*) и 5×10^{16} см$^{-2}$ (*5*) (E_{pF} – энергия первичных электронов, отсчитанная от уровня Ферми кремния). Видно, что с ростом флюенса натрия постепенно меняются форма и положение максимумов и минимумов кривой $dR/dE_{pF}(E_{pF})$. Положения максимумов указанной кривой для чистого Si (E_1, E_2, E_3, E_4 и E_5) хорошо совпадают с максимумами функции плотности состояний валентных электронов ρ(E), полученными в работе [5]. В результате имплантации

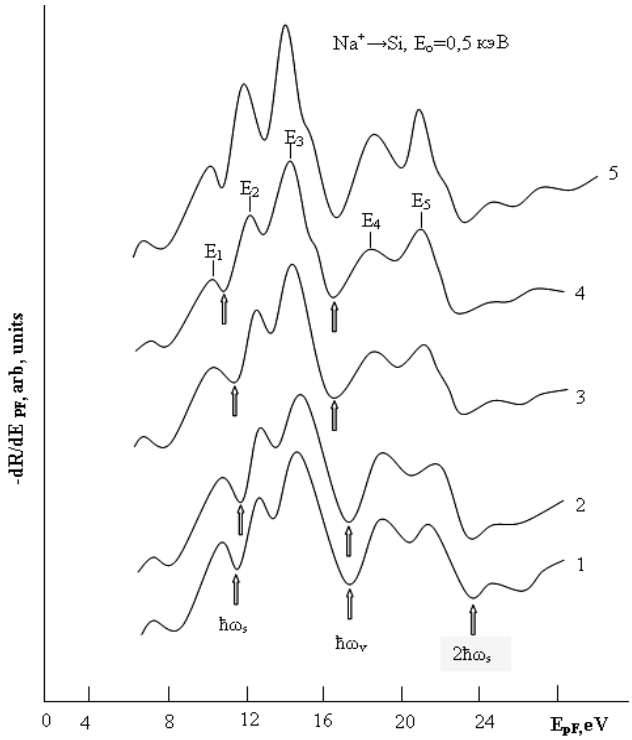


Рис. 1. Зависимости $dR/dE(E_{pF})$ для Si(111), имплантированного ионами Na^+ с E_0=0.5 кэВ с различным флюенсом Ф, см$^{-2}$: 0 (*1*), 5×10^{13} см$^{-2}$ (*2*), 5×10^{14} см$^{-2}$ (*3*), 5×10^{15} см$^{-2}$ (*4*) и 5×10^{16} см$^{-2}$ (*5*).

ионов Na^+ наблюдается сдвиг положений максимумов в область меньших энергий E_{pF}. Известно, что максимумы на кривой зависимости $dR/dE_{pF}(E_{pF})$ обусловлены возбуждением межзонных переходов валентных электронов, а минимумы – возбуждением коллективных плазменных колебаний валентных электронов твердого тела. Следовательно, имплантация ионов Na^+ приводит к изменению электронных состояний в кремнии.

Об изменении электронной структуры кремния при имплантации ионов Na с большим флюенсом свидетельствуют также спектры ХПЭ, снятые после имплантации ионов. На рис. 2 приведены спектры ХПЭ для чистого Si(111) (*1*) и Si(111), имплантированного ионами Na^+ с E_0 = 0.5 кэВ с различным флюенсом Ф: 5×10^{13} см$^{-2}$ (*2*), 5×10^{14} см$^{-2}$ (*3*), 5×10^{15} см$^{-2}$ (*4*) и 5×10^{16} см$^{-2}$ (*5*), 6×10^{16} см$^{-2}$ (*6*) и 2×10^{17} см$^{-2}$ (*7*), снятые при энергии первичных электронов E_p=100 эВ.

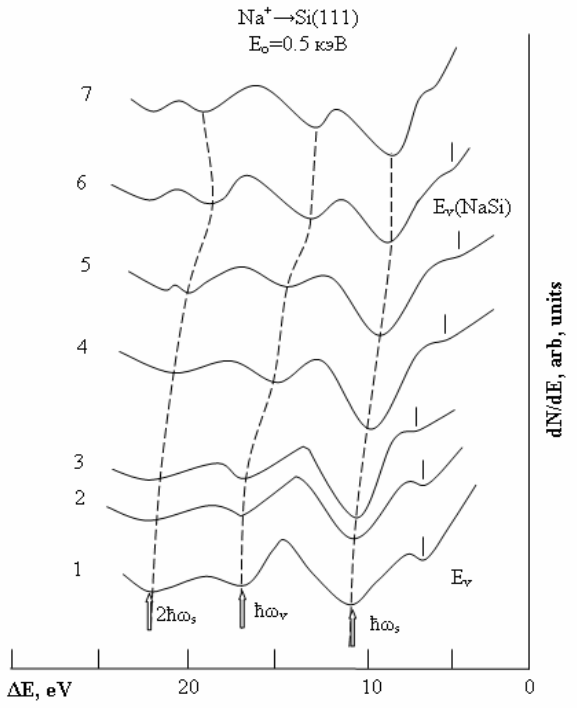


Рис. 2. Спектры ХПЭ для чистого Si(111) (кривая *1*) и Si, имплантированного ионами Na с E_0=0.5 кэВ с различным флюенсом Ф, см$^{-2}$: 5×10^{13} см$^{-2}$ (*2*), 5×10^{14} см$^{-2}$ (*3*), 5×10^{15} см$^{-2}$ (*4*), 5×10^{16} см$^{-2}$ (*5*), 6×10^{16} (*6*) и 2×10^{17} см$^{-2}$ (*7*).

В спектре ХПЭ чистого кремния (кривая 1) наблюдаются пики с потерями энергии: 7, 11, 17, и 22 эВ, обусловленные возбуждением междузонного перехода (7 эВ), поверхностных ($\hbar\omega_s$=11 эВ), объемных ($\hbar\omega_v$=17 эВ) и кратных им ($2\hbar\omega_s$= 22 эВ) плазменных колебаний валентных электронов. Экспериментально наблюдаемые нами значения энергии возбуждения поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов для чистого Si(111) хорошо согласуются со значениями, полученными расчетным путем по формуле Бома и Пайнса [6]:

$$\hbar\omega_v = \hbar(4\pi Ne^2 / m)^{1/2}.$$

В спектре 7 для Si, имплантированного ионами Na^+ с $\Phi = 2\times10^{17}$ см$^{-2}$, наблюдаются пики ХПЭ при 6; 9.2; 13.2; 18.5 и 25 эВ. Пик при 6 эВ, вероятно, связан с возбуждением межзонных переходов электронов из валентной зоны NaSi. А характер изменения интенсивности пиков при 9.2 и 13 эВ с увеличением энергии первичных электронов E_p от 30 до 300 эВ позволил нам считать первый пик обусловленным возбуждением поверхностного плазмона, а второй – возбуждением объемного плазмона в ионно-имплантированном Si.

Характерной особенностью спектров ХПЭ, приведенных на рис. 2, является смещение пиков плазменных потерь энергии электронов в область меньших значений с увеличением флюенса имплантируемых ионов натрия.

Динамику изменения структуры кривой $dR/dE_p(E_p)$ можно объяснить следующим образом: в начале процесса имплантации ионы натрия проникают на максимальную глубину, образуя фронт, параллельный поверхности. Поэтому они не дают существенного вклада в формирование тонкой структуры энергетической зависимости коэффициента упруго рассеянных электронов. По мере увеличения флюенса ионов, начиная с $\Phi = 5\times10^{14}$ см$^{-2}$, фронт внедрения смещается к поверхности и соответственно происходят изменения в ходе кривой $dR/dE_p(E_p)$.

Проблеме взаимодействия быстрых ионов с твердым телом посвящено значительное количество работ [7]. Достаточно хорошо изучены также макроскопические свойства ионно-имплантированных твердых тел [8]. Гораздо менее исследована структура их энергетического спектра возбуждений.

Теоретическое описание энергетического спектра неупорядоченных систем, к которым можно отнести и Si, имплантированный ионами Na^+с большим флюенсом, удобно проводить с помощью диаграммной техники Келдыша для электрона в случайном поле примесных атомов [9]. Существенное упрощение в решении этой задачи может быть достигнуто на основе предположения о том, что свойства имплантированных твердых тел близки к свойствам сильно легированных монокристаллов. Правомерность этого предположения обсуждалась в работе Вина и Карданы [10]. В этой работе путем оптических измерений проведено сравнительное исследование влияния сильного легирования и имплантации ионов с последующим лазерным отжигом на оптические свойства и зонную структуру кремния. Результаты показали, что легирование и имплантация приводят к одинаковым изменениям критических точек плотности состояний и диэлектрической проницаемости кремния.

Сдвиг максимумов плотности состояний валентных электронов кремния, наблюдаемый после ионной имплантации в данной работе, можно качественно объяснить, применяя выражения для массовых операторов в 1-ом и 2-ом порядках теории возмущения $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(2)}$. Член первого порядка приводит к одинаковому смещению всех уровней за счет среднего потенциала примеси. Изменение функции плотности состояний определяется членом второго порядка $\Sigma^{(2)}$:

$$\rho(E,n) = 2\int \frac{d^3\bar{k}}{(2\pi)^3}\left\{\frac{j_m \Sigma^{(2)}(\omega,\bar{k},n)}{\left[\varepsilon - \varepsilon_0(\overline{k,n-\Sigma^{(1)}}(\varepsilon,\bar{k},n) - R_c\,\Sigma^{(2)}(\varepsilon,\bar{k},n)\right]^2}\right\};$$

$$\Sigma^{(1)} = n<\bar{k},n\left|U_1\right|\bar{k},n>;$$

$$\Sigma^{(2)} = (\varepsilon, \bar{k}, n) = n_d \sum_{\bar{k}', n'} \frac{< \bar{k}, n | U_1 | \bar{k}', n' >}{\varepsilon - \varepsilon_0(\bar{k}', n') + i_0} < \bar{k}, n | U_1 | \bar{k}, n >,$$

где n_d – средняя концентрация дефектов, пропорциональная флюенсу ионов натрия Φ, $< \bar{k}, n | U_1 | \bar{k}', n' >$ – матричный элемент потенциала атома примеси между блоховскими функциями. Эти выражения можно использовать для расчета плотности состояний имплантированного твердого тела в зависимости от концентрации примесных атомов. Можно дать также приближенную оценку для действительной и мнимой частей $\Sigma^{(2)}$, считая, что $< \bar{k}, n | U_1 | \bar{k}', n' >$ = const. Отсюда получаем, что величина смещения энергетического положения максимума функции плотности состояний электронов ΔE определяется выражением

$$\Delta E = R_e \Sigma^{(2)}(\varepsilon, \bar{k}, n) \frac{n_d}{(k^2 + c n_d^{1/3})^2},$$

где c = const. Таким образом, можно предположить, что смещение уровней будет пропорционально n_d^{α}, где показатель степени лежит в пределах от 1/3 при больших значениях n_d и до 1 при малых значениях n. Экспериментальные данные по смещению максимумов плотности состояний хорошо согласуются с этим выводом.

На рис. 3 приведены зависимости сдвига максимумов функции $dR/dE_{pF}(E_{pF})$ (представленной на рис. 1) от концентрации дефектов n_d, образующихся в Si(111) при имплантации ионов Na с энергией E_0 = 0.5 кэВ. При этом концентрация дефектов, образующихся в Si для данного значения флюенса, рассчитывалась с использованием данных работы [11], согласно которой критерием полной аморфизации поверхности Si является смещение не менее 10% атомов из узлов кристаллической решетки. Отсюда концентрацию дефектов, образующихся в Si при $\Phi = 6\times10^{16}$ см$^{-2}$, мы полагаем равной 5.07×10^{21} см$^{-3}$. Значения n_d для других доз облучения приведены в таблице.

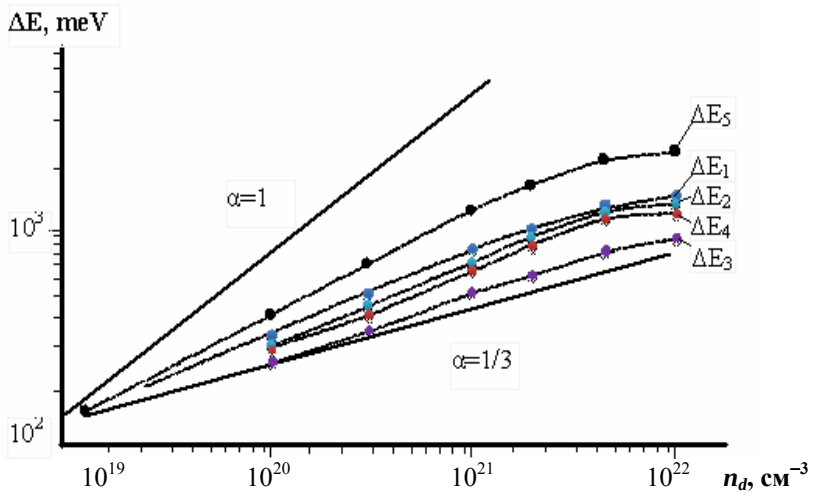


Рис. 3. Зависимости величины смещения максимумов ΔE_i от концентрации дефектов, образующихся в Si(111) при имплантации ионов Na^+ с E_0 = 0.5 кэВ.

Таблица. Значения концентраций дефектов, образующихся в Si при имплантации ионов Na.

Φ, см$^{-2}$	5×10^{13}	5×10^{14}	5×10^{15}	5×10^{16}	6×10^{16}
n_d, см$^{-3}$	1.25×10^{19}	1.25×10^{20}	1.21×10^{21}	2.5×10^{21}	5.07×10^{21}

Зависимости $\Delta E_i = f(n_d)$ на рис. 3 построены путем сопоставления рис. 1 и таблицы. Отметим, что здесь мы ограничились случаем слабого разупорядочения вещества, когда флуктуации потенциала в разных точках пространства можно считать независимыми. В этом случае величина уширения и сдвига пиков реально оказывается малой. В случае сильного разупорядочения и аморфизации вещества необходимо учесть наличие ближнего порядка.

Заключение. В работе экспериментально обнаружено смещение максимумов спектра упруго рассеянных электронов кремния при имплантации низкоэнергетических ионов Na^+ большим флюенсом. На основе диаграммной техники Келдыша для электрона в случайном поле примесных атомов данный эффект нами объясняется сильным разупорядочением кристаллической структуры ионно-имплантированной поверхностной области Si(111). Теоретические расчеты показали, что сдвиг энергии максимумов спектра СУРЭ $\Delta E_i \sim n_d$, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.И. Тетельбаум, Вестник Нижегородского университета, № 5 (2), 250 (2010).
2. А.С. Рысбаев, М.Т. Нормурадов, С.С. Насриддинов, Радиотехника и электроника **42**, № 1, 125 (1997).
3. М.Т. Нормурадов, Д.С. Руми, А.С. Рысбаев, Изв. АН Уз., Сер. физ.-мат. № 4, 70 (1986).
4. А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, А.М. Рахимов, И.Р. Бекпулатов. Способ очистки поверхности монокристаллов кремния. Патент № IAP 05720, (30.11.2018).
5. E.O. Kane, Phys. Rev. **146**, № 2, 558 (1966).
6. Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах (Москва, 1965).
7. В.В. Углов. Радиационные эффекты в твердых телах (Минск, БГУ, 2011).
8. Х. Рассел, И. Руге. Ионная имплантация.Перевод под ред. М.И. Гусевой (Москва, Наука, 1983).
9. Л.В. Келдыш, Г.П. Прошко, ФТТ **5**, 3378 (1963).
10. L. Vina, M. Cardana, Solid State Electron. **29**, № 12, 6739 (1984).
11. К. Рейви. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии (Москва, Мир, 1984).