Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№5) 2019 PP.293-298

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОМБАРДИРОВКИ ИОНАМИ AR^+ НА СПЕКТР ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ МОНОКРИСТАЛЛА SI(111)

Б.Е. Умирзаков, Ё.С. Эргашов

Ташкентский государственный технический университет, 100095 Ташкент, Узбекистан
yergashev@mail.ru
(Получена 03.04.2019)

Мақолада монокристалл кремнийнинг электрон ва оптик хусусиятларига сирт қатлами тартибсизлигининг таъсири ўрганилди. Фотоэлектрон спектрлар таҳлилининг кўрсатишича, сиртнинг тўлиқ аморфизацияланиши натижасида Si валент электрон зичлиги ҳолати сезиларли ўзгаради. Хусусан, Si(111)нинг асосий валент электронлар максимуми 0.4 эВ га катта боғланишли энергия томонга силжийди ва тақиқловчи соҳа E_g кенглиги 0.1–0.15 эВ га ортади. Олинган экспериментал натижаларнинг назарий асослари келтирилган. Шунингдек, сирт қатламларининг тартибсизлиги оптик хусусиятларга таъсири ҳам ўрганилган.

В работе исследовано влияние разупорядочения приповерхностных слоев на электронные и оптические свойства монокристаллического кремния. Анализ спектров фотоэлектронов показал, что при полной аморфизации поверхности плотность состояний валентных электронов Si существенно изменяется. В частности, положение основного максимума электронов валентной зоны Si(111) смещается на ~0.4 эВ в сторону больших энергий связи, и ширина запрещенной зоны E_g увеличивается на 0.1–0.15 эВ. Дано теоретическое обоснование полученных экспериментальных результатов. Изучено также влияние разупорядочения поверхностных слоев на оптические свойства.

In the paper, the effect of disordering of the surface layers on the electronic and optical properties of single-crystal silicon has been studied. An analysis of the photoelectron spectra shows that with complete amorphization of Si surface the state density of valence electrons has been significantly changed. In particular, the position of main maximum of the valence band electrons of Si(111) has been shifted by ~0.4 eV towards the higher binding energies, and the band gap E_g increases by 0.1–0.15 eV. The theoretical substantiation of the experimental results obtained is given.The effects of the disordering of the surface layers on the optical properties were also studied.

Введение. Экспериментальные и теоретические исследования, приведенные в работах [1-5], показали, что напыление атомов, имплантация ионов, лазерное облучение и другие воздействия на кристаллы приводят к резкому изменению электронной (параметры зон, плотности заполненных и свободных электронных состояний) и кристаллической структуры поверхностной области. Эти изменения в основном обусловлены формированием наноразмерных структур, изменением стехиометрического состава и фазовой структуры приповерхностного слоя. Особый интерес представляет изучение процессов образования нанокристаллов и зависимости их физических свойств от наличия структурных дефектов [1, 6, 7]. Любое изменение физико-химического состояния поверхности (появление вакансий и межузельных атомов, внедрение или замещение внедренной примеси, появление активных центров, разупорядочение, образование соединений и др.), прежде всего, приводит к изменению плотности состояний валентных электронов,

которое отражается в экспериментальном спектре фотоэлектронов: изменение интенсивности, формы и энергетического положения существующих пиков или их исчезновение и появление новых пиков [7, 8]. Изучение этих изменений важно при разработке многослойных нанопленочных МДП и ПДП структур, электронных и оптических приборов, в том числе солнечных элементов.

Основной целью данной работы является экспериментальное изучение влияния разупорядочения кристаллической решетки поверхности монокристаллического Si(111) на его электронную структуру и оптические свойства, а также теоретическое объяснение полученных экспериментальных результатов.

Методика эксперимента. Объектом исследования является монокристаллический Si(111) *p*-типа. Разупорядочение поверхности Si(111) осуществляли бомбардировкой ионами Ar^+ с энергией E_0=1 кэВ с вариацией дозы ионов в пределах 10^{13}–10^{16} $см^{-2}$. Состав поверхности контролировали методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Для изучения изменения параметров энергетических зон и плотности состояний валентных электронов Si(111) при ионной бомбардировке использовали методы ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и измерения интенсивности *I* проходящего через образец света (коэффициент пропускания света *K*). Профили распределения атомов по глубине исследовали методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ar^+ с E_0=1 кэВ под углом ~80° относительно нормали. Отжиг, ионную бомбардировку, напыление атомов и все измерения проводили на одной и той же экспериментальной установке при вакууме не хуже 10^{-6} Па. Степень разупорядочения поверхности оценивали по картинам дифракции быстрых электронов.

Результаты и обсуждение. Перед ионной бомбардировкой поверхность Si(111) очищали длительным прогревом при *T*=1200 К и кратковременным прогревом до *T*=1500 К в сочетании с мягким травлением поверхности ионами Ar^+. Общая концентрация примесных атомов С и О на поверхности не превышала 0.5–1 ат.% и практически не влияла на структуру спектра фотоэлектронов.

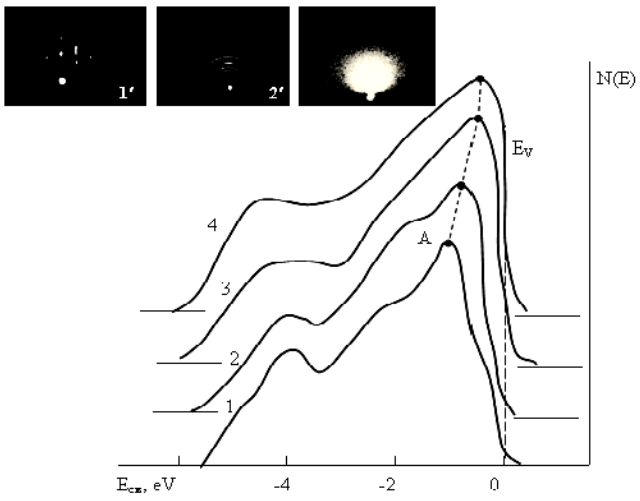


Рис. 1. Спектр фотоэлектронов и ДБЭ (вставка) изображения поверхности Si(111), бомбардированной ионами Ar^+ с E_0=1 кэВ при различных дозах *D*, $см^{-2}$: *1* и *1′* – 0, *2* и 2′ – 2×10^{14}, *3* – 3×10^{15}, *4* и *4′* – 10^{16}.

На рис. 1 приведены динамика изменения спектра (кривой энергетического распределения (КЭР)) фотоэлектронов и ДБЭ изображения (на вставке) поверхности Si(111) при бомбардировке ионами Ar^+ с E_0=1 кэВ разными дозами. Бомбардировку Ar^+ проводили перпендикулярно к поверхности. В основном будем рассматривать изменение положения и формы основного пика А кремния.

Из рис. 1 видно, что с ростом дозы облучения происходит уширение пика А, уменьшение его амплитуды и смещение положения в сторону больших энергий (к верхнему краю валентной зоны E_v). При этом поверхность Si от монокристаллической структуры постепенно переходит в сильно разупорядоченное аморфное состояние (см. вставки на рис. 1). При ионной бомбардировке состав поверхности Si практически не меняется, поэтому наблюдаемые изменения в основном объясняются разупорядочением поверхности и приповерхностных слоев. При D=6×10^{15} см$^{-2}$ происходит полная аморфизация (рис. 2). Однако все особенности, характерные для аморфного Si, устанавливались при D=6×10^{16} см$^{-2}$, и дальнейшее увеличение D практически не приводит к изменению спектра фотоэлектронов.

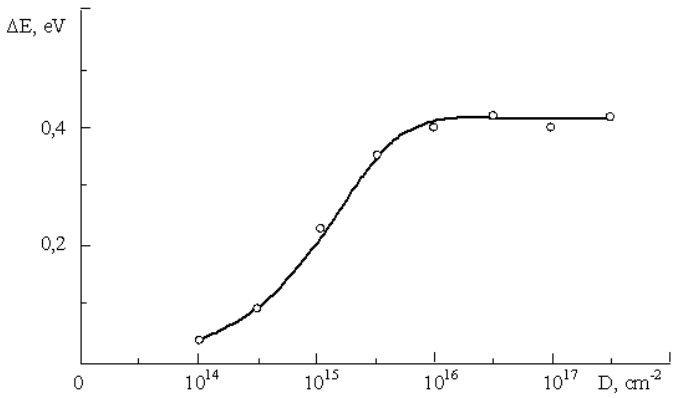


Рис. 2. Дозная зависимость энергетического сдвига основного пика кремния.

В таблице представлены значения ширины запрещенной зоны E_g и коэффициента пропускания света K для монокристалла Si(111), измеренные до и после аморфизации поверхности.

Таблица. Значения E_g и K для Si(111), измеренные до и после разупорядочения поверхности.

Образец	Структура поверхности	E_g, эВ	K, %	
			$h\nu$=0.8 эВ	$h\nu$=1.5 эВ
Si(111)	Монокристалл	1.1	85±5	5±1
$Ar^+ \rightarrow$Si(111)	Аморфная	1.25	40±5	5±1

Из таблицы видно, что при разупорядочении поверхности ширина запрещенной зоны E_g немного увеличивается. Несмотря на это, значение K при $h\nu<E_g$ существенно уменьшается (следовательно, коэффициент поглощения увеличивается), что в основном обусловлено появлением и увеличением

концентрации различных энергетических уровней в запрещенной зоне вследствие разупорядочения поверхности.

Практическое использование Si всегда связано с контактом его поверхности с атомами различных газов (в случае солнечных элементов, оптических приборов и др.) и твердого тела (в случае МДП, ПДП структур и сверхтонких контактов). Для выяснения влияния разупорядочения поверхности Si на глубину проникновения атомов контактирующего материала мы исследовали профили распределения атомов Mn по глубине на границе системы Mn-Si. Mn толщиной ~400 Å напыляли на чистую и ионно-бомбардированную поверхность Si(111). На рис. 3 приведено изменение интенсивности оже-пика Mn с энергией 590 эВ по глубине Si(111) до и после разупорядочения его поверхности. Видно, что наличие разупорядоченного слоя, как в случае нанопленок $CoSi_2$ [6], существенно уменьшает (на 100–150 Å) глубину проникновения атомов контактирующего металла (Mn) в кремний.

Теперь попытаемся объяснить изменение плотности состояний валентной зоны Si(111) в процессе разупорядочения поверхности с теоретической точки зрения. На основе рис. 1 построена зависимость энергетического сдвига ΔE основного пика A кремния от дозы ионов Ar^+ (рис. 3). Видно, что наибольший сдвиг пика A, обусловленный аморфизацией приповерхностного слоя, составляет 0.4–0.45 эВ.

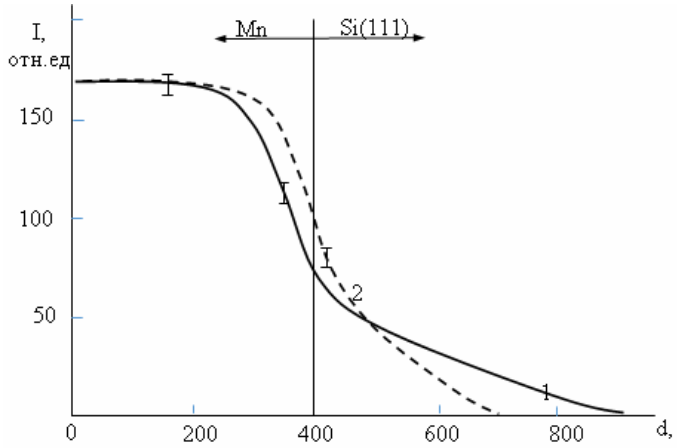


Рис. 3. Зависимость $I_{Оже}$ от глубины системы Mn-Si(111) до (кривая *1*) и после (кривая *2*) бомбардировки ионами Ar^+ с E_0=1 кэВ при дозе D=6×10^{16} см$^{-2}$.

Известно [9, 10], что состояние электрона в монокристалле кремния описывается в блоховском представлении функцией Грина $G_0(\omega,k)$, где ω – частота падающего света, K – квазиимпульс электрона в схеме расширенных зон. Функция Грина электрона в аморфном веществе $G_{kk'}$ удовлетворяет интегральному уравнению Шредингера:

$$\hat{G}_{kk'} = G_0(k)\delta_{kk'} + G_0(k)\sum \hat{V}_{kk'}\hat{G}_{k'k} \ , \qquad (1)$$

где $\hat{V}_{kk'}$ – матричный элемент случайного потенциала, действующего на электрон со стороны хаотически расположенных атомов вещества. Суммирование по k производится по всем состояниям электронов в кристалле; k описывают валентную зону монокристаллического кремния, а k' описывает зону, соответствующую

ионно-бомбардированному (аморфному) кремнию; δ – дельта-функция Дирака, выражающая закон сохранения энергии при поглощении фотона. Усредняя уравнение (1) по хаотическому распределению примесей, получаем уравнение для функции Грина G′=<G> валентной зоны кремния

$$G'_{kk'} = G_0(k) + G_0(k) M_{kk} G'_{kk}, \tag{2}$$

где M_{kk} – массовый оператор, представляющий собой усреднённый эффективный комплексный потенциал, действующий на электрон со стороны хаотически расположенных атомов. Вещественная часть этого потенциала определяет сдвиг максимума плотности состояний, а мнимая часть – уширение пиков. Уширение пиков в данной статье не рассматривается. Во втором порядке теории возмущений сдвиг максимумов в результате аморфизации пропорционален среднему значению квадрата модуля случайного потенциала V:

$$M_{kk} = N \int \frac{dk'' < \left|\hat{V}_{kk}\right|^2 >}{(2\pi)^3 (\varepsilon_k - \varepsilon_{k''})}, \tag{3}$$

где N – концентрация дефектов, $< \left|\hat{V}_{kk}\right|^2 >$ – среднеквадратичная флуктуация случайного потенциала взаимодействия. Интеграл в (3) понимается в смысле главного значения. Энергия валентного электрона в аморфизированном кремнии ε'_k равна

$$\varepsilon'_k = \varepsilon_k + M_{kk}, \tag{4}$$

где ε_k – энергия электрона в валентной зоне чистого кристаллического кремния. Смещение энергетических положений пиков определяется величиной M_{kk}, рассчитываемой по формуле (3).

Оценка показывает, что при малых концентрациях примеси, т.е. при малых дозах бомбардировки ($D<10^{15}$ см$^{-2}$) потенциал M_{kk} и, следовательно, сдвиг максимума плотности состояний меняются линейно по концентрации. При больших концентрациях примеси (дозах $D>10^{15}$ см$^{-2}$), соответствующих переходу к аморфному кремнию, зависимость M_{kk} от концентрации очень слабая.

Важно отметить, что величина M_{kk} положительна, поскольку основной вклад в интеграл (3) дает состояние k', энергия которого меньше, чем энергии ε_k. Поэтому при аморфизации рассматриваемый нами пик А плотности состояний валентной зоны кремния смещается в область меньших значений энергии связи электрона. Эти теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1 и 3. Величина сдвига энергии составляет ~0.4 эВ.

Таким образом, в работе экспериментально установлено существенное изменение плотности электронных состояний валентной зоны монокристаллического Si(111) при аморфизации его поверхности ионной бомбардировкой. В частности, ионная бомбардировка приводит к смещению положения основного максимума А энергетического спектра Si(111) на ~0.4–0.45 эВ в сторону большей энергии, что согласуется с теоретическими представлениями. Показано, что полное разупорядочение поверхностных слоев Si приводит к некоторому росту E_g, увеличению на 15–20% коэффициента поглощения света при $h\nu \le E_g$, существенному уменьшению (в 1.5 и более раза) глубины диффузии атомов контактирующего материала в мишень.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.К. Рузибаева, А.К. Ташатов, С.Б. Донаев, Б.Б. Мавлянов, Журнал технической физики **83**, вып. 9, 146 (2013). B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, M.K. Ruzibaeva, A.K. Tashatov, S.B. Donaev, B.B. Mavlyanov, Technical Physics **58**, 9, 1383 (2013).
2. С.Е. Кулкова, С.В. Еремеев, А.В. Постников, Д.И. Бажанов, Б.В. Потапкин, Физика и техника полупроводников **41**, вып. 7, 832 (2007).
3. P. Mutti, G. Ghislotti, S. Pertori, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzza, Appl. Phys. Lett. **66**, 851 (1995).
4. Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, Д.В. Марин, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, В.А. Володин, Физика и техника полупроводников **42**, вып. 9, 1145 (2008).
5. Ё.С. Эргашов, Журнал технической физики **87**, вып. 5, 758 (2017). Y.S. Ergashov Technical Physics **62**, 5, 777 (2017).
6. П.Г. Петросян, Н. Григорян, Журнал технической физики **87**, вып. 3, 443 (2017).
7. Д.М. Муродкобилов, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, Поверхность №10, 58 (2013). D.M. Muradkabilov, D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, Journal of Surface Investigation **7**, 5, 967 (2013).
8. В.К. Адамчук, С.И. Федосенко, Изв.АН СССР, сер.физ. **43**, №3, 523 (1979).
9. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Статистическая физика. Часть II (Москва, Наука, 1978).
10. П. Маттук. Фейнмановские диаграммы проблемы многих тел (Москва, Мир, 1969).