

УДК 621.383

*Раббимов Э.А.*

*Суярова М.*

*Джизакский политехнический институт*

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ВА НА СОСТАВ,  
ЭМИССИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МОНОКРИСТАЛЛОВ CaF<sub>2</sub>**

*Аннотация: при использовании монокристаллических пленок CaF<sub>2</sub> возникает необходимость контролируемого изменения электронной структуры, параметра кристаллической решетки и других свойств поверхностных слоев. Наши исследования показали, что для этого можно использовать имплантацию низкоэнергетических ионов Ba<sup>+</sup> в сочетании с отжигом. Результаты исследований могут быть полезны для получения оптических резонаторов в УФ-диапазоне с изменяемой частотой (7,8 эВ ≤ hν ≤ 9,2 эВ).*

*Ключевые слова: ионная имплантация, нанопленки, эпитаксиальных пленок, гетероэпитаксиальных систем, фотон, концентрация.*

*Rabbimov E.A.*

*Suyarova M.*

*Jizzakh Polytechnic Institute*

**INFLUENCE OF ADSORPTION OF Ba ATOMS ON THE  
COMPOSITION, EMISSION AND OPTICAL PROPERTIES OF CaF<sub>2</sub>  
SINGLE CRYSTALS**

*Abstract: when using single-crystal CaF<sub>2</sub> films, there is a need for controlled changes in the electronic structure, crystal lattice parameter and other properties of surface layers. Our studies have shown that this can be achieved by implanting low-energy Ba<sup>+</sup> ions in combination with annealing. The research results can be useful for obtaining optical resonators in the UV range with variable frequency (7.8 eV ≤ hν ≤ 9.2 eV).*

*Key words: ion implantation, nanofilms, epitaxial films, heteroepitaxial*

*systems, photon, concentration.*

Известно, что метод низкоэнергетической ионной имплантации является одним из эффективных методов направленного изменения состояния и свойств приповерхностных слоев различных материалов и тонких пленок [1-3]. В последние годы метод ионной имплантации в сочетании с другими видами технологических обработок широко используется в создании многослойных гетероэпитаксиальных систем, необходимых для больших и ультрабольших интегральных схем, оптоэлектронных приборов, солнечных элементов, запоминающих устройств [4,5]. В указанных системах наряду с Si, GaAs и CoSi2, имеют большие перспективы пленок CaF2 [6]. Однако при использовании этих пленок во многих случаях возникает необходимость контролируемого изменения параметров решетки, электронной структуры и других свойств их поверхности. Для этих целей мы использовали метод ионной имплантации в сочетании с отжигом.

По этому, целью работы являлось исследование влияния имплантации ионов активных металлов и последующего отжига на элементный и химический состав, электронную и кристаллическую структур приповерхностных слоев эпитаксиальных пленок CaF2/Si(100). Исследования проводились в пленках CaF2 толщиной  $\sim 100$  Ао.

Технологические обработки (ионная имплантация, отжиг) и исследования структуры и свойств образцов проводились в универсальном экспериментальном приборе [5]. Источниками ионов служили таблетки титаната бария. Ионная пушка формировала моноэнергетический ионный пучок с плотностью тока  $J=0,5\div 20$  мкА см $^{-2}$  в области энергий  $E_0=0,5\div 5$  кэВ. Диаметр пучка на мишень составлял 4 мм. Прогрев при каждой температуре продолжался в течение 30 мин. Измерения проводились после остывания мишени до комнатной температуры. Элементный и химический состав определялся методом оже-электронной спектроскопии (ЭОС). Фотоэмиссионные характеристики измерялись при фиксированных

значениях энергии фотонов в интервале  $\hbar\omega=4\div11$  эВ. Источниками фотонов служили стандартные газоразрядные лампы линейчатого спектра КрР, КсР, ВмФ. На мишень кванты излучения попадали через магний фторидовое окошко, которое является прозрачным для фотонов до энергий 12 эВ. Диаметр пучка фотонов на мишень составлял  $\sim 1$  мм. При этом число фотонов, падающих в одну секунду, было равно  $1^* 1014$ .

Степень разупорядочения поверхности CaF<sub>2</sub> при ионной имплантации и его кристаллизация при отжиге, типы и параметры решетки изучались методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на стандартной установке. При снятии картины ДБЭ (электронограмм) пучок электронов с энергией 75 кэВ направлялся на поверхность мишени под углом  $\sim 1$  градус.

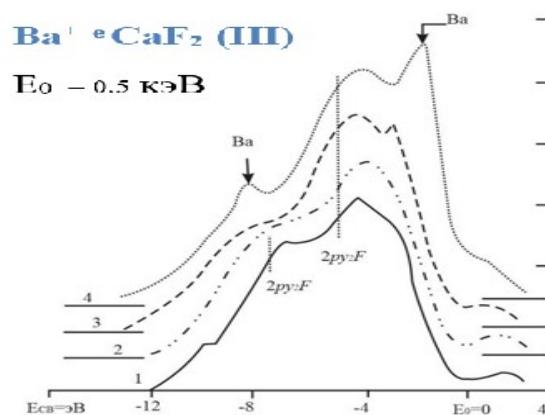
Динамика изменения кривой энергетического распределения (КЭР) фотоэлектронов, снятых при  $h=10,8$  эВ в зависимости от дозы облучения для CaF<sub>2</sub>, легированного ионами Ba<sup>+</sup> с  $E_0=0,5$  кэВ, приведена на рис.1.

По оси абсцисс отложена энергия связи  $E_{\text{св}}$  электронов. На всех КЭР фотоэлектронов использован один и тот же масштаб по вертикали, выбранный таким образом, что площадь под кривой пропорциональна величине квантового выхода электронов из образцов. Видно, что ионная имплантация приводит к изменению структуры спектра фотоэлектронов. С ростом дозы ионов происходит уширение спектра, увеличение площади под КЭР (увеличение квантового выхода), изменения интенсивности и смещения положения основных пиков матрицы, появление новых пиков. Эти изменения происходят до дозы  $(5\div8)1016$  см<sup>-2</sup>. Анализ структуры и спектров фотоэлектронов, совместно с данными ОЭС и ДБЭ, показали, что в процессе имплантации ионов Ba<sup>+</sup> в пленке CaF<sub>2</sub> сопровождается разупорядочением приповерхностного слоя, образованием новых соединений (примерно 15-20% атомов Ba внедренных в приповерхностные слои образуют соединения типа Ba<sup>+</sup>F, Ba<sup>+</sup>Ca<sup>+</sup>F) и обогащением поверхности несвязанными атомами бария. Отметим, что в запрещенной зоне нелегированного CaF<sub>2</sub> на расстоянии 2,5 эВ от верхнего края

валентной зоны содержатся глубокие уровни дырочного типа [7]. Наличие этих уровней может быть связано с некоторой дефектностью кристаллической структуры. После имплантации ионов  $\text{Ba}^+$  с достаточно высокой дозой ( $D \geq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), начало спектра фотоэлектронов смещается примерно до этого уровня, т.е. на 2,5 эВ (рис.1).

Рис. 1. Спектры фотоэлектронов для  $\text{CaF}_2$ , легированного ионами  $\text{Ba}^+$  с  $E_0 = 0,5 \text{ кэВ}$  при дозах  $D, \text{ см}^{-2}$  1-0; 2-6  $\times 10^{14}$ ; 3-6  $\times 10^{15}$ ;

Мы предполагаем, что изменение положения верхнего края



валентной зоны после ионной имплантации связано с разупорядочением приповерхностного слоя. Аналогичные разрешенные уровни появляются и вблизи дна зоны проводимости, что приводит к увеличению кажущей величины электронного сродства. Появление в спектре новых пиков, нами объясняется обогащением поверхности атомами  $\text{Ba}$ , а сдвиг пиков матрицы образованием новых соединений. Во всех случаях доза ионов составляла  $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Видно, что при низких энергиях ионов ( $E_0 \leq 1 \text{ кэВ}$ )  $\text{Сва}$  (d) имеет ступенчатый вид, а при энергиях  $E_0 \geq 1 \text{ кэВ}$  представляет собой кривую с максимумом. С ростом энергии ионов наблюдается уменьшение концентрации бария вблизи поверхности, уширение максимума распределения ионов и сдвиг его в сторону больших глубин. В области энергий ионов  $E_0 = 3 \div 5 \text{ кэВ}$  доля атомов легирующего элемента, входящих в химическую связь с атомами матрицы, может увеличиваться до 20  $\div$  30 ат.-% (здесь за 100 ат.-% принимается общая концентрация внедренной примеси). Однако с ростом  $E_0$  содержание внедренной

примеси в приповерхностном слое быстро убывает (рис.2), что приводит к уменьшению концентрации новых соединений в этих слоях.

Таким образом, в процессе ионной имплантации в приповерхностном слое происходит интенсивное разложение  $\text{CaF}_2$  на составляющие. Небольшая часть этих компонентов может распылиться с поверхности.

В силу большой химической активности почти все освободившиеся атомы фтора вновь входит в химическую связь как атомами кальция. Следовательно, в приповерхностном слое образуются и трехкомпонентные системы. Как следует из экспериментов [8], при  $E_0 \leq 1 \text{ кэВ}$ , одновременно с образованием различных соединений возникают “избыточные” атомы легирующего элемента, концентрация которого с ростом дозы увеличивается. При высоких энергиях ионов ( $E_0 \geq 3 \text{ кэВ}$ ) происходит заметная десорбция фтора с поверхности, что приводит к накоплению атомов Са вблизи поверхности. Наибольшая концентрация последнего составляет  $40 \div 45 \text{ ат. \%}$ .

Для направленной модификации физико-химических свойств поверхности ионно-легированной пленки  $\text{CaF}_2$  можно применять постимплантационный высокотемпературный отжиг. При этом меняя температуру прогрева можно создавать слои с монотонно изменяющейся концентрацией активного элемента. Наши исследования показали, что до  $T=600 \text{ К}$  не происходит заметное изменение состава и свойства поверхности ионно-легированного  $\text{CaF}_2$ . Дальнейшее увеличение температуры приводило к перераспределению атомов  $\text{Ba}$  СВа(ат.%) и кристаллизации приповерхностного слоя, увеличению доли атомов  $\text{Ba}$  образующих химическую связь с атомами матрицы. При температуре  $T=1000 \text{ К}$  все атомы бария входят в химическую связь с атомами матрицы и образуется эпитаксиальная пленка  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$  с перестраиваемой постоянной решетки. При этом, на поверхности образуют соединение типа  $\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{F}_2$  с постоянной решетки  $\sim 5.73 \text{ Å}$ . При одинаковой

температуре отжига соотношение  
поверхности для разных доз легирования будет разным. Во всех случаях с  
ростом глубины концентрация бария и следовательно, значение  
постоянной решетки,

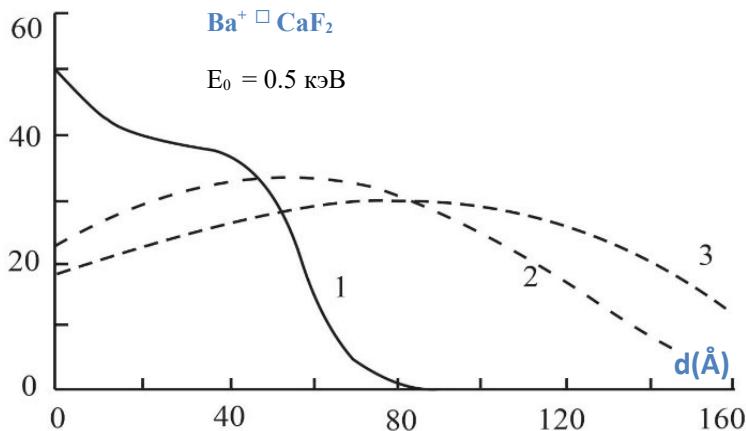


Рис. 2. Концентрационные профили распределения бария по глубине  
для  $\text{CaF}_2$  легированного ионами  $\text{Ba}^+$  с  $E_0$ , кэВ ( $D=8*10^{16}\text{см}^{-2}$ ) 1-0.5; 2-3;  
3-5.

монотонно уменьшается. На рис .2 приведены концентрационные профили распределения атомов бария по глубине для пленок  $\text{CaF}_2$ , легированного ионами  $\text{Ba}^+$  с энергиями 0,5; 3 и 5 кэВ.

В табл.1 приведены основные электронно-зонные и оптические параметры поверхности, ионно- легированной пленки  $\text{CaF}_2$ ., измеренные до и после прогрева ( $T=1000$  К): $\Phi$ -Фотоэлектронная работа выхода,  $\varphi$  - термоэлектронная работа выхода,  $E_g$  –ширина запрещенной зоны,  $\mathfrak{R}$ -средство к электрону,  $r$ - коэффициент отражения света,  $n$ -коэффициент преломления. Из этой таблицы следует, что ионная имплантация существенно изменяет величины указанных параметров, однако степень их изменения различна для разных энергий ионов. Так, например, при  $E_0=0,5$  кэВ ширина запрещенной зоны уменьшается на 5эВ, а при  $E_0=3$  кэВ-2,3 эВ. После прогрева при  $T\sim 1000$  К состав и структура приповерхностного слоя пленки  $\text{CaF}_2$  легированного с разными энергиями, существенно не отличались друг от друга.

Таблица 1 Электронно-зонные и оптические параметры пленки  $\text{CaF}_2$ ,

легированной ионами  $\text{Ba}^+$

Параметры	Нелег $\text{CaF}_2$	$E_0 = 0,5 \text{ кэВ}$		$E_0 = 3 \text{ кэВ}$	
		$T = 300 \text{ К}$	$T = 1000 \text{ К}$	$T = 300 \text{ К}$	$T = 1000 \text{ К}$
$\Phi, \text{эВ}$	10,1	6,2	9,2	8,3	9
$\varphi, \text{эВ}$	4,2	2,5	4,0	3,2	3,8
$E_g, \text{эВ}$	9,1	4	8,2	6,8	8
$\Re, \text{эВ}$	1	2,2	1	1,5	1
$n$	1,45	1,8	1,48	1,75	1,5
$r, \%$	8	22	10	20	11

При этом, на поверхности этих пленок образуется трехкомпонентное соединение с примерным составом  $\text{Ca}_{0,4} \text{Ba}_{0,6} \text{F}_2$ . Из данных, приведенных в табл.1, видно, что указанная система обладает широкой запрещенной зоной ( $E_g = 8 \text{ эВ}$ ) и малым сродством к электрону (1 эВ), т.е. является хорошим изолятором. Поэтому можно полагать, что трехкомпонентные соединения типа  $\text{Ca}_{1-x} \text{Ba}_x \text{F}_2$  с перестраиваемой структурой могут успешно применяться в качестве согласующихся слоев в системах металл-диэлектрик, полупроводник-диэлектрик.

Ионная имплантация также приводила к существенному изменению значения оптических параметров пленок  $\text{CaF}_2$  (таб.1.) Значения  $n$  и  $r$  определялись в области УФ – излучения (1050  $\text{Ао}$ ). Видно, что после ионной имплантации величина показателя преломления и коэффициента отражения света увеличивается, что объясняется изменением оптической прозрачности пленки, вследствие частичной металлизации ее приповерхностной области. Прогрев ионно-легированного образца приводит к уменьшению показателя преломления и коэффициента отражения света, однако их значения остаются несколько большими, чем для чистой пленки  $\text{CaF}_2$ . Эффект резкого увеличения отражательной способности пленки после высокодозной имплантации (металлизация поверхности и ее избирательность к частоте света) может применяться при разработке и создании оптических резонаторов, запоминающих устройств,

лазерных источников и волноводов. Возможность управления величиной пленок в широких пределах с помощью ионной имплантации и последующего отжига очень важны для создания оптических приборов с переменной диэлектрической проницаемостью, светофильтров, преобразователей световой энергии и элементов связи.

### **Вывод**

Впервые определены профили распределения примесных атомов Ва по глубине ионно-легированной пленки CaF<sub>2</sub>. Показано, что в процессе ионной имплантации только небольшая часть (15- 20 ат.%) атомов бария входит в химическую связь с атомами матрицы.

Впервые получена информация о распределении плотности электронных состояний и о параметрах энергетических зон ионно-легированной пленки CaF<sub>2</sub>. В частности, показано, что после ионной имплантации ширина запрещенной зоны уменьшается в 2,5 раза.

Постимплантационный температурный прогрев способствует увеличению концентрации атомов Ва, входящих в химическую связь, и уменьшению дефектности решетки. При Т=1000 К вблизи поверхности формируется монокристаллическая система Ca<sub>0,4</sub>Ca<sub>0,6</sub>F<sub>2</sub> с постоянной решетки 5,73 Å.

### **Использованные источники:**

1. Mustofoqulov, J. A., & Bobonov, D. T. L. (2021). “MAPLE” DA SO’NUVCHI ELEKTROMAGNIT TEBRANISHLARNING MATEMATIK T AHLILI. *Academic research in educational sciences*, 2(10), 374-379.
2. Mustofoqulov, J. A., Hamzaev, A. I., & Suyarova, M. X. (2021). RLC ZANJIRINING MATEMATIK MODELI VA UNI “MULTISIM” DA HISOBBLASH. *Academic research in educational sciences*, 2(11), 1615-1621.
3. Иняминов, Ю. А., Хамзаев, А. И. У., & Абдиев, Х. Э. У. (2021). Передающее устройство асинхронно-циклической системы. *Scientific progress*, 2(6), 204-207.

4. Каршибоев, Ш. А., Муртазин, Э. Р., & Файзуллаев, М. (2023). ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ. *Экономика и социум*, (4-1 (107)), 678-681.
5. Мулданов, Ф. Р., Умаров, Б. К. У., & Бобонов, Д. Т. (2022). РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЙ, АЛГОРИТМА И ЕГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЛИЦА ЧЕЛОВЕКА. *Universum: технические науки*, (11-3 (104)), 13-16.
6. Мулданов, Ф. Р., & Иняминов, Й. О. (2023). МАТЕМАТИЧЕСКОЕ, АЛГОРИТМИЧЕСКОЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СОЗДАНИЯ СИСТЕМЫ РОБОТА-АНАЛИЗАТОРА В ВИДЕОТЕХНОЛОГИЯХ. *Экономика и социум*, (3-2 (106)), 793-798.
7. Ирисбоев, Ф. Б., Эшонкулов, А. А. У., & Исломов, М. Х. У. (2022). ПОКАЗАТЕЛИ МНОГОКАСКАДНЫХ УСИЛИТЕЛЕЙ. *Universum: технические науки*, (11-3 (104)), 5-8.
8. Zhabbor, M., Matluba, S., & Farrukh, Y. (2022). STAGES OF DESIGNING A TWO-CASCADE AMPLIFIER CIRCUIT IN THE “MULTISIM” PROGRAMM. *Universum: технические науки*, (11-8 (104)), 43-47.
9. Каршибоев, Ш. А., & Муртазин, Э. Р. (2021). Изменения в цифровой коммуникации во время глобальной пандемии COVID-19. *Молодой ученый*, (21), 90-92.
10. Каршибоев, Ш., & Муртазин, Э. Р. (2022). ТИПЫ РАДИО АНТЕНН. *Universum: технические науки*, (11-3 (104)), 9-12.
11. Омонов С.Р., & Ирисбоев Ф.М. (2023). АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ НА ЭМС НА ОСНОВЕ ПРОГРАММНОЙ ПЛАТФОРМЫ R&S ELEKTRA. *Экономика и социум*, (5-1 (108)), 670-677.
12. Саттаров Сергей Абдиевич, & Омонов Сардор Рахмонкул Угли (2022). ИЗМЕРЕНИЯ ШУМОПОДОБНЫХ СИГНАЛОВ С

ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА СПЕКТРА FPC1500. Universum: технические науки, (11-3 (104)), 17-20.

13. Абдиев, Х., Умаров, Б., & Тоштемиров, Д. (2021). Структура и принципы солнечных коллекторов. In *НАУКА И СОВРЕМЕННОЕ ОБЩЕСТВО: АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ, ДОСТИЖЕНИЯ И ИННОВАЦИИ* (pp. 9-13).

14. Раббимов, Э. А., & Иняминов, Ю. О. (2022). ВЛИЯНИЕ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ КРЕМНИЯ. *Universum: технические науки*, (11-6 (104)), 25-27.

15. Mustafaqulov, A. A., Sattarov, S. A., & Adilov, N. H. (2002). Structure and properties of crystals of the quartz which has been growth up on neutron irradiated seeds. In *Abstracts of 2. Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application*.

16. Раббимов, Э. А., Жўраева, Н. М., & Ахмаджонова, У. Т. (2020). Влияние окисной пленки на коэффициенты распыления кремния. *Экономика и социум*, (6-2 (73)), 187-189.

17. Yuldashev, F. (2023). HARORATI MOBIL ELEKTRON QURILMALAR ASOSIDA NAZORAT QILINADIGAN QUYOSh QOZONI. *Interpretation and researches*, 1(1).

18. Умирзаков.Б.Е., Нормуродов.М.Т., Раббимов.Э.А., Ташатов.А.К. Влияние лазерного облучения и температурного прогрева на профили распределения примесных атомов ионно-легированных образцов Si и CaF<sub>2</sub> //Поверхность. 1992.№2.С.47-53.