

Влияние имплантации ионов Al^+ на состав, электронную и кристаллическую структуру поверхности GaP(111)

© С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков

Ташкентский государственный технический университет,
100095 Ташкент, Узбекистан
E-mail: sardor.donaev@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 марта 2020 г.
В окончательной редакции 31 марта 2020 г.
Принята к публикации 31 марта 2020 г.

Методом имплантации ионов Al^+ с $E_0 = \text{кэВ}$ разными дозами на поверхности монокристалла GaP(111) получены нанокристаллические фазы и пленки GaAlP, изучены их электронная и кристаллическая структура. Показано, что тип и параметры решетки трехкомпонентной наноструктуры хорошо совпадают с таковыми для подложки. Изучена взаимосвязь между шириной запрещенной зоны E_g и размерами нанокристаллических фаз. Установлено, что в случае поверхностных размеров фаз d меньше чем 35–40 нм (толщина 3.5–4 нм), в нанокристаллических фазах $Ga_{0.6}Al_{0.4}P$ проявляются квантово-размерные эффекты.

Ключевые слова: поверхность, монокристалл, ионная имплантация, нанокристаллическая фаза, ширина запрещенной зоны, квантово-размерный эффект.

DOI: 10.21883/FTP.2020.08.49655.9399

1. Введение

Бинарные полупроводники $A^{III}B^V$ и многокомпонентные гетероструктуры на их основе широко применяются в создании различных приборов опто-, микро- и нанoeлектроники. В частности, многослойные структуры со слоями GaP, GaInP, AlGaInP применяются и имеют перспективы для изготовления лазерных диодов, солнечных элементов, фотоэлектрических и оптоэлектронных устройств. Особый интерес представляет получение тройных твердых растворов типа $Ga_{1-x}Al_xAs$, $Ga_xIn_{1-x}P$ с регулируемой шириной запрещенной зоны. Поэтому к настоящему времени хорошо изучены состав, структура, электронные и оптические свойства многокомпонентных и многослойных гетероструктур на основе полупроводников $A^{III}B^V$ [1–9]. Для получения таких структур широко используются методы молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии. Наши исследования, проведенные в последние годы [10–12], показали, что метод низкоэнергетической ионной имплантации является эффективным средством создания наноразмерных фаз и слоев на поверхности и в приповерхностной области материалов различной природы.

Данная работа посвящена получению методом ионной имплантации трехкомпонентных нанofаз и нанопленок $Ga_{1-x}Al_xP$ на поверхности GaP и изучению их состава, электронной и кристаллической структуры.

2. Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллические образцы GaP(111). Перед ионной имплантацией GaP(111) обезгаживался в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-7}$ Па) при $T = 900$ К в

течение ~ 4 ч. Исследования проводились с использованием методов: оже-электронной спектроскопии (ОЭС), дифракции быстрых электронов (ДБЭ), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и снятием энергетических и угловых зависимостей коэффициентов вторично-электронной эмиссии (КВЭЭ). Для определения профиля распределения атомов по глубине проводился послойный оже-анализ, путем распыления поверхности образца ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ при угле падения ~ 80 – 85° относительно нормали, скорость травления составляла $\sim (5 \pm 1)$ Å/мин. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры снимались при энергиях фотонов $h\nu \approx 10.8$ эВ. Источником фотонов служила стандартная газоразрядная водородная лампа. Техника и методика экспериментов подробно описаны в [13].

3. Результаты эксперимента

Имплантация ионов Al^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 10^{17}$ см $^{-2}$, как и в случае GaAs [14,15], приводила к однородному внедрению атомов Al в среднюю часть облученной поверхности GaP. При этом на поверхности концентрация Al составляла ~ 30 – 35 ат% и вся облученная поверхность сильно разупорядочивалась. После прогрева при $T = 900$ К на поверхности образовалось трехкомпонентное соединение с примерным составом $Ga_{0.6}Al_{0.4}P$. На рис. 1 приведена начальная часть оже-спектров GaP и GaP с поверхностной пленкой $Ga_{0.6}Al_{0.4}P$. Видно, что при образовании нового соединения положения пиков Ga ($E = 54$ и 79 эВ) немного сдвигаются, а их интенсивность существенно уменьшается, интенсивность и положение пика P ($E = 121$ эВ) заметно не меняются. Появляются новые пики с энергиями 71 и 81 эВ, характерные для Al и его соединения

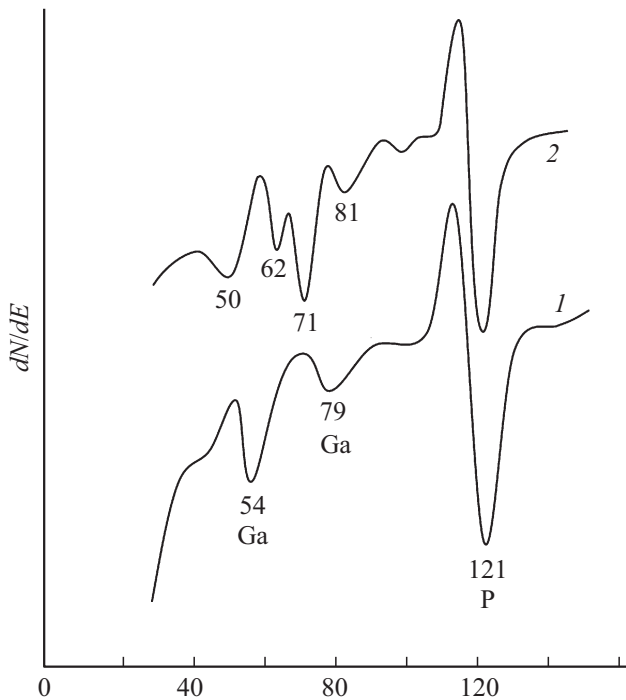


Рис. 1. Начальная часть оже-спектров: 1 — монокристалл GaP(111), 2 — пленка Ga_{0.6}Al_{0.4}P/GaP(111).

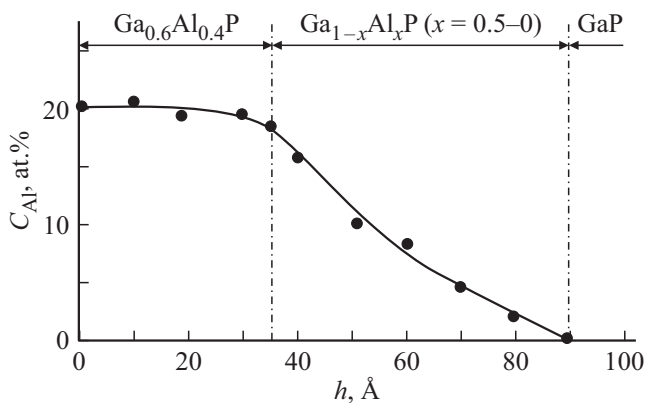


Рис. 2. Зависимость концентрации атомов Al, измеренной после прогрева при $T = 900$ К GaP, имплантированного ионами Al⁺ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 10^{17}$ см⁻².

с GaP. Интенсивности указанных пиков практически не меняются до глубины $h \approx 30-35$ Å. Анализ полного спектра оже-электронов показал, что после ионной имплантации и отжига формируется гетероструктурная пленка Ga_{0.6}Al_{0.4}P с толщиной 30–35 Å, а между пленкой и подложкой образуется переходный слой толщиной 50–60 Å (рис. 2).

На рис. 3 приведена угловая зависимость неупруго отраженных электронов η для чистого GaP и GaP с пленкой Ga_{0.6}Al_{0.4}P, измеренных при $E_p = 2000$ эВ. Видно, что кривые $\eta(\varphi)$ этих образцов имеют немонотонный характер и положение основных пиков практически совпадает друг с другом, т.е. можно полагать, что GaP

и GaAlP имеют одинаковую кристаллическую структуру с близкими параметрами решетки. Исследования, проведенные с применением метода ДБЭ, показали, что пленка Ga_{0.6}Al_{0.4}P кристаллизуется в кубическую решетку с постоянной решетки $a = 5.45$ Å.

На рис. 4 приведены фотоэлектронные спектры GaP(111) и пленки Ga_{0.6}Al_{0.4}P, снятые при $h\nu = 10.8$ эВ. Эти спектры хорошо отражают плотность состояния электронов валентной зоны. На спектре GaP отчетливо проявляются 3 пика, вероятно, обусловленные возбуждением электронов из 4*p* и 4*p* + 4*s* состояний Ga и 3*p* состояний P. Изменение состава приводит к некоторому изменению плотности состояния валентных

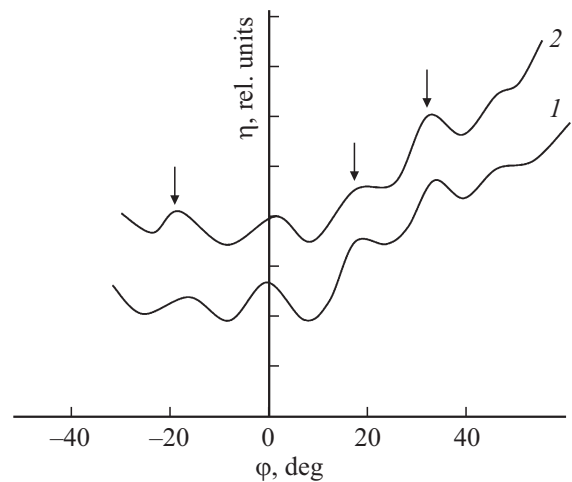


Рис. 3. Зависимость η от угла падения φ пучка первичных электронов для: 1 — монокристалла GaP(111), 2 — GaP(111) с пленкой Ga_{0.6}Al_{0.4}P толщиной 35–40 Å.

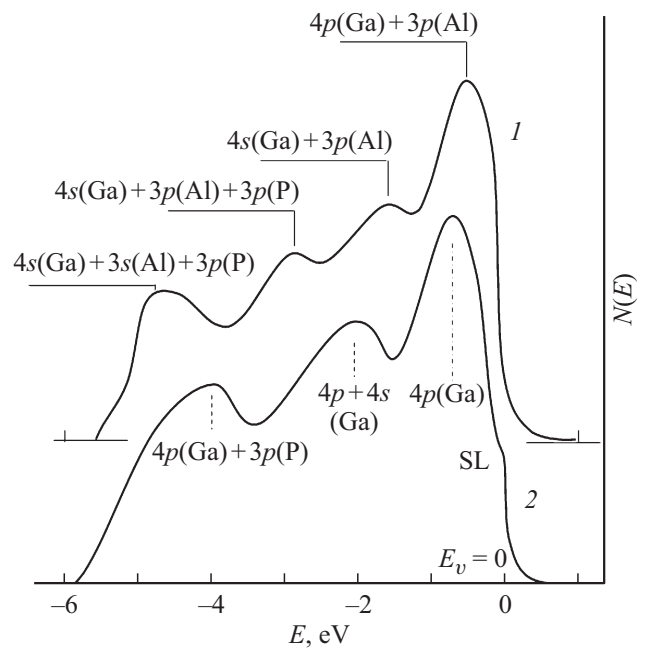


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры: 1 — монокристаллической GaP(111); 2 — GaP(111) с пленкой Ga_{0.6}Al_{0.4}P.

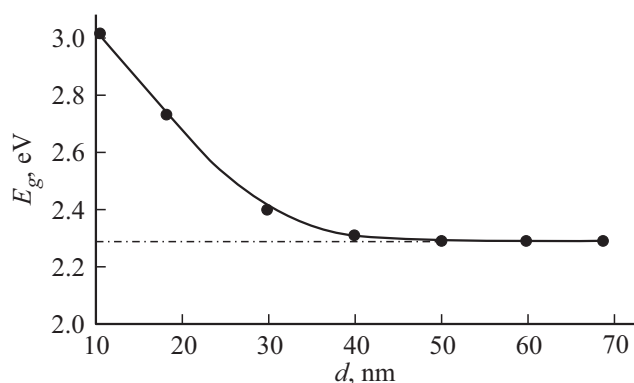


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны нанокристаллических фаз $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ от их размеров.

электронов и параметров энергетических зон. Поэтому в случае пленки GaAlP обнаруживаются четыре пика, по-видимому, обусловленные возбуждением электронов из гибридных состояний $4p(\text{Ga}) + 3p(\text{Al})$, $4s(\text{Ga}) + 3p(\text{Al})$, $4s(\text{Ga}) + 3p(\text{Al}) + 3p(\text{P})$, $4s(\text{Ga}) + 3s(\text{Al}) + 3p(\text{P})$. Анализ спектров УФЭС, совместно с спектрами упруго отраженных электронов, показал, что E_g для GaP составляет ~ 2.36 эВ, а для $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ — 2.34 эВ.

Для получения нанофазы GaAlP имплантация Al^+ проводилась при низких дозах ($D \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$). В случае $E_0 = 1$ кэВ при изменении дозы ионов Al в пределах $5 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ после прогрева образовались нанофазы типа $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ с поверхностными размерами от $d = 10-12$ до $30-35$ нм и толщиной $h \approx 30-35$ Å. Расстояние между центрами фаз было в пределах $50-60$ нм.

На рис. 5 приведена зависимость E_g нанокристаллических фаз $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ от их средних поверхностных размеров d . Видно, что при $d \approx 10-12$ нм значение E_g составляет ~ 3.1 эВ. С увеличением поверхностных размеров фаз $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ ширина запрещенной зоны уменьшается и при $d \approx 40-45$ Å устанавливается на уровне ~ 2.3 эВ, что равно E_g сплошной пленки. Можно полагать, что при $d \leq 35-40$ нм в нанокристаллических фазах $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ проявляются квантово-размерные эффекты.

Отметим, что при $D < 10^{14} \text{ см}^{-2}$ четко не выделялись нанокристаллические фазы $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$, а при $D \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходило перекрывание границ отдельных фаз и формирование сплошной пленки.

4. Заключение

Таким образом, имплантацией ионов Al^+ с $E_0 = 1$ кэВ в GaP в сочетании с отжигом получены нанокристаллические фазы (в интервале $D = 5 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и нанопленки (при $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ с толщиной $h = 35-40$ Å. Показано, что эти фазы и пленки кристаллизуются в кубическую решетку и параметры этой решетки приблизительно совпадают с параметрами решетки GaP ($a = 5.45$ Å). Ширина запрещенной зоны

нанокристаллических фаз $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$ в зависимости от их размеров увеличивается от 2.4 эВ (при $d = 30-35$ нм) до 3.1 эВ (при $d = 10-12$ нм).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.Н. Заварицкая, А.В. Квит, Н.Н. Мельник, В.А. Караванский. ФТП, **32** (2), 235 (1998).
- [2] В.Ф. Агекян, В.И. Иванов-Омский, В.Н. Князевский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **32** (10), 1203 (1998).
- [3] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, Т. Prutskij. ФТП, **47** (1), 3 (2013).
- [4] Su-Huai Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **49**, 14337 (1994).
- [5] О.И. Румянцев, П.Н. Брунков, Е.В. Пирогов, А.Ю. Егоров. ФТП, **44** (7), 923 (2010).
- [6] P.R.C. Kent, A. Zunger. Phys. Rev. B, **64**, 115208 (2001).
- [7] М.А. Путятю, Н.А. Валишева, М.О. Петрушков, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, Е.А. Емельянов, А.В. Васев, А.Ф. Скочков, Г.И. Юрко, И.И. Нестеренко. ЖТФ, **89** (7), 1071 (2019).
- [8] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Levi, A.W.Y. Ho-Baillie. Prog. Photovolt.: Res. Appl., **25** (1), 3 (2016).
- [9] А.Ф. Дяденчук, В.В. Кидалов. Журнал нано- и электронной физики, **7** (1), 01021(4cc) (2015).
- [10] В.Е. Умирзаков, Т.С. Pugacheva, А.Т. Tashatov, Д.А. Tashmukhamedova. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms, **166-167**, 572 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)01151-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)01151-9)
- [11] З.А. Исаханов, З.Э. Мухтаров, Б.Е. Умирзаков, М.К. Рузибаева. ЖТФ, **81** (4), 117 (2011).
- [12] S.B. Donaev, F. Djurabekova, D.A. Tashmukhamedova, В.Е. Умирзаков. Phys. Status Solidi C, **12** (1-2), 89 (2015).
- [13] Б.Е. Умирзаков, М.Т. Нормурадов, Д.А. Ташмухамедова, А.К. Ташатов. *Наноматериалы и перспективы их применения* (Ташкент, MERIYUS, 2008). 256 с.
- [14] Х.Х. Болтаев, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **4**, 24 (2014).
- [15] С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова. ЖТФ, **85** (10), 148 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

The effect of implantation of Al^+ ions on the composition, electronic and crystalline structure of the GaP(111) surface

S.B. Donaev, B.E. Umirzakov

Tashkent State Technical University,
100095 Tashkent, Uzbekistan

Abstract Nanocrystalline phases and GaAlP films were obtained by implanting Al^+ ions with $E_0 = 1$ keV at different doses on the surface of a GaP(111) single crystal, and their electronic and crystalline structures were studied. It is shown that the type and lattice parameters of a three-component nanostructure are in good agreement with those for the substrate. The relationship between the band gap E_g and the sizes of nanocrystalline phases is studied. It has been established that in the case of surface sizes of phases d less than 35–40 nm (thickness 3.5–4 nm), the quantum-size effects appear in the $Ga_{0.6}Al_{0.4}P$ nanocrystalline phases.