

09.4

Формирование слоев GaAs с наночастицами Ag методом ионной имплантации

© А.Л. Степанов, А.М. Рогов, Д.А. Коновалов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: aanstep@gmail.com

Поступило в Редакцию 12 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 9 марта 2024 г.

Принято к публикации 9 марта 2024 г.

Исследована возможность создания композиционного материала на основе GaAs, содержащего наночастицы Ag, с помощью технологии ионной имплантации. Для этого проведено облучение слоев GaAs ионами Ag^+ с энергией $E = 30 \text{ keV}$ при плотности тока в ионном пучке $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и дозе $D = 6.2 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$. Для анализа полученного материала использованы методы электронной микроскопии и спектроскопии оптического отражения. Экспериментальные спектры сопоставлялись с расчетными зависимостями оптической экстинкции, полученными в рамках электромагнитной теории Ми. Установлено образование наночастиц Ag размером от 5 до 40 nm в слое GaAs, демонстрирующих эффекты плазмонного резонанса.

Ключевые слова: арсенид галлия, ионная имплантация, наночастицы серебра, плазмоника.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58057.19889

С целью создания различных электронных и оптоэлектронных устройств на практике в качестве перспективных материалов рассматриваются слои массово используемых полупроводников, таких как Si и Ge, содержащих плазмонные наночастицы благородных металлов [1]. Определенный интерес также вызывают и другие матрицы, например GaAs. При этом конкретные исследования направлены на создание элементов солнечных батарей с высоким КПД на основе GaAs с плазмонными наночастицами Au, Ag и Al [2–4]. Было показано, что комбинирование таких наночастиц с GaAs приводит к увеличению интегрального оптического поглощения композиционных материалов за счет плазмонных эффектов (коллективно осциллирующих электронов в металле), повышению фотопроводимости, а также проявлению антиотражающих и светорассеивающих свойств. Помимо этого электроды GaAs с осажденными на них наночастицами Ag могут быть использованы в качестве катализаторов для разложения метилоранжевого красителя в растворах под действием ультрафиолетового и видимого излучения [4]. Подложки Au:GaAs и Ag:GaAs с контактами Шоттки на них рассматриваются в качестве сенсоров полярных газов CO и NO [5,6]. Также слои GaAs с островковыми наноплазмонными антеннами Au на их поверхности оказываются эффективными структурами для применения в качестве низкотемпературных фотопроводящих детекторов терагерцевого диапазона [7].

Для создания композиционных материалов GaAs с плазмонными металлическими наночастицами используются различные технологии, такие, например, как синтез в растворе наночастиц, наносящихся впоследствии центрифугированием на поверхность подложек GaAs [2], электрохимическое осаждение наночастиц в

растворе [5], испарение в вакууме или высокочастотное распыление металлических мишеней [7].

В настоящей работе для создания слоев с наночастицами Ag в матрице GaAs предлагается использовать метод низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионов металлов, как это ранее было успешно реализовано для ионного синтеза металлических наночастиц в полупроводниковых подложках Si и Ge [1,8]. Таким образом, цель нашего исследования заключается в апробации технологии ионной имплантации для формирования слоев GaAs с металлическими наночастицами.

В качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие монокристаллические слои GaAs толщиной $0.8 \mu\text{m}$, сформированные методом магнетронного осаждения на кристаллических подложках InGaP по методике, описанной в работе [9], с последующим термическим отжигом в течение 30 min при температуре 300°C . Имплантация проводилась в вакууме 10^{-5} mm Hg ионами Ag^+ с энергией $E = 30 \text{ keV}$, дозой $D = 6.2 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$ при плотности тока в ионном пучке $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемой подложки. Для наблюдения морфологии поверхности образца был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 5 kV и плотности тока 300 pA. Зеркальные спектры оптического отражения образцов в диапазоне 230–1050 nm были измерены на волноводном спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes).

Для оценки профилей неоднородного распределения имплантируемых ионов по глубине образца GaAs для Ag^+ с величиной $E = 30 \text{ keV}$ была использована компьютерная программа DYNA. Физические принципы расчета, заложенные в нее, подробно обсуждаются в рабо-

те [10]. Данная программа основана на эффектах парных столкновений ускоренных ионов с атомами облучаемой матрицы, которые приводят к динамическому по времени облучения изменению фазового состава имплантированного слоя подложки одновременно с учетом его изменения вследствие поверхностного распыления. Полученные результаты показывают, что имплантированные ионы Ag^+ залегают в GaAs по гауссовой статистической кривой с максимумом на глубине $R_p \sim 14.6$ nm и разбросом $\Delta R_p \sim 6.9$ nm. Толщина приповерхностного легированного слоя с учетом распыления поверхности при имплантации по оценке $h = R_p + 2\Delta R_p$ составляет порядка 30 nm.

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение поверхности исходного слоя GaAs и образца Ag:GaAs. Как видно, до проведения ионной имплантации поверхность полупроводника выглядит гладкой, без каких-либо морфологических образований (рис. 1, *a*). Облучение ионами Ag^+ приводит к формированию металлических наночастиц с размерами примерно от 5 до 40 nm, наблюдаемых на СЭМ-изображении в виде однородно распределенных по поверхности светлых пятен на фоне темного фона от GaAs (рис. 1, *b*), аналогично тому, как это происходит при имплантации ионов металлов в матрицы Si и Ge [1,8]. Формирования пор на поверхности облученного GaAs, как это происходит в случае ионов Si^+ и Ge^+ [11], при имплантации ионов Ag^+ не наблюдается.

Оптическое отражение идеального прямозонного полупроводника GaAs характеризуется полосами с максимумами в области 242.2 nm (5.12 eV), 295 nm (4.2 eV), 427.6 nm (2.9 eV), 539 nm (2.3 eV) и 918.5 nm (1.35 eV), определяемыми внутризонным и межзонным электронными переходами [12]. При этом в реальных экспериментальных спектрах в зависимости от дефектности и способов изготовления кристаллов GaAs могут проявляться не все, а лишь отдельные полосы отражения. Однако по интенсивности полосы 242 nm в коротковолновой области спектра, которая является доминирующей и присутствует во всех типах GaAs, на практике характеризуется степень кристалличности GaAs.

Используемая в настоящей работе подложка GaAs в коротковолновой области спектра отражения демонстрирует наличие интенсивной полосы с максимумом 242 nm, плеча вблизи 295 nm и более слабой двойной полосы около 427 nm (рис. 2). После облучения ионами Ag^+ наблюдается исчезновение данных полос отражения, что указывает на аморфизацию имплантированного слоя. Подобное интегральное уменьшение отражения при аморфизации поверхности различных полупроводников было показано в работе [1]. На длинноволновом участке спектра отражения образцов GaAs и Ag:GaAs наблюдаются интерференционные полосы, возникающие вследствие проникновения оптического излучения через осажденную пленку GaAs и отражения от подложки, ее содержащей.

Из рис. 2 видно также, что после ионной имплантации дополнительно зарегистрировано появление широкой

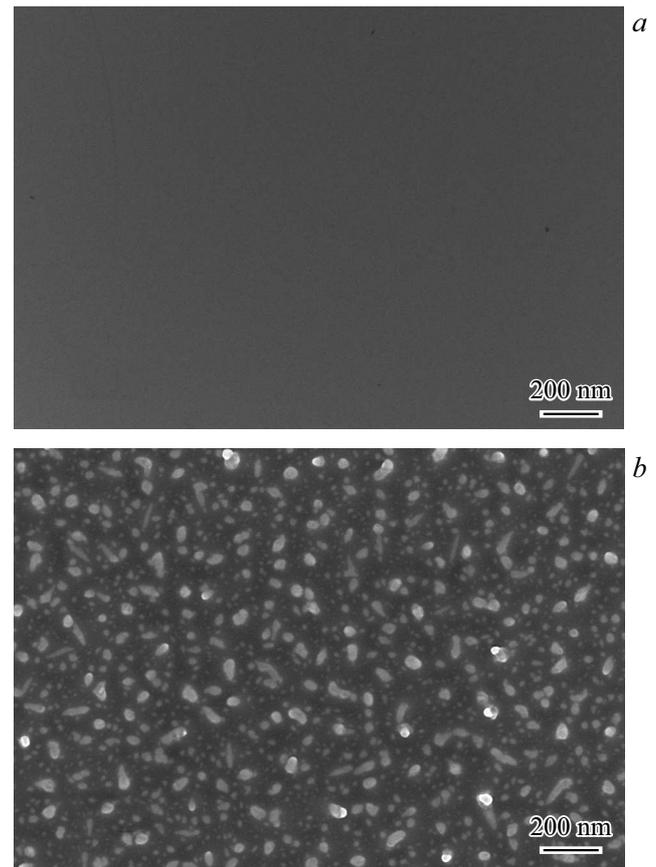


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности GaAs до (*a*) и после имплантации ионами Ag^+ при $E = 30$ keV, $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $D = 6.2 \cdot 10^{16}$ ion/cm² (*b*).

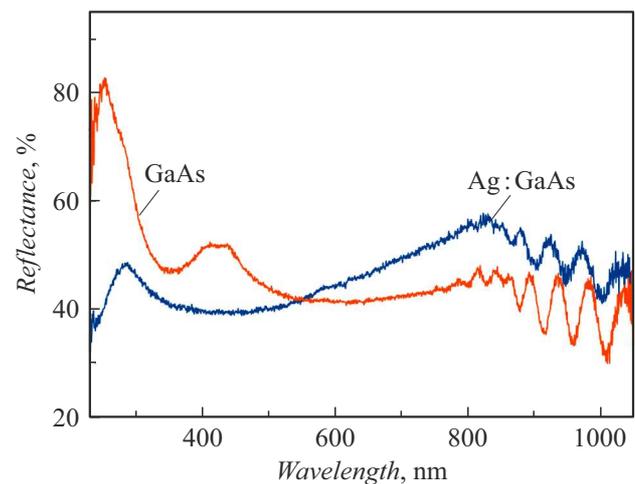


Рис. 2. Спектры оптического отражения от исходной подложки GaAs и от имплантированной поверхности образца Ag:GaAs.

полосы отражения с максимумом в районе ~ 800 nm. Очевидно, данную полосу следует связывать с образованием в Ag:GaAs наночастиц Ag и проявлением в них

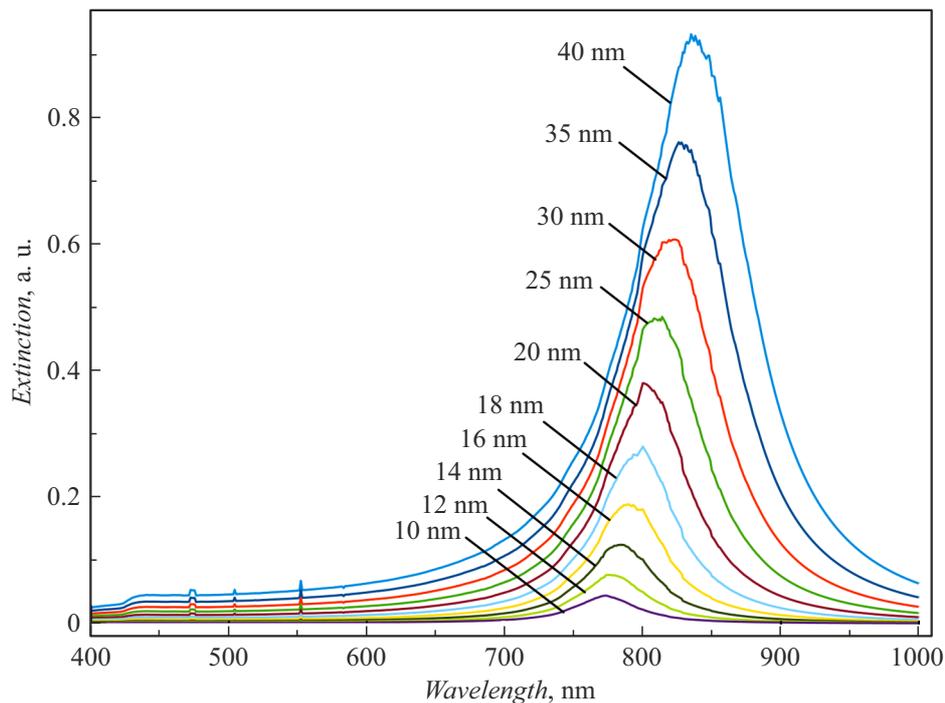


Рис. 3. Расчетные спектры экстинкции наночастиц Ag различных размеров в GaAs.

плазмонного резонанса. Для проверки данной гипотезы были смоделированы плазмонные спектры экстинкции наночастиц Ag, помещенных в матрицу GaAs, с использованием электромагнитной теории Ми, подробно описанной в монографии [13]. Спектральные значения диэлектрической проницаемости наночастиц Ag и среды GaAs для моделирования спектров экстинкции в видимом диапазоне были взяты из работы [14].

На рис. 3 приведены полученные с применением теории Ми спектры экстинкции резонансов для наночастиц Ag различных размеров (от 10 до 40 nm), сопоставимых с данными СЭМ (рис. 1, b). Как видно из расчетных спектров, металлическим наночастицам соответствуют плазмонные полосы экстинкции с максимумами, расположенными в спектральном диапазоне от 750 до 850 nm. Спектральное положение данных полос оказывается в хорошем качественном согласии с экспериментальным спектром отражения для слоя Ag:GaAs, приведенным на рис. 2. Отметим, что расчетные спектры экстинкции для наночастиц Ag, смоделированные по теории Ми, по своему спектральному положению также подтверждаются расчетами для подобной структуры по теории эффективной среды Максвелла–Гарнетта [15].

Таким образом, в работе показано, что с применением метода низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag⁺ подложки GaAs впервые сформирован композиционный материал Ag:GaAs. Методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии установлено образование наночастиц Ag в слое GaAs. Моделированием спектров плазмонного резонанса по теории Ми подтверждается присутствие в Ag:GaAs ионно-

синтезированных наночастиц Ag. Продемонстрировано, что чистая вакуумная технология ионной имплантации может быть использована для получения тонкослойного композиционного материала GaAs с наночастицами Ag, который может рассматриваться в качестве кандидата для создания солнечных элементов и фотоприемников на основе GaAs.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.И. Нуждину и В.Ф. Валееву за помощь в проведении ионной имплантации.

Финансирование работы

Работа проводилась в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев, *Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами* (ФИЦПРЕСС, Казань, 2019).
- [2] A. Jangjoo, N. Bahador, N. Heidarzadeh, *Plasmonics*, **16**, 395 (2021). DOI: 10.1007/s11468-020-01297-2

- [3] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, P.A. Alekseev, B.R. Borodin, F.Y. Soldatenkov, A.V. Nashchekin, S.A. Khabulin, O.S. Komkov, *Surf. Sci.*, **742**, 122437 (2024). DOI: 10.1016/j.susc.2023.122437
- [4] B. Wei, X. Mao, W. Liu, C. Ji, G. Yang, Y. Bao, X. Chen, F. Yang, X. Wang, *Plasmonics*, **18**, 2009 (2023). DOI: 10.1007/s11468-023-01902-0
- [5] Y. Xu, Y.-S. Qian, J.-L. Qiao, D.-Y. Huang, S.-B. Cui, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **17**, 22024 (2022). DOI: 10.20964/2022.02.11
- [6] A. Salehi, D.J. Kalantari, *Sensors Actuators B*, **122**, 69 (2007). DOI: 10.1016/j.snb.2006.05.004
- [7] H. Murakami, T. Takarada, M. Tonouchi, *Photon. Res.*, **8**, 1448 (2020). DOI: 10.1364/PRJ.395517
- [8] A.M. Sharafutdinova, A.V. Pavlikov, A.M. Rogov, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obraztsova, A.L. Stepanov, *J. Raman Spectrosc.*, **53**, 1055 (2022). DOI: 10.1002/jrs.6332
- [9] I.M. Klimovich, A.L. Stepanov, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, **17**, 165 (2023). <https://oamrc.inoe.ro/articles/formation-of-thin-silicon-films-on-soda-lime-silica-glass-surface-by-magnetron-sputtering-deposition>
- [10] A.L. Stepanov, V.A. Zhikharev, D.E. Hole, P.D. Townsend, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **166**, 26 (2000). DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00641-2
- [11] A. Hernández, Y. Kudriavtsev, C. Salinas-Fuentes, C. Hernández-Gutierrez, R. Asomaza, *Vacuum*, **171**, 108976 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108976
- [12] Я. Тауц, *УФН*, **94** (3), 501 (1968). DOI: 10.3367/UFNr.0094.196803e.0501 [J. Tauc, *Prog. Semiconductors*, **9**, 89 (1965)].
- [13] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley, N.Y., 1983).
- [14] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Acad. Press., N.Y., 1985).
- [15] D.D. Nolte, *J. Appl. Phys.*, **76**, 3740 (1994). DOI: 10.1063/1.357445