

08

## Электронная структура наноразмерных структур $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , созданных на поверхности GaAs методом ионной имплантации

© С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова

Ташкентский государственный технический университет,  
100095 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: ftmet@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 января 2015 г.)

Исследованы морфология и электронные свойства поверхности нанокристаллических фаз и нанопленок  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  с толщиной 2.0–7.0 nm, созданных на поверхности GaAs (111), имплантированных ионами  $\text{Al}^+$  в сочетании с отжигом (лазерный + температурный). Показано, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  нанокристаллической фазы  $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$  с поверхностными размерами 25–30 nm составляет 2.8–2.9 eV.

### Введение

Трехкомпонентные гетероэпитаксиальные слои типа Al–Ga–As, In–Ga–As и Ga–In–P выращенные на поверхности GaAs в настоящее время хорошо изучены, что связано с широким применением их в различных приборах микро- и оптоэлектроники [1–6]. Особый интерес представляют многослойные МЛЭ-структуры —  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ , кристаллическая структура и параметры решетки которых хорошо согласуются друг с другом. Расчеты в работе [7,8] показали, что тетрагональный твердый раствор  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  должен быть непрямозонным при  $x \leq 0.4–0.45$  и прямозонным при  $x > 0.45$ . Таким образом, в зависимости от значения  $x$  могут существенно меняться оптические, электрические и др. свойства эпитаксиальных структур. Известно [1], что в процессе МЛЭ-роста однородные полупроводниковые пленки формируются начиная с толщины 10.0–15.0 nm. В создании приборов опто- и наноэлектроники нового поколения большой интерес представляет получение упорядоченных структур на основе соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$  с толщиной менее 5.0–10.0 nm. На наш взгляд, одним из перспективных методов получения таких пленок является ионная имплантация в сочетании с отжигом.

Нами ранее [9–12] изучено влияние бомбардировки ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^+$  и  $\text{Na}^+$  на состав и структуру поверхности пленок GaAs. При этом установлено, что при бомбардировке ионами  $\text{Ag}^+$  с высокой дозой поверхность обогащается атомами Ga, а при бомбардировке ионами Me (Ba и Na) — атомами Ga и Me. Эти процессы сопровождаются разупорядочением приповерхностной области. После прогрева при оптимальной температуре образуются эпитаксиальные нанокристаллические фазы (при имплантации с  $D \leq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) и нанокристаллические пленки (при  $D \geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) типа  $\text{Ga}_{1-x}\text{Me}_x\text{As}$ . Однако подобные исследования для GaAs, имплантированного низкоэнергетическими ионами ( $E_0 \leq 5–10 \text{ keV}$ ), практически не проводились.

Настоящая работа посвящена получению нанокристаллов и нанопленок  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  в поверхностной области GaAs имплантацией ионов  $\text{Al}^+$  в сочетании с отжигом (лазерный + температурный) и изучению их состава и электронной структуры.

### Методика экспериментов

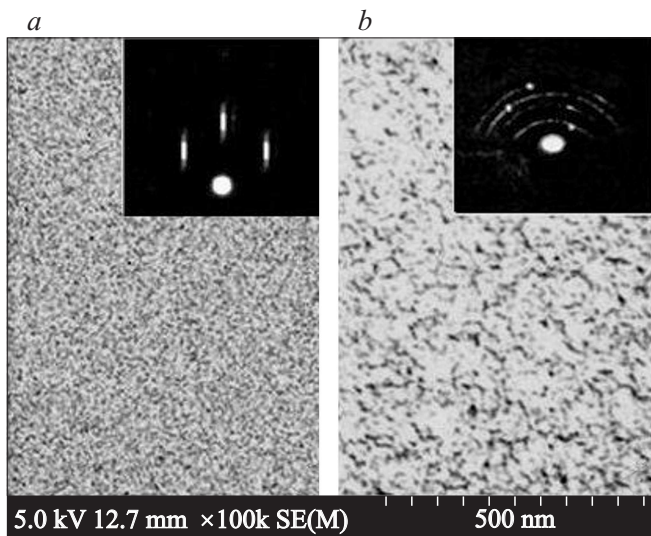
В качестве объектов исследования были выбраны пленки *n*- и *p*-типа GaAs/Ge(111) с толщиной  $d = 500 \text{ nm}$ . Бомбардировка проводилась ионами  $\text{Al}^+$  с вариацией энергии в интервале  $E_0$  от 0.5 до 5 keV и дозой облучения  $D = 10^{14}–10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

Исследования проводились с использованием методов: оже-электронной спектроскопии (ОЭС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифракции быстрых электронов (ДБЭ), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и снятием зависимостей коэффициентов вторично-электронной эмиссии (КВЭЭ). Для определения профиля распределения атомов по глубине проводился послойный оже-анализ путем распыления поверхности образца ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 3 keV при угле падения  $\sim 85^\circ$  относительно нормали, скорость травления составляла  $\sim (5 \pm 1) \text{ \AA}/\text{min}$ . Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры снимались при энергиях фотонов  $h\nu \approx 10.8 \text{ eV}$ . Источником фотонов служила стандартная газоразрядная водородная лампа. РЭМ-изображения сняты на стандартной установке типа SUPRA-40. Техника и методика экспериментов подробно описаны в [11].

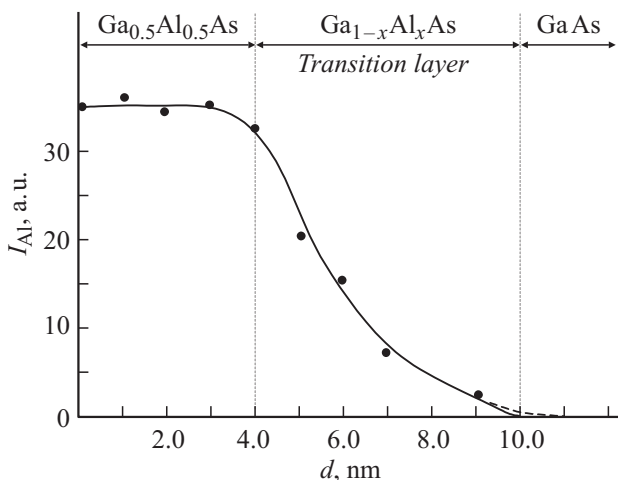
### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения и ДБЭ-картины (вставки) поверхности чистого GaAs(111) и  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , полученные после прогрева при  $T = 850 \text{ K}$  GaAs, имплантированного ионами  $\text{Al}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ keV}$  при  $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Результаты ОЭС показали, что в данном случае значение  $x$  лежит в пределах 0.45–0.5. Следовательно, можно полагать, что образуются соединения с примерным составом  $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ . Увеличивая температуру, можно уменьшит содержание Al. Например при  $T = 950 \text{ K}$  поверхностная концентрация Al составляла 15–20 at.% и образовалось соединение типа  $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ . Из рис. 1 видно, что поверхность чистого GaAs обладает гладким микрорельефом. Что касается

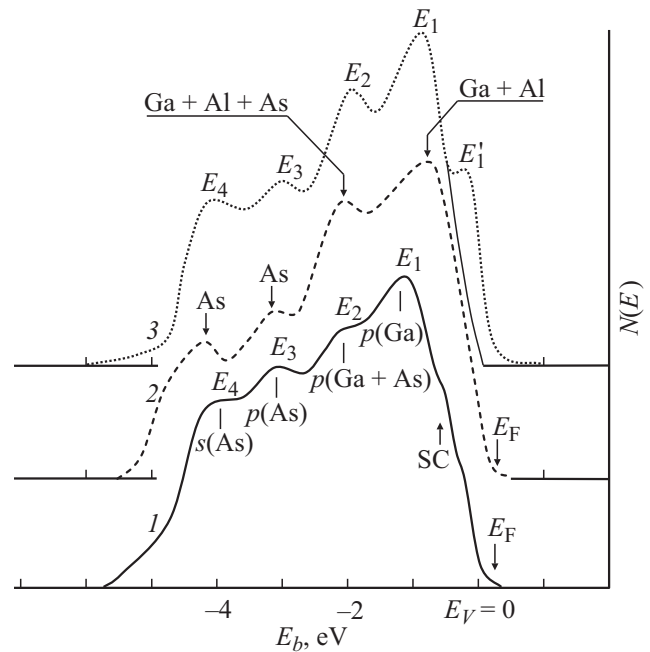
нанопленки  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ , то она состоит из отдельных монокристаллических наноблоков с поверхностными размерами  $d = 10-20$  nm. Хотя эти отдельные блоки выращиваются эпитаксиально, на некоторых из них кристаллографические ориентации на границах не совпадают друг с другом, следовательно, на ДБЭ-картине появляются узкие концентрические кольца с точечными рефлексами, характерные для текстурированных пленок. Наши дальнейшие исследования показали, что при отжиге ионно-легированного GaAs с использованием лазерного излучения с плотностью энергии  $W = 1.6 J \cdot cm^{-2}$  в сочетании с кратковременным прогревом до  $T = 900-950$  K формируется однородная эпи-



**Рис. 1.** РЭМ и ДБЭ-изображения поверхности: *a* — GaAs(111), *b* —  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ , полученный прогревом GaAs, имплантированного ионами  $Al^{+}$  с  $E_0 = 1$  keV при  $D = 4 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ .



**Рис. 2.** Профили распределения атомов Al по глубине системы  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAs$ , полученной имплантацией ионов Al в GaAs с  $E_0 = 1$  keV при  $D = 4 \cdot 10^{16} cm^{-2}$  в сочетании с отжигом (лазерный + температурный).



**Рис. 3.** Фотоэлектронные спектры: 1 — пленки чистого GaAs/Ge(111), 2 — нанопленок  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAs(111)$  с  $\theta = 4.0$  nm, 3 — пленки GaAs с нанокристаллами  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  с  $d = 15-20$  nm.

таксиальная пленка  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAs$ . Изучение профиля распределения этой системы показало, что толщина пленки  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  составляет  $\sim 3.5-4.0$  nm, а толщина переходного слоя, где концентрация Al монотонно уменьшается от 25 at.% до 0, составляет 5.0–6.0 nm (рис. 2).

На рис. 3 приведены фотоэлектронные спектры GaAs и  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ , снятые при энергии фотонов  $h\nu = 10.8$  eV. На спектре GaAs отчетливо проявляются четыре пика, обусловленные возбуждением электронов из *s*-состояний As и *p*-состояний Ga и As, а также обнаруживаются особенности вблизи  $E_4$ , обусловленные поверхностными состояниями. Образование трехкомпонентных соединений приводит к следующим изменениям:

- 1) ширина спектра уменьшается на 0.3–0.4 eV, т.е. положение  $E_V$  относительно  $E_B$  увеличивается на 0.3–0.4 eV,
- 2) положение пика  $E_1$  смещается в сторону больших энергий и его ширина существенно увеличивается. Мы полагаем, что при формировании этого пика участвуют 4*p*-электроны Ga и 3*p*-электроны Al,
- 3) положение пика  $E_2$ , обусловленного расщеплением *p*-состояний Ga, Al и As, смещается направо на 0.1–0.2 eV и увеличивается его интенсивность,
- 4) положение пиков мышьяка  $E_3$  и  $E_4$  заметно не изменяется, только происходит некоторое изменение их интенсивностей.

Изменяя энергию ионов Al в интервале 0.5–5 keV, можно было получить однородные пленки  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  с толщиной  $\theta$  от 2.0–2.5 nm до 6.0–7.0 nm. В случае

Параметры энергетических зон для GaAs и наноструктур Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As

Исследуемый объект	Толщина $\theta$ , nm	$E_V$ , eV	$E_g$ , eV	$\chi$ , eV
<i>n</i> -тип GaAs/Ge(111)	50.0	5.1	1.4	3.7
Нанопленки Ga <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> As	2.0–2.5	5.4	2.3	3.1
	3.5–4.0	5.3	2.1	3.2
	5.0–6.0	5.3	2.1	3.2
Нанокристаллы Ga <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> As $d = 15–20$ nm	3.5–4.0	5.6	2.9	2.7

отжига (лазерный + температурный) GaAs, имплантированного ионами Al с  $E_0 = 1$  keV при низкой дозе ( $D = 8 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>), образовались эпитаксиальные нанокристаллические фазы трехкомпонентного соединения Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As с поверхностным диаметром  $d = 15–20$  nm, как в случае с Si [12]. Расстояние между центрами этих фаз составляло 50–60 nm.

Известно, что имеется определенная связь между структурой кривых зависимостей КВЭЭ, снятых при низких энергиях ( $E_p = 1–25$  eV), с зонным строением полупроводников и диэлектриков [13]. На рис. 4 приведены зависимости  $\sigma(E_p)$ ,  $R(E_p)$  и  $\delta(E_p)$  для нанопленок Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As/GaAs (111) с  $\theta = 4.0$  nm. Здесь  $\sigma$  — полный коэффициент вторичной электронной эмиссии,  $\delta$  — коэффициент истинно-вторичных электронов,  $R$  — коэффициент упруго-отраженных электронов. Из рис. 4 видно, что начальное уменьшение  $R$  наблюдается при  $E_{p\eta} = 2–2.1$  eV, что соответствует началу неупругого отражения электронов без выхода в вакуум, т.е. электроны переходят с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости:  $E_{p\eta} = E_g$ . Второе резкое уменьшение  $R$  наблюдается при  $E_{p\delta} = 5.4$  eV, что соответствует началу роста  $\delta$ , т.е. начинается эмиссия электронов в вакуум:  $E_{p\delta} = E_g + \chi$ .

На рис. 5 приведены зависимости  $\delta(E_p)$  для пленки GaAs, нанопленки ( $\theta = 4.0$  nm) Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As и для GaAs

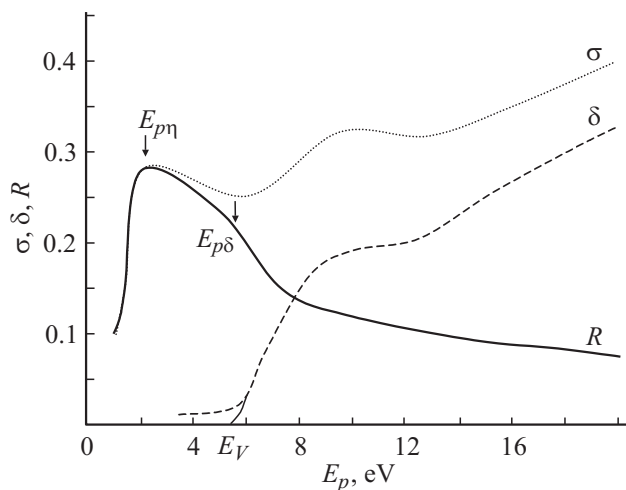


Рис. 4. Зависимость  $\sigma(E_p)$ ,  $R(E_p)$  и  $\delta(E_p)$  для пленки Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As с  $\theta = 4.0$  nm.

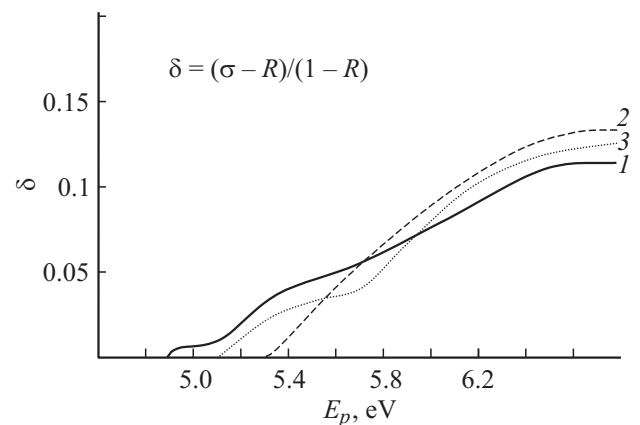


Рис. 5. Зависимости  $\delta(E_p)$  для: 1 — пленки GaAs, 2 — нанопленки Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As с  $\theta = 4.0$  nm, 3 — пленки GaAs с нанокристаллами Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As.

с нанокристаллами Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As с поверхностными диаметрами 15–20 nm. Видно, что для пленки GaAs начальный рост  $\delta$ , который приблизительно совпадает с  $E_V$ , происходит при  $E = 5.1$  eV, а в случае Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As — с 5.3 eV. Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными методом УФЭС (рис. 3). А в случае нанопленок Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As начальный резкий рост  $\delta$  наблюдается при двух значениях  $E$ : 5.1 и 5.6 eV. По-видимому, при  $E_{V1} = 5.1$  eV истинно-вторичные электроны начинают эмитироваться из участков GaAs, а при  $E = 5.6$  eV к ним прибавляются электроны, эмитируемые с нанокристаллов Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As. С использованием методов УФЭС и СУРЭ нами оценены электронно-зонные параметры нанопленок и нанокристаллов. В таблице приведены оценочные значения  $\Phi$ ,  $E_g$  и  $\chi$  для GaAs, нанопленок Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As разной толщины и для нанокристалла Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As с  $d = 15–20$  nm. Из таблицы видно, что значение  $E_g$  для нанопленок Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As с  $\theta \geq 3.5–4.0$  nm составляет  $\sim 2.1$  eV, что очень близко к  $E_g$  для массивных пленок [1]. При  $\theta = 2.0–2.5$  nm значение  $E_g$  увеличивается до 2.3 eV.

Можно полагать, что размерные эффекты для этих пленок начинают проявляться с  $\theta = 2.0–2.5$  nm. Более существенное проявление квантовых эффектов наблюдается в нанокристаллических фазах Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>As. При этом значение  $E_g$  увеличивается до  $\sim 2.9$  eV.

Эти результаты показывают, что ионная имплантация в сочетании с отжигом является эффективным средством получения трехкомпонентных нанопленок и нанокристаллов  $Ga_{1-x}Al_xAs$  в поверхностной области GaAs с новыми электронными свойствами.

## Заключение

Получены наноструктуры трехкомпонентных соединений  $Ga_{1-x}Al_xAs$  с толщиной  $\theta = 2.0-7.0$  nm в поверхностной области GaAs имплантацией ионов  $Al^+$  с энергиями от 0.5 до 5 keV в сочетании с отжигом. При низких дозах облучения ( $D \leq 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) формировались нанокристаллические фазы, а при больших дозах ( $D \geq 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) нанопленки типа  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ . Изменяя температуру постимплантационного отжига в интервале 850–1000 K, значение  $x$  можно регулировать в пределах от 0.5 до 0.2. Наиболее однородные пленки получены после проведения лазерного отжига в сочетании с кратковременным высокотемпературным прогревом. Оценочные значения  $E_g$  для нанопленки  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As/GaAs$  с  $\theta = 2.0-2.5$  nm составляло  $\sim 2.3$  eV, а для нанокристалла — 2.9 eV.

## Список литературы

- [1] Ченг Л., Плог К. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. М.: Мир, 1989. 582 с.
- [2] Золотарев В.В., Лешко А.Ю., Лютецкий А.В., Николаев Д.Н., Пихтин Н.А. и др. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 1. С. 124–128.
- [3] Винокуров Д.А., Зорина С.А., Капитонов В.А., Мурашова А.В., Николаев Д.Н. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 3. С. 388–391.
- [4] Абрамкин Д.С., Журавлёв К.С., Шамирзаев Т.С., Ненашев А.В., Калагин А.К. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 2. С. 183–191.
- [5] Ваганов С.А., Сейсян Р.П. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 1. С. 104–110.
- [6] Середин П.В., Домашевская Э.П., Арсентьев И.Н., Винокуров Д.А., Станкевич А.Л., Prutskij T. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 1. С. 3–8.
- [7] Laref S., Mec-abih S., Abbar B., Bouhafis B., Laref A. // Physica. B. 2007. Vol. 396. P. 169.
- [8] Su-Huai Wei, Zunger A. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39 (5). P. 700.
- [9] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Мурадкабиров Д.М., Болтаев Х.Х. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 66–70.
- [10] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146–149.
- [11] Умирзаков Б.Е., Нормурадов М.Т., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К. Наноматериалы и перспективы их применения. Ташкент: MERIYUS, 2008. 256 с.
- [12] Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. С.24–29.
- [13] Фридрихов С.А., Мовин С.М. Физические основы электронной техники. М.: Высшая школа, 1982. 608 с.