

# 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  $\sim 4$  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  $\sim 80$ – $85^\circ$  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  $\sim 30$ – $35$  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

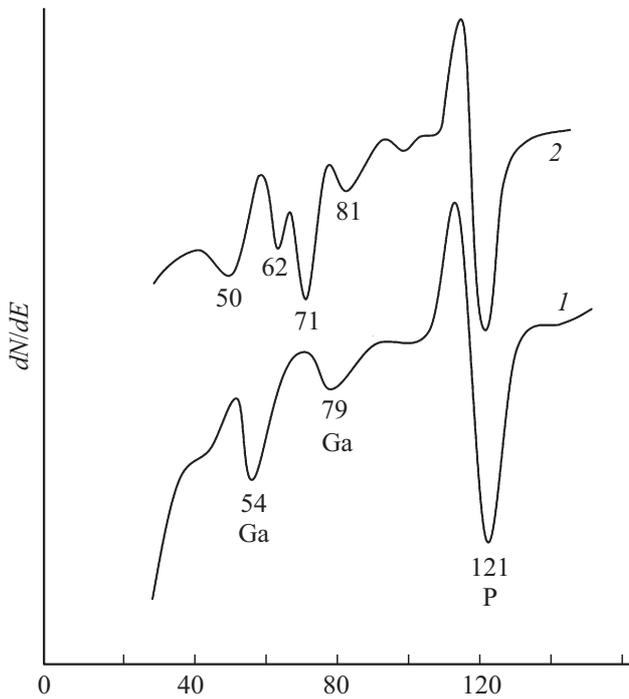


Рис. 1. Начальная часть оже-спектров: 1 — монокристалл GaP(111), 2 — пленка  $Ga_{0.6}Al_{0.4}P/GaP(111)$ .

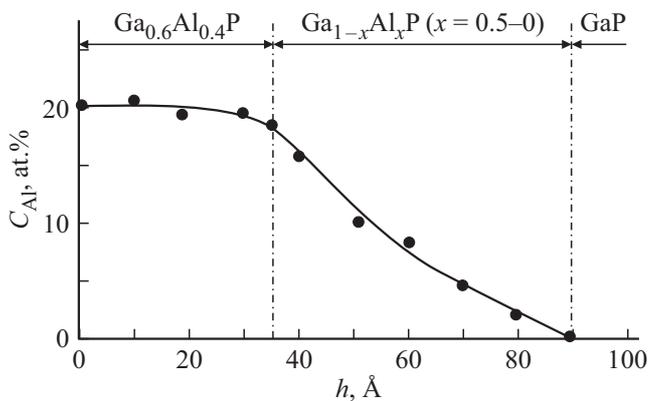


Рис. 2. Зависимость концентрации атомов Al, измеренной после прогрева при  $T = 900$  К GaP, имплантированного ионами  $Al^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при дозе  $D = 10^{17}$   $cm^{-2}$ .

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  $\eta$  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  $4p$  и  $4p + 4s$  состояний Ga и  $3p$  состояний P. Изменение состава приводит к некоторому изменению плотности состояния валентных

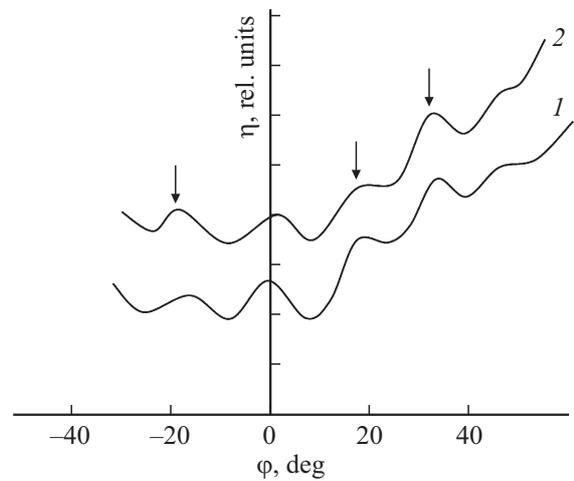


Рис. 3. Зависимость  $\eta$  от угла падения  $\varphi$  пучка первичных электронов для: 1 — монокристалла GaP(111), 2 — GaP(111) с пленкой  $Ga_{0.6}Al_{0.4}P$  толщиной  $35-40$  Å.

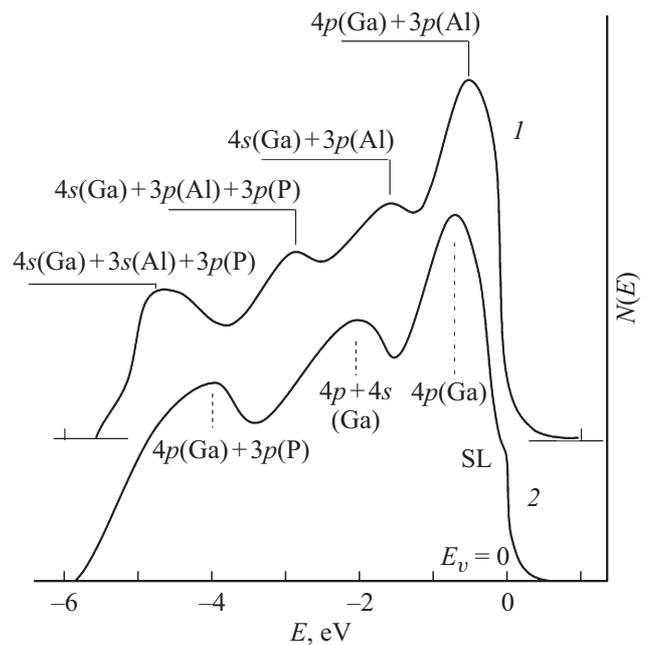
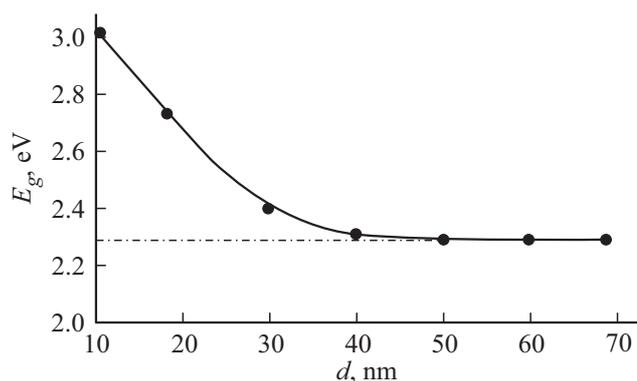


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры: 1 — монокристаллической GaP(111); 2 — GaP(111) с пленкой  $Ga_{0.6}Al_{0.4}P$ .



**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  $\text{GaAlP}$  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  $\text{GaP}$  составляет  $\sim 2.36$  эВ, а для  $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}$  —  $2.34$  эВ.

Для получения нанофазы  $\text{GaAlP}$  имплантация  $\text{Al}^+$  проводилась при низких дозах ( $D \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). В случае  $E_0 = 1$  кэВ при изменении дозы ионов  $\text{Al}$  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  $\sim 3.1$  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  $\sim 2.3$  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 перекрытие границ отдельных фаз и формирование сплошной пленки.

#### 4. Заключение

Таким образом, имплантацией ионов  $\text{Al}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ в  $\text{GaP}$  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  $\text{GaP}$  ( $a = 5.45$  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.