# О влиянии травления сфокусированным пучком ионов Ga<sup>+</sup> в диапазоне энергий 12—30 кэВ на люминесцентные свойства гетероструктуры Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As

© Г.В. Вознюк<sup>1,2</sup>, И.Н. Григоренко<sup>1,2</sup>, А.С. Лила<sup>2</sup>, М.И. Митрофанов<sup>1,3</sup>, Д.Н. Николаев<sup>1</sup>, В.П. Евтихиев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет ИТМО,

197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур

Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glebufa0@gmail.come

Поступила в Редакцию 8 декабря 2022 г. В окончательной редакции 12 декабря 2022 г. Принята к публикации 12 декабря 2022 г.

Исследовано влияние энергии ионов в сфокусированном ионном пучке в диапазоне 12-30 кэВ на глубину формирования центров безызлучательной рекомбинации при травлении двойной гетероструктуры  $Al_{0.18}Ga_{0.82}As/GaAs/Al_{0.18}Ga_{0.82}As$ . Показано, что увеличение энергии ионов приводит к росту концентрации и глубины распространения радиационных дефектов. Обнаружено, что при травлении сфокусированным ионным пучком с энергиями ионов более 15 кэВ глубина формирования радиационных дефектов превышает 900 нм, что не соответствует расчетам в программе Stopping and Range of Ions in Matter.

Ключевые слова: прямая литография сфокусированным ионным пучком, радиационные дефекты, фотолюминесценция, отжиг, AlGaAs/GaAs.

DOI: 10.21883/FTP.2022.12.54510.4423

#### 1. Введение

Традиционно основными областями применения метода травления сфокусированным ионным пучком (СИП) являются подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [1], локальный анализ, травление и напыление материалов [2], а также изготовление зондов для атомно-силовой микроскопии (ACM) [3].

В последнее время сфокусированный ионный пучок все чаще используется для изготовления элементов нанофотоники. Такие особенности ионно-лучевой литографии, как прямое безмасочное формирование рисунка, высокое пространственное разрешение, возможность создавать рисунок на непланарных поверхностях, позволяют разрабатывать и модифицировать приборы, содержащие субмикронные элементы нанофотоники брэгговские решетки [4], фотонные кристаллы [5].

Основным ограничением использования СИП для литографии на светоизлучающих структурах является сопутствующее травлению формирование радиационных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации [6]. Однако влияние основных параметров ионного пучка (энергии, плотности тока, времени облучения) на концентрацию и пространственное распределение центров безызлучательной рекомбинации исследовано недостаточно.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния СИП Ga<sup>+</sup> с энергией ионов в диапазоне 12-30 кэВ на глубину формирования центров безызлучательной рекомбинации при травлении двойной гетероструктуры Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As.

## 2. Эксперимент

В качестве объекта для исследования была выбрана двойная гетероструктура Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/ Alo 18Gao 82As с толщинами слоев 1 мкм каждый. Такой выбор был обусловлен тем, что Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As-барьерные слои позволяли изучать люминесценцию потенциальной ямы GaAs при ее прямом фотовозбуждении, а толщина GaAs-слоя (1 мкм) обеспечивала эффективное поглощение излучения лазера с длиной волны 808 нм. На поверхности структуры методом СИП при нормальном падении ионного луча были сформированы квадратные отверстия 100 × 100 мкм с энергиями ионов Ga<sup>+</sup> 15-30 кэВ. Влияние радиационных повреждений оценивалось по изменению интенсивности люминесценции в зависимости от глубины вытравленных отверстий. Ионно-лучевая литография проводилась на сверхвысоковакуумной установке FIB-SEM, оснащенной ионной (COBRA) и электронной (e-CLIPSE Plus) колоннами производства компании Orsay Physics. В качестве источника ионов использовался жидкометаллический источник ионов Ga<sup>+</sup>. Энергия ионов изменялась в диапазоне 15-30 кэВ с шагом 5 кэВ. Для предотвращения образования капель галлия на поверхности структуры травление проводилось с использованием прекурсора XeF<sub>2</sub>.

#### 3. Результаты и обсуждение

Вначале оценивалось влияние энергии ионов на скорость травления  $Al_{0.18}Ga_{0.82}As/GaAs/Al_{0.18}Ga_{0.82}As$ структуры. Методом прямой литографии СИП Ga<sup>+</sup> с энергиями ионов 12, 15, 20, 25 и 30 кэВ был вытравлен тестовый набор квадратных отверстий размером  $5 \times 5$  мкм каждое. Рабочий ток ионного пучка составлял 1 нА. Глубина отверстий увеличивается за счет увеличения ионной дозы при увеличении числа экспонирований. На рис. 1 показано полученное в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение тестовых литографических рисунков.

Измерения глубины травленых областей проводились с помощью атомно-силового микроскопа NTMDT Solver Pro. На рис. 2 приведены зависимости глубины отверстий от ионной дозы для энергий ионов в пучке 12, 15, 20, 25 и 30 кэВ. Изменение энергии ионов от 15 до 30 кэВ не приводит к изменению глубины отверстий, а следовательно, и скорости травления. Уменьшение энергии ионов до 12 кэВ вызывает уменьшение скорости травления ~ в 1.15 раза.

Насыщение скорости травления с увеличением энергии ионов в пучке наблюдалось и ранее [7]. В соответствии с моделью процесса, развитой в [8], как только энергия распыляющих ионов превышает поверхностную



**Рис. 1.** СЭМ-изображение одного из массивов квадратных отверстий, сформированных СИП с энергией ионов 25 кэВ. Глубина отверстий постепенно увеличивается от 1-го к 9-му отверстию.



Рис. 2. Зависимость глубины травления от ионной дозы при травлении СИП при различных энергиях ионов.

энергию связи материала мишени, становится энергетически возможным вытеснение поверхностных и приповерхностных атомов из их положений равновесия. Эти смещенные атомы в свою очередь приводят в движение отталкивающие столкновения, которые в конечном итоге приводят к выбросу атомов (атомы отдачи) с поверхности мишени. Особенностью этого диапазона энергий является примерно линейная зависимость коэффициента распыления (0.1-3.0 для большинства материалов) от энергии бомбардирующих ионов и величины ионного тока. Выше пороговой энергии ионов  $\approx 1$  кэВ наблюдается каскадно-столкновительное (нелинейное каскадное) распыление, при котором падающие ионы обладают достаточной энергией, чтобы сместить несколько атомов мишени. Коэффициенты распыления в этом режиме будут в пределах от 5 до 50 и выше. Дальнейшее повышение энергии бомбардирующих ионов приводит к глубокой имплантации ионов, энергия атомов отдачи рассеивается в глубине структуры и коэффициент выхода насыщается или даже снижается.

Для изучения фотолюминесценции на той же структуре на глубину 100 нм сфокусированным пучком ионов Ga<sup>+</sup> с энергиями 15, 20, 25, 30 кэВ был вытравлен набор квадратных отверстий  $100 \times 100$  мкм. Ионная доза во всех случаях составляла  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Из-за нестабильности рабочего ионного тока при травлении ионами с энергией 12 кэВ люминесценция этих образцов не измерялась.

После травления образцы отжигались в течение 20 мин при температуре 300°С. Такой режим отжига позволяет удалять аморфизированный поверхностный слой без восстановления радиационных дефектов [9,10]. Фотолюминесценция возбуждалась полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 808 нм с диаметром пятна 80 мкм непосредственно в активном GaAs-слое Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As-



**Рис. 3.** Относительная интегральная интенсивность фотолюминесценции в зависимости от величины энергии ионов. На вставке приведен спектр фотолюминесценции Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As-гетероструктуры из области, вытравленной ионами с энергией 30 кэВ.



**Рис. 4.** Расчетная зависимость коэффициента распыления Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As от энергии ионов Ga<sup>+</sup>.

гетероструктуры. Плотность мощности фотовозбуждения составляла 1.5 кВт/см<sup>2</sup>. Спектры фотолюминесценции содержали только линию краевой люминесценции GaAs с шириной на полувысоте 40 мэВ. Интенсивность люминесценции оценивалась по площади спектра. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности фотолюминесценции от энергии ионов, нормированная на интенсивность фотолюминесценции нетравленой части образца.

Интенсивность люминесценции из отверстий, вытравленных СИП с энергией ионов 15 кэВ, практически не отличается от интенсивности люминесценции нетравленого образца. Увеличение энергии ионов СИП до 30 кэВ приводит к почти трехкратному уменьшению интенсивности люминесценции. При подбарьерном прямом фотовозбуждении наблюдаемое снижение интенсивности люминесценции GaAs активной области Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As-гетероструктуры возможно только при появлении центров безызлучательной рекомбинации в GaAs-слое. Для анализа полученных зависимостей в программе SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) были проведены расчеты пространственного распределения радиационных дефектов и количества вытравленных атомов на один ион (sputtering yield). Расчетная зависимость коэффициента распыления (рис. 4) подтверждает экспериментальный результат — скорость травления увеличивается с увеличением энергии ионов и насыщается при энергии ~ 12 кэВ.

Результат расчетов распределения приведенного общего количества вакансий Al, Ga и As по толщине слоя



**Рис. 5.** Результаты численного расчета в программе SRIM: a — пространственного распределения приведенного общего количества вакансий Al, Ga, As в слое Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As и b — приведенного общего количества вакансий на ион на расстоянии 30 нм от фронта травления в зависимости от энергии ионов.

Физика и техника полупроводников, 2022, том 56, вып. 12

 $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$  для энергий ионов 5–30 кэВ показан на рис. 5, *a*. На рис. 5, *b* приведена зависимость приведенного общего количества вакансий Al, Ga и As в слое  $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$  на глубине 30 нм от фронта травления.

Количество вакансий резко возрастает с ростом энергии ионов в сфокусированном ионном пучке. Поскольку темп безызлучательной рекомбинации по Шокли-Риду-Холлу линейно связан с концентрацией центров безызлучательной рекомбинации, можно сделать вывод, что расчет качественно подтверждает измеренный спад интенсивности люминесценции. Отметим, что эксперимент показывает, что реальная глубина формирования радиационных дефектов в разы больше. При травлении Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As толщиной в 1 мкм всего лишь на 100 нм ионным пучком с энергией 30 кэВ интенсивность люминесценции спадает в 3 раза по сравнению с люминесценцией области, вытравленной СИП с энергией 15 кэВ. Оценка величины концентрации вакансий на гетерогранице Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs (900 нм от фронта травления) на основании расчетной зависимости (SRIM) пространственного распределения общего количества вакансий (рис. 5, а) и экспериментальной величины флюэнса дает пренебрежимо малые значения. Наблюдаемое различие между экспериментом и расчетами можно было бы объяснить диффузией вакансий, стимулированной перегревом образца. Однако наличие на поверхности аморфизированного в результате травления слоя свидетельствует об отсутствии перегрева > 100°С [11]. Другими возможными причинами различия между расчетами и экспериментом являются отсутствие учета в программе SRIM перекрытия каскадов столкновений [12], а также эффект каналирования [13]. Изучение возможного влияния каналирования потребует дополнительных исследований зависимости глубины формирования дефектов от угла падения сфокусированного ионного пучка.

### 4. Заключение

Результаты исследования показали, что скорость травления слоев  $Al_{0.18}Ga_{0.82}As$  практически не зависит от энергии ионов в сфокусированном ионном пучке в диапазоне энергий 15–30 кэВ. При этом глубина формирования радиационных дефектов резко возрастает с ростом энергии ионов Ga<sup>+</sup>. Обнаружено, что при травлении СИП с энергиями ионов более 15 кэВ глубина формирования радиационных дефектов превышает 900 нм, что не соответствует расчетам в программе SRIM. При проведении прямой ионно-лучевой литографии сфокусированным ионным пучком Ga<sup>+</sup> на светоизлучающих структурах целесообразно использовать энергии ионов < 15 кэВ, в отличие от традиционно применяемых 20–30 кэВ.

#### Финансирование работы

Исследование авторов из Университета ИТМО (В.П. Евтихиев, И.Н. Григоренко) выполнено при фи-

нансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-12-00304, https://rscf.ru/project/21-12-00304/ в части измерения фотолюминесценции и анализа результатов. Исследование авторов из Университета ИТМО (Г.В. Вознюк) выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-79-10285, https://rscf.ru/project/20-79-10285/ в части анализа параметров травления литографического рисунка.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J. Mayer, L.A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael. MRS Bulletin, **32**, 400 (2007).
- [2] P. Li, S. Chen, H. Dai, Z. Yang, Z. Chen, Y. Wang, Y. Chen, W. Peng, W. Shan, H. Duan. Nanoscale, 13, 1529 (2021).
- [3] F. Machalett, P. Seidel. Digital Encyclopedia of Applied Physics (N.Y., Wiley-VCH Verlag, 2019).
- [4] J.A. Holguín-Lerma, T.K. Ng, B.S. Ooi. Appl. Phys. Express, 12, 042007 (2019).
- [5] M. Yoshida, M.D. Zoysa, K. Ishizaki, W. Kunishi, T. Inoue, K. Izumi, R. Hatsuda, S. Noda. J. Phys. Photonics, 3, 022006 (2021).
- [6] G.V. Voznyuk, I.N. Grigorenko, M.I. Mitrofanov, D.N. Nikolaev, M.N. Mizerov, V.P. Evtikhiev. Semiconductors, 54, 1869 (2020).
- [7] И.П. Сошников, Н.А. Берт. ЖТФ, 70 (9), 107 (2000).
- [8] W.J. Weber, Y. Zhang. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 23 (4), 100757 (2019).
- [9] G.V. Voznyuk, Y.V. Levitskii, M.I. Mitrofanov, M.N. Mizerov, D.N. Nikolayev, V.P. Evtikhiev. J. Phys.: Conf. Ser., 1038, 012080 (2018).
- [10] Y.V. Levitskii, M.I. Mitrofanov, G.V. Voznyuk, D.N. Nikolayev, M.N. Mizerov, V.P. Evtikhiev. Semiconductors, 53, 1545 (2019).
- [11] A. Azarov, V. Venkatachalapathy, P. Karaseov, A. Titov, K. Karabeshkin, A. Struchkov, A. Kuznetsov. Scientific Rep., 12, 15366 (2022).
- [12] Н.А. Берт, К.Ю. Погребитский, И.П. Сошников, Ю.Н. Юрьев. ЖТФ, 62 (4), 163 (1992).
- [13] Н.П. Степина, Г.А. Качурин. ФТП, 17 (3), 449 (1983).

Редактор Г.А. Оганесян

# On the effect of etching with a focused Ga $^+$ ion beam in the energy range 12–30 keV on the luminescent properties of the Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As/GaAs/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>As heterostructure

G.V. Voznyuk<sup>1,2</sup>, I.N. Grigorenko<sup>1,2</sup>, A.S. Lila<sup>2</sup>, M.I. Mitrofanov<sup>1,3</sup>, D.N. Nikolaev<sup>1</sup>, V.P. Evtikhiev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
<sup>2</sup> ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia
<sup>3</sup> Submicron Heterostructures for Microelectronics,
Research & Engineering Center,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The effect of ion energy in a focused ion beam in the range 12-30 keV on the formation depth of nonradiative recombination centers during etching of the  $Al_{0.18}Ga_{0.82}As/GaAs/Al_{0.18}Ga_{0.82}As$  double heterostructure has been studied. It is shown that an increase in the ion energy leads to an increase in the concentration and propagation depth of radiation defects. It was found that during etching of focused ion beam with ion energies above 15 keV, the depth of formation of radiation defects exceeds 900 nm, which does not correspond to the calculations in the Stopping and Range of Ions in Matter.