

©1993

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ, ИОННО-ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ

*Л.П.Авакянц, В.С.Горелик, И.А.Китов,
А.В.Червяков*

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaAs, имплантированных ионами Si⁺ с энергией 140 кэВ в диапазоне доз $10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, до и после термического отжига. Наблюдаемые в имплантированных образцах изменения параметров LO-компоненты интерпретированы в рамках модели пространственной корреляции фононов: Показано, что имплантированный слой является гетерофазной системой, содержащей как аморфную, так и микрокристаллическую фракции с размером упорядоченных областей порядка 50–100 Å. В имплантированных и отожженных образцах обнаружено рассеяние на связанных фонон-плазмонных модах, свидетельствующее о восстановлении кристаллической структуры и электрической активации примеси. Из анализа формы линий в приближении Друде получены дозовые зависимости концентрации свободных носителей приповерхностного слоя $n = (0.4 \div 1.8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Ионная имплантация и последующий термический отжиг в настоящее время широко используются для получения электрически активных слоев полупроводниковых материалов A^3B^5 . Исследование особенностей спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в имплантированных слоях имеет важное значение для контроля и оптимизации указанных процессов. Ранее метод КРС применялся для количественного анализа процессов структурного разупорядочения [1] и электрической активации примеси в *p*-GaAs при имплантации ионов Be⁺ [2]. При этом было обнаружено, что в результате ионной имплантации происходит изменение параметров линии КРС, соответствующей продольному (LO) оптическому фонону. Такие изменения связывались с частичной аморфизацией приповерхностного слоя кристалла в процессе имплантации ионов Be⁺. В результате теплового отжига имплантированных образцов в спектре КРС были обнаружены особенности в области LO-компоненты, появление которых связывалось с рассеянием на связанных фонон-плазмонных модах (СФПМ). Аналогичные исследования для образцов GaAs *n*-типа выполнены в работе [3]. При этом, однако, был сделан вывод об отсутствии фонон-плазмонных спутников в спектре КРС ионно-легированного *n*-GaAs.

Цель настоящей работы — дополнительно исследовать характер изменений в спектрах КРС образцов GaAs *n*-типа, полученных в результате имплантации ионов кремния и последующего термического отжига для

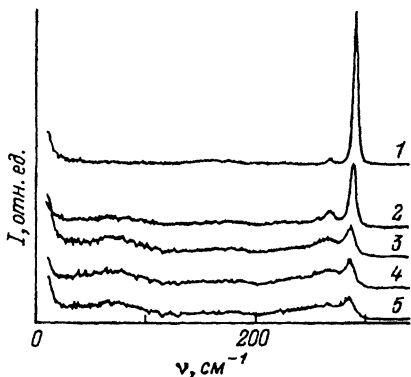


Рис. 1. Спектры КРС GaAs имплантированного ионами Si^+ с энергией 140 кэВ и дозами 0(1), 10^{13} (2), $5 \cdot 10^{13}$ (3), 10^{14} (4), $5 \cdot 10^{14}$ см^{-2} (5).

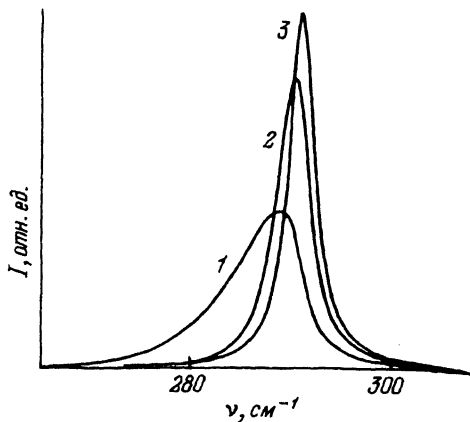


Рис. 2. Рассчитанные спектры КРС микрокристаллов GaAs диаметром $L = 50$ (1), 100 Å (2) и неограниченного монокристалла (3).

извлечения количественной информации о структурных и электрофизических параметрах приповерхностного слоя на основе анализа спектров КРС.

1. Методика эксперимента

Ионы Si с энергией 140 кэВ имплантировали в полуизолирующий GaAs ($n < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) с ориентацией (100) в интервале доз $10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Плотность тока при имплантации не превышала 30 нА/см^2 , что уменьшало возможность неконтролируемого нагрева образца. Послеимплантационный термический отжиг проводился под защитным покрытием нитрида кремния в атмосфере водорода при температуре 900°C в течение 20 мин.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на автоматизированном КРС спектрометре [4] при комнатной температуре в геометрии $x(yz)\bar{x}$ и $x(y'z')\bar{x}$. Обозначения x , y , z , y' , z' соответствуют направлениям [100], [010], [001], [011], [01 $\bar{1}$]. Во избежание нагрева образцов мощность возбуждающего излучения не превышала 100 мВт. Использовалась длина волны $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ аргонового лазера. Ширина аппаратной функции спектрометра 2 см^{-1} .

2. Результаты исследований и их обсуждение

В спектре КРС неимплантированного образца (рис. 1, 1) наблюдались сильная LO-компонента с частотой 291.5 см^{-1} и слабая TO-линия с частотой 268 см^{-1} . Появление запрещенной правилами отбора TO-компоненты в геометрии рассеяния $x(yz)\bar{x}$, по-видимому, обусловлено нарушением условий обратного рассеяния вследствие конечности входной апертуры спектрометра. В спектрах КРС имплантированных образцов (рис. 1, 2-5) с увеличением дозы имплантации наблюдались уменьшение интенсивности LO-компоненты, ее сдвиг в сторону низких частот и асимметричное уширение. Кроме того, происходило нарастание интенсивности широких полос в области $70, 180, 250 \text{ см}^{-1}$, характерных для аморфного GaAs.

Наблюдаемые изменения параметров LO -компоненты КР могут быть связаны с механической деформацией приповерхностного слоя [5], так и с нарушением дальнего порядка при ионной имплантации [2,6]. Связь между частотой оптического фонона и величиной деформации кристаллической решетки может быть получена из решения динамического уравнения с учетом малого ангармонизма колебаний [7]. Учитывая, что максимальное изменение постоянной решетки $\Delta a/a$ при имплантации ионов Si не превышает 0.7% [5], и используя значения параметров ангармоничности, приведенные в работе [7], мы получили, что максимальное значение частотного сдвига LO -компоненты не превышает 2 см^{-1} . Это вдвое меньше наблюдаемых нами значений, составляющих при дозах $10^{14} - 5 \cdot 10^{14}$ около 4 см^{-1} . Таким образом, можно считать, что основной вклад в трансформацию спектра обусловлен нарушением дальнего порядка при ионной имплантации. В связи с этим остановимся более подробно на механизме сдвига частоты и уширения линий КРС при нарушении дальнего порядка в кристалле.

Если в имплантированном слое кристаллическая структура сохраняется в области размером L , то вследствие нарушения трансляционной симметрии основной вклад в комбинационное рассеяние будут давать фононы с волновыми векторами в интервале $(q - 1/L, q + 1/L)$. В этом случае вследствие отрицательного наклона дисперсионной кривой для GaAs следует ожидать низкочастотного сдвига и уширения линий комбинационного рассеяния [8]. В аморфном GaAs вклад в комбинационное рассеяние дают фононы со всей зоны Бриллюэна, при этом в спектре наблюдаются широкие полосы, соответствующие максимумам плотности фоновых состояний кристалла. Наличие в спектрах имплантированных образцов как смещенной и уширенной LO -компоненты, так и линий аморфного GaAs свидетельствует о том, что приповерхностный слой является аморфной матрицей, содержащей микрокристаллы, средний размер которых зависит от дозы имплантации.

Для количественного анализа экспериментальных результатов, следуя модели Рихтера [8], учтем локализацию фонона, домножив его волновую функцию на весовую функцию $W(r, L) = \exp(-8\pi^2 r^2/L^2)$, описывающую спадание амплитуды фонона на границе сферической области диаметром L . При таком выборе функции $W(r, L)$, дающем наилучшее согласие теории и эксперимента для микрокристаллического Si [9], интенсивность линии КРС первого порядка будет описываться следующим выражением:

$$I(\omega) = L^3 \int_0^{\pi/a} \exp(-q^2 L^2/16\pi^2) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (1)$$

где $\omega(q)$ — дисперсионная кривая фонона, Γ_0 — ширина LO -компоненты неограниченного монокристалла, a — постоянная кристаллической решетки.

Рассчитанная нами форма LO -линии комбинационного рассеяния арсенида галлия для значений $L = 50, 100 \text{ \AA}$ и неограниченного монокристалла приведена на рис. 2. При расчетах использовалось значение

Параметры LO -компоненты КРС, размеры микрокристаллов L и доля кристаллической фракции f_c арсенида галлия при различных дозах имплантации Φ

$\Phi, 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$\nu_{LO}, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_{LO}, \text{ см}^{-1}$	I/I_0	Γ_a/Γ_b	$L, \text{ \AA}$	f_c
0	291.5	3.0	1	1	∞	1
0.1	290.6	5.3	0.65	1.9	70	0.87
0.5	288.8	10.6	0.39	2.1	50	0.67
1.0	288.1	10.8	0.34	2.2	45	0.64
5.0	287.7	11.2	0.28	2.6	40	0.58

$\Gamma_0 = 3 \text{ см}^{-1}$, а дисперсионная кривая аппроксимировалась выражением $\omega(q) = A + B \cos(qa)$, где $A = 269.5 \text{ см}^{-1}$, $B = 22.5 \text{ см}^{-1}$ [2]. Из рис. 2 видно, что сокращение корреляционной длины, начиная с $L = 100 \text{ \AA}$, приводит к заметному низкочастотному сдвигу и асимметричному уширению линии комбинационного рассеяния. Ее интегральная интенсивность при этом остается постоянной.

На рис. 3 точками показаны спектры в области LO -компоненты для максимальной (кривая 1) и минимальной (2) доз имплантации и вид LO -компоненты образца до имплантации (кривая 3). Для наглядности амплитуда линий выбрана одинаковой. Сплошными линиями 1, 2 показаны рассчитанные по формуле (2) спектры для размеров микрокристаллов 40 и 70 \AA . Как видно из этого рисунка, теория удовлетворительно описывает наблюдаемые изменения формы LO -линии. Из сравнения экспериментальных и расчетных данных по частотным сдвигам и уширению LO -компоненты были получены оценки размера L микрокристаллитов для различных доз имплантации (табл. 1).

Для корректного определения интегральной интенсивности I' , положения $\nu = \omega/2\pi c$ (c — скорость света), ширины $\Gamma = \Gamma_a + \Gamma_b$ и параметра асимметрии $\delta = \Gamma_a/\Gamma_b$ LO -компонента аппроксимировалась лоренцианом

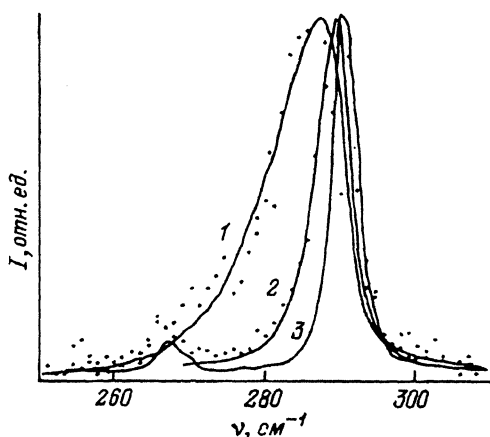


Рис. 3. Нормированные спектры КРС GaAs имплантированного ионами Si^+ с энергией 140 кэВ и дозами $5 \cdot 10^{14}$ (1), 10^{13} (2) и неимплантированного образца (3). Сплошные линии — расчет для микрокристаллов диаметром 40 (1) и 70 \AA (2).

с различными значениями левой и правой полуширин Γ_a и Γ_b . Полуширины, а также амплитуда и положение лоренциана являлись подгоночными параметрами. Перед аппроксимацией из спектра, наблюдаемого в геометрии рассеяния $x(yz)\bar{x}$, вычитался спектр аморфного GaAs, полученный в геометрии $x(y'z')\bar{x}$, для которой рассеяние LO -фононом запрещено. Вычисленные таким образом параметры LO -компоненты в зависимости от дозы имплантации Φ приведены в табл. 1.

Как отмечалось выше (рис. 2), указанный механизм не приводит к изменению интегральной интенсивности линий комбинационного рассеяния. В связи с этим можно считать, что наблюдаемое экспериментально (рис. 1, табл. 1) уменьшение интенсивности LO -компоненты при возрастании дозы имплантации обусловлено уменьшением доли кристаллической фракции и увеличением коэффициента поглощения α имплантированного слоя вследствие его аморфизации. Эффективная толщина $l = 1/2\alpha$ исследуемого в КРС слоя составляет 44 нм для кристаллического и 11 нм для полностью аморфизованного GaAs [10], что почти на порядок меньше средней толщины имплантированного слоя (около 200 нм) для ионов Si с энергией 140 кэВ [11]. Поэтому будем считать, что имплантированный слой является однородной двухфазной средой с коэффициентом поглощения света

$$\alpha = \alpha_c f_c + \alpha_a f_a,$$

где α_c, α_a — соответственно коэффициенты поглощения кристаллического и аморфного GaAs, а f_c, f_a — доля кристаллической и аморфной фракции, причем $f_c + f_a = 1$. В этом случае отношение интегральных интенсивностей LO -компонент имплантированного I' и неимплантированного I_0 образцов определяется следующим соотношением [1]:

$$\frac{I'}{I_0} = \frac{f_c \alpha_c}{f_c \alpha_c + f_a \alpha_a}. \quad (2)$$

Вычисленные по этой формуле дозовые зависимости f_c приведены в табл. 1.

Согласно модели Гиббонса [12], описывающей процесс аморфизации при ионной имплантации как результат слияния кластеров радиационных нарушений, при условии, что при имплантации каждый ион Si^+ образует аморфную область, можно считать что

$$f_c = \exp(-S\Phi),$$

где $S = \pi D^2/4$ — площадь поперечного сечения трека. Найденное из этого соотношения среднее значение диаметра D трека ионов кремния составило $D_{Si} = 8 \text{ \AA}$. Это значение находится в разумном согласии со значениями D , полученными ранее для ионов бериллия $D_{Be} = 4 \text{ \AA}$ [1] и мышьяка $D_{As} = 10 \text{ \AA}$ [6] с учетом разности масс и радиусов этих ионов и, соответственно сечений упругого рассеяния энергии.

На рис. 4 приведены спектры КРС имплантированных образцов после термического отжига. Как видно из этого рисунка, для образца с максимальной дозой имплантации (нижняя кривая) в спектре обнаруживаются слабый LO -максимум, интенсивность которого сравнима с интенсивностью запрещенной TO -компоненты, а также широкие полосы в области

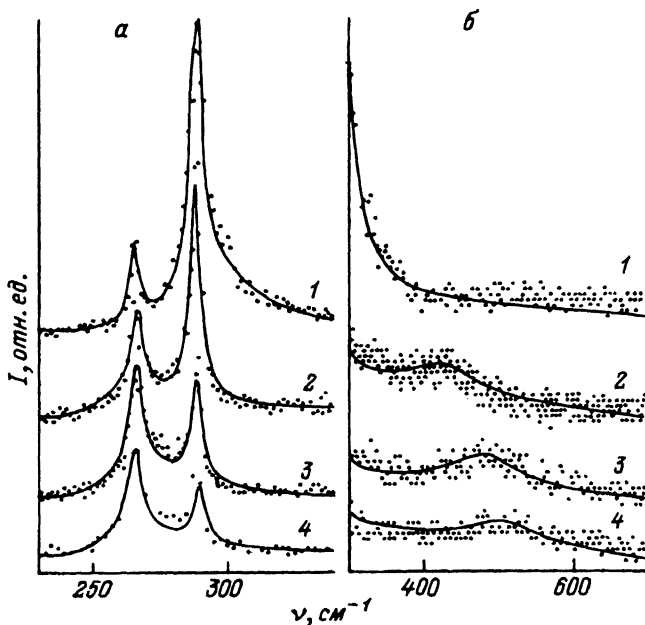


Рис. 4. Спектры КРС GaAs имплантированного ионами Si^+ с энергией 140 кэВ после термического отжига.

Дозы имплантации (см^{-2}): 1 — 10^{13} , 2 — $5 \cdot 10^{13}$, 3 — 10^{14} , 4 — $5 \cdot 10^{14}$.

частот 280 и 510 см^{-1} , обозначаемые в дальнейшем L^- и L^+ . Следует отметить, что частота и ширина LO -компоненты в пределах ошибок эксперимента соответствуют параметрам линии КРС монокристалла до имплантации. Это свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя после проведения термического отжига.

При уменьшении дозы имплантации частота моды L^+ перемещается в область LO -компоненты, интенсивность которой возрастает. Изменения в спектре отожженных образцов могут быть объяснены восстановлением кристаллической структуры GaAs и электрической активацией внедренной примеси в результате термического отжига. Взаимодействие флуктуаций зарядовой плотности образовавшихся свободных носителей с макроскопическим электрическим полем LO -колебаний кристаллической решетки приводит к образованию связанных фонов-плазменных мод L^- и L^+ , частоты которых зависят от концентрации свободных носителей n [13]. В этом случае LO -максимумы на рис. 4 обусловлены рассеянием из области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной свободными носителями, и их интенсивность определяется толщиной d ОПЗ, которая также зависит от n

$$d^2 = \frac{\epsilon_0 \Phi_b}{2\pi e^2 n}, \quad (3)$$

где Φ_b — высота потенциального барьера на поверхности, ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона.

Увеличение частоты моды L^+ и уменьшение интенсивности LO -компоненты (рис. 4) свидетельствуют об увеличении концентрации элек-

тронов в приповерхностном слое отожженных образцов с ростом дозы имплантации.

Для количественного описания наблюдаемых спектральных особенностей мы использовали следующее выражение для сечения рассеяния света на СФПМ, учитывающее преобладающие в КРС механизмы деформационного и электрооптического потенциалов [13]:

$$I(q, \omega) = \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2} \text{Im} \{-\varepsilon(q, \omega)^{-1}\}, \quad (4)$$

где $\omega_0^2 = \omega_T^2(1 + C)$, C — коэффициент Фауста-Генри,

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_\infty \left\{ 1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega_L^2} - \frac{\omega_p^2(q)}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p} \right\}$$

— диэлектрическая проницаемость в приближении Друде и малого затухания фононов; ω_p , Γ — частота и затухание плазмона; $\omega_p^2 = (4\pi ne^2)/(\varepsilon_\infty m^*) + 3/5(qV_F)^2$; m^* — эффективная масса свободных носителей; V_F — скорость Ферми; $V_F = (\hbar/m^*)(3\pi^2 n)^{1/3}$.

Анализ соотношения (4) показывает, что существуют три варианта проявления LO -фонон-плазменных колебаний. В случае малого затухания плазмона $\Gamma_p \ll \omega_p$ в спектре следует ожидать два пика с частотами $\omega^+ > \omega_L$ (L^+ -мода) и $\omega^- < \omega_T$ (L^- -мода). В случае $\Gamma_p \gg \omega_p$ наблюдается единственный максимум, расположенный в области LO -колебания. Наконец, при $\Gamma_p \simeq \omega_p$ положение пика L^- соответствует области частот между TO - и LO -колебаниями. Как видно из рис. 4, в нашем эксперименте реализуются два последних случая. Факт отсутствия моды L^+ в работе [3], по-видимому, связан с реализацией условия $\Gamma_p > \omega_p$ для исследованных в этой работе образцов.

Оказалось, что при использовании единого значения затухания Γ_p для обеих связанных мод соотношение (4) не даёт удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. По-видимому, это связано с тем, что применимость рассматриваемой модели определяется соотношением $\omega > qV_F + q^2/2m^*$, выполняющимся лишь для моды L^+ . Для моды L^- это соотношение не имеет места, и она должна испытывать дополнительное затухание (затухание Ландау), обусловленное распадом плазмона на одночастичные возбуждения [13]. Поэтому при аппроксимации низкочастотной области спектра (рис. 4,а) использовалось значение n , найденное по положению моды L^+ , а величина затухания низкочастотной связанной моды Γ^- служила подгоночным параметром. Сплошные линии на рис. 4,а,б соответствуют наилучшей аппроксимации экспериментальных результатов теоретическими зависимостями (4) с параметрами, приведенными в табл. 2, и двумя лоренцианами, соответствующими TO -, LO -компонентам GaAs. Обнаруженное аномально высокое затухание моды L^- (табл. 2) подтвердило предположение о попадании ее частоты в область затухания Ландау.

Таким образом, нами исследованы особенности спектров КРС вблизи поверхности (10–100 нм) монокристаллов арсенида галлия, подвергнутых ионной имплантации кремнием при различных дозах и энергиях и

Параметры СФПМ и концентрация свободных носителей n в приповерхностном слое GaAs, ионно-легированном кремнием

$\Phi, 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$\omega_p, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_p^+, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_p^-, \text{ см}^{-1}$	$n, 10^{18} \text{ см}^{-3}$
0.1	274	330		0.4
0.5	419	110	260	1.1
1.0	472	130	370	1.5
5.0	501	120	350	1.7

последующему термическому отжигу. На основе анализа спектров КРС установлено, что в результате ионной имплантации реализуется двухфазная система, состоящая из аморфной и кристаллической фракций с характерным размером областей порядка 5–10 нм. Даны методы оценки степени аморфизации приповерхностного слоя и диаметра треков ионов на основе данных о спектрах КРС. В спектрах имплантированных образцов, подвергнутых термическому отжигу, обнаружены четко выраженные спутники, обусловленные связанными фонон-плазмонными модами. Это свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры и электрической активации примеси. Показана возможность оценки концентрации носителей в приповерхностном слое полярных полупроводников, подвергнутых ионной имплантации и последующему термическому отжигу.

Список литературы

- [1] Holtz M., Zallen R., Brafman O. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 4609–4617.
- [2] Gargouri M., Prevot B., Schwab C. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 9. P. 3902–3911.
- [3] Holtz M., Zallen R., Geissberger A.E., Sadler R.A. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 6. P. 1946–1951.
- [4] Авакянц Л.П., Китов И.А., Червяков А.В. // ПТЭ. 1988. № 2. С. 145–148.
- [5] Spreriosu V.S., Pain B.M., Nicolet M.A., Class N.L. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. N 7. P. 604–606.
- [6] Tiong K.K., Amirtharaj P.M., Pollak F.H., Aspnes D.E. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. N 1. P. 122–124.
- [7] Cerdeira F., Bushenauer C.J., Pollak Fred H., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 580–593.
- [8] Richter H., Wang Z.P., Ley L. // Solid State Commun. 1981. V. 39. P. 625.
- [9] Campbell I.H., Fauchet P.M. // Phys. Rev. 1973. V. B7. P. 5464–5467.
- [10] Aspnes D., Studna A. // Phys. Rev. 1983. V. B27. P. 985–1009.
- [11] Brice D.K. // Ion implantation Range and Energy Deposition Distributions. V. 1. High Incident Ion Energies. New York, 1975.
- [12] Гиббонс Г.Е. // ТИИЭР. 1972. Т. 60. № 3. С. 53–95.
- [13] Abstreiter G., Cardona M., Pinczuk A. // Light Scattering in Solids. IV. Topics in Applied Physics. 1984. V. 54. Springer.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступило в Редакцию
22 июля 1992 г.
В окончательной редакции
10 января 1993 г.