

# Фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света в пористом GaSb, сформированном ионной имплантацией

© Ю.А. Данилов<sup>¶</sup>, А.А. Бирюков, J.L. Gonçalves\*, J.W. Swart\*, F. Iikawa<sup>†</sup>, O. Teschke<sup>†</sup>

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Centro de Componentes Semicondutores — UNICAMP,  
13083-970 Campinas, SP, Brazil

<sup>†</sup> Instituto de Física „Gleb Wataghin“ — UNICAMP,  
13081-970 Campinas, SP, Brazil

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Формирование пористого слоя в ионно-имплантированном GaSb было изучено с помощью атомно-силовой микроскопии, фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света. С накоплением дозы ионов на поверхности GaSb сначала формируется система бугорков, а потом — пористый слой. Высота ступеньки на границе пористого слоя с необлученной областью может достигать значений 1 мкм. В ионно-имплантированном GaSb обнаружена широкая полоса фотолюминесценции между 1.1 и 1.65 эВ, интенсивность которой увеличивается с дозой ионов. В спектре комбинационного рассеяния света пористого GaSb обнаружены дополнительные линии 111 и 145 см<sup>-1</sup>, характерные для окисленного полупроводника. Представленные данные свидетельствуют, что пористый слой, сформированный имплантацией ионов в GaSb, обладает свойствами, характерными для нанокристаллических систем.

## 1. Введение

Обнаружение интенсивной люминесценции из пористого кремния [1,2] вызывает повышенное внимание к исследованию светоизлучающих полупроводниковых структур на его основе. Пористый Si представляет собой сеть каналов-пор и вследствие этого систему кристаллитов различных размеров. Кристаллиты окружены поверхностными барьерами и (или) слоями естественного окисла. Наименьшие из кристаллитов имеют размеры порядка нескольких нанометров. Тогда, вследствие квантово-размерного уширения запрещенной зоны полупроводника, создаются условия для фото- и электролюминесценции из пористого Si в видимой области спектра. Пористые слои также могут быть сформированы и на поверхности других полупроводников, в частности SiC [3,4], GaAs [5–7], InP [8], GaP [9]. Указанные пористые полупроводники изготавливают электрохимической обработкой монокристаллической пластины с подбором индивидуального электролита для каждого материала. В связи с этим можно отметить, что в некоторых полупроводниках типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (InSb [10], GaSb [11], GaN [12]) пористый слой может быть сформирован ионной имплантацией. Однако оптические свойства этих ионно-имплантированных материалов до сих пор изучены недостаточно.

## 2. Методика эксперимента

В настоящей работе монокристаллические образцы GaSb *n*-типа с ориентацией (100) были облучены ионами средних энергий с дозами *D* в диапазоне от 1 · 10<sup>13</sup>

до 1 · 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> при комнатной температуре мишени. Использованы ионы с различными массами от <sup>11</sup>B<sup>+</sup> до <sup>55</sup>Mn<sup>+</sup>. Все ионные облучения выполнены в условиях, когда каналирование минимизировано с помощью наклона образцов на угол ~ 7° между нормалью к их поверхности и направлением падающего ионного пучка. Там, где не оговорено особо, энергия ионов составляла 50 кэВ.

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) были выполнены при 77 К. Возбуждение осуществлялось He–Ne или аргоновым лазером, а сигнал регистрировался фотомножителем или Ge-детектором.

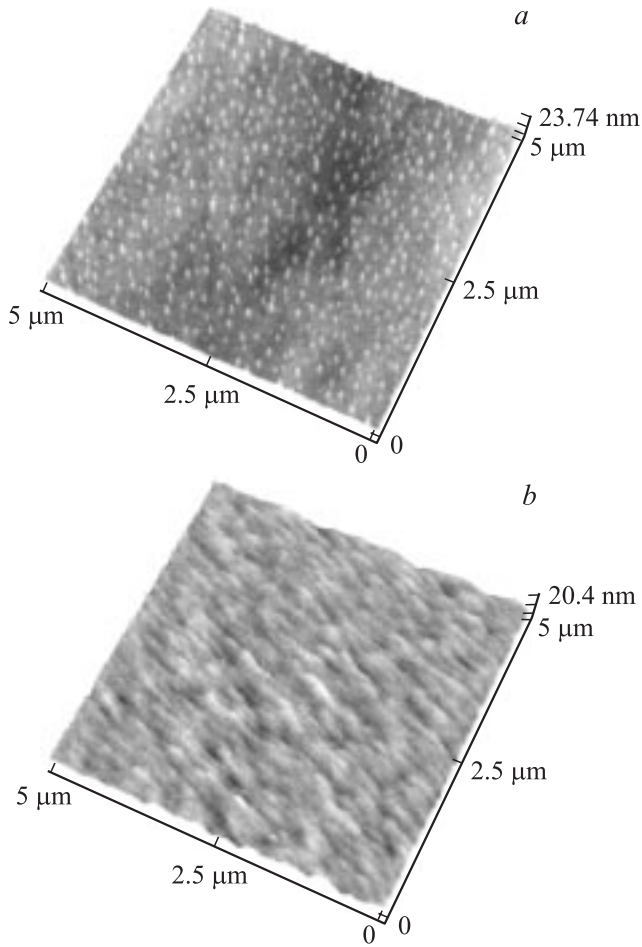
Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были исследованы при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения применен Ar<sup>+</sup>-лазер с излучением на длине волны 514.5 нм. Лазерный пучок был сфокусирован на образец системой линз микроскопа. Спектры КРС были записаны в геометрии обратного рассеяния с помощью охлаждаемого до 77 К детектора типа прибора с зарядовой связью.

Морфология имплантированных образцов была исследована с помощью атомно-силового микроскопа TороMetrix TMX 2000 (IFGW-UNICAMP). Измерения средней высоты ступеньки *h* на границе облученной и необлученной частей пластины были выполнены с помощью прибора DECTAK-3 ST с нагрузкой на зонд не более 0.1 Н.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изучение поверхности облученного ионами GaSb с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) выявило значительные изменения морфологии импланти-

<sup>¶</sup> E-mail: danilov@phys.unn.ru



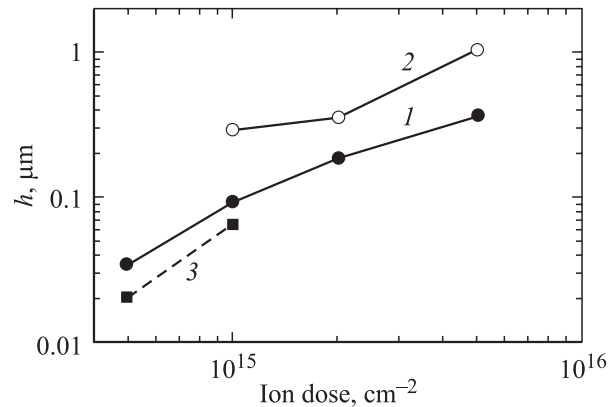
**Рис. 1.** АСМ-изображения морфологии поверхности GaSb, облученного ионами  $N^+$  с дозами  $1 \cdot 10^{15}$  (a) и  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (b).

рованных областей. Так, при дозе имплантации ионов  $N^+$   $D = 9 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  наблюдается формирование холмиков высотой  $\sim 10 \text{ нм}$ , с диаметром основания  $\sim 60 \text{ нм}$  и плотностью  $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (рис. 1, a). Затем при увеличении дозы до  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рис. 1, b) зарегистрировано образование морфологического рельефа, изображение которого характерно для пористого слоя [13]. Формирование пористого слоя в наших экспериментах коррелировало с появлением на границе имплантированной и неимплантированной областей ступеньки рельефа со средней высотой  $h$ . В частности, для случая облучения ионами  $N^+$  с дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  величина  $h \approx 14 \text{ нм}$ . Эксперименты с имплантацией ионов  $F^+$  и  $Si^+$  показали, что подобные изменения на поверхности GaSb также происходят с увеличением дозы облучения. При этом дозы, характерные для указанных морфологических изменений, уменьшаются с увеличением массы ионов. Так, пороговая доза образования холмиков уменьшается до  $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  для ионов  $F^+$  и до  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  для ионов  $Si^+$ . Таким образом, изменения морфологии и образование пористого слоя не зависят от того, являются ли использованные ионы газовыми ( $N^+$ )

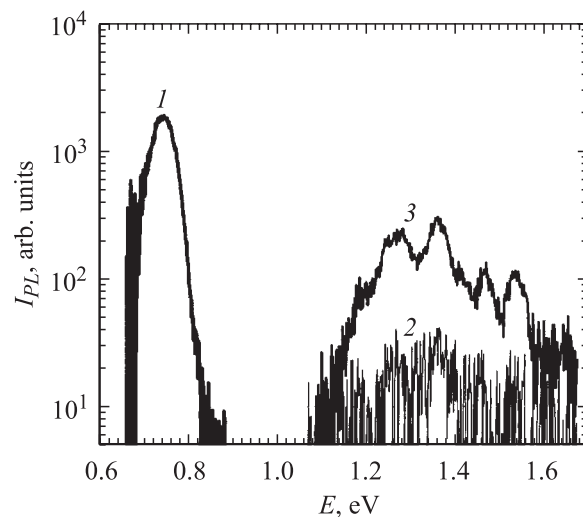
или нет ( $Si^+$ ), а определяются генерацией радиационных дефектов при торможении ускоренных ионов в матрице. Ясно, что увеличение массы ионов при равной энергии приводит к возрастанию концентрации радиационных дефектов, созданных в GaSb каждым падающим ионом.

Высота ступеньки определяется массой, энергией и дозой ионов и может достигать величины  $1 \text{ мкм}$ . На рис. 2 показаны зависимости величины  $h$  от дозы ионов  $Ar^+$  и  $Si^+$ . Видно, что в первом приближении величина  $h$  прямо пропорциональна  $(D - D_{inc})$ , где  $D_{inc}$  — инкубационная доза порообразования, равная приблизительно  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в случае ионов  $Ar^+$  с энергией  $40-80 \text{ кэВ}$ .

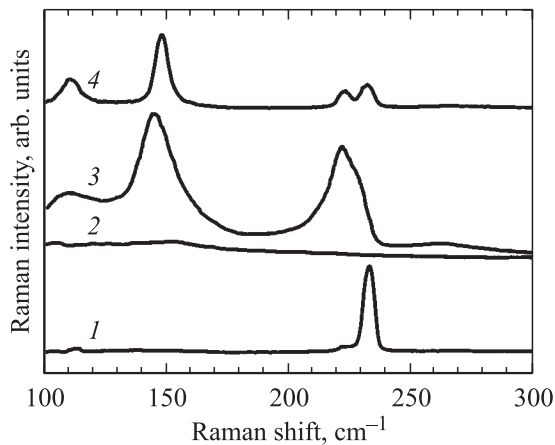
Для исходного образца в спектре ФЛ (рис. 3, кривая 1) видна только фундаментальная полоса при энергии кванта  $\approx 0.75 \text{ эВ}$ , которая приблизительно соответствует ширине запрещенной зоны GaSb при температуре измерений [14]. В ионно-имплантированном GaSb эта полоса исчезает. При достаточно больших дозах ионов (выше порога порообразования) в спектре ФЛ появляет-



**Рис. 2.** Зависимость величины ступеньки  $h$  от дозы ионов: 1 —  $Ar^+$ ,  $40 \text{ кэВ}$ , 2 —  $Ar^+$ ,  $80 \text{ кэВ}$ , 3 —  $Si^+$ ,  $50 \text{ кэВ}$ .



**Рис. 3.** Спектры ФЛ при  $77 \text{ К}$  для образцов GaSb: 1 — исходный, 2 — имплантированный ионами  $Mn^+$  с энергией  $200 \text{ кэВ}$  и дозой  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , 3 — имплантированный ионами  $Mn^+$  с дозой  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .



**Рис. 4.** Спектры КРС для образцов GaSb: 1 — неимплантированный, 2 — имплантированный ионами  $\text{Si}^+$  с дозой  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , 3 — имплантированный ионами  $\text{Si}^+$  с дозой  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 4 — окисленный неимплантированный.

ся широкая полоса, смещенная в коротковолновую область относительно фундаментальной полосы. На рис. 3 (кривая 2) приведен спектр ФЛ для случая имплантации ионов  $\text{Mn}^+$  с энергией 200 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Видна полоса ФЛ в диапазоне энергий квантов от 1.1 до 1.65 эВ. Интенсивность этой широкой полосы увеличивается с ростом дозы ионов (см. кривую 3 на рис. 3 для дозы ионов  $\text{Mn}^+$   $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Здесь следует отметить, что появление похожей полосы ФЛ в коротковолновой (0.9–1.4 эВ) области спектра наблюдалось в [15] для GaSb, облученного низкоэнергетическими ионами  $\text{Ar}^+$  с дозами  $\geq 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , и объяснялось формированием квантовых точек на распыляемой поверхности.

Спектр КРС для неимплантированного образца GaSb показан на рис. 4 (кривая 1). В спектре обнаруживается интенсивная линия при  $\approx 234 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует продольному оптическому (ЛО) фонону. Ее положение не отличается значительно от имеющихся в литературе значений ( $236 \text{ см}^{-1}$  в [16]). Появление этой линии соответствует правилам отбора для ориентации (100). Кроме того, обнаруживается слабая линия на частоте  $\approx 222 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует запрещенной в данной геометрии моде, связанной с поперечным оптическим (ТО) фононом. Появление ее обусловлено небольшими нарушениями геометрии обратного рассеяния света и (или) отклонением ориентации пластины от плоскости (100).

При имплантации ионов интенсивность ЛО-линии уменьшается и, наконец, она исчезает. Это иллюстрирует спектр КРС для GaSb, облученного ионами  $\text{Si}^+$  с дозой  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (рис. 4, кривая 2). С уменьшением массы ионов исчезновение ЛО-пика происходит при более высокой дозе, например для ионов  $\text{N}^+$  при  $D \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Такое поведение является характерным для ионно-имплантированных полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и связывается с разупорядочением кристаллической структуры материала [17]. При увеличе-

нии дозы выше порога порообразования (для  $\text{Si}^+$  это  $D > 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ), однако происходит появление (рис. 4, кривая 3) двух новых пиков: при  $111 \text{ см}^{-1}$  и сильного при  $145 \text{ см}^{-1}$ , которые не отмечались для исходного GaSb. Также появляется достаточно широкий асимметричный пик, который может быть аппроксимирован разложением на две лоренцевых линии: при  $221 \text{ см}^{-1}$  и менее интенсивную при  $227 \text{ см}^{-1}$ . С дальнейшим увеличением дозы ионов интенсивность всех указанных пиков возрастает вплоть до максимально использованной для ионов  $\text{Si}^+$  дозы  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Видимо, линии  $221$  и  $227 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к несколько сдвинутым от нормального положения пикам, связанным соответственно с ТО- и ЛО-фононами в GaSb. Для выяснения природы пиков КРС при  $111$  и  $145 \text{ см}^{-1}$  выполнено исследование образцов необлученного GaSb, окисленных в потоке кислорода при  $600^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Спектр КРС для такого образца показан на рис. 4 (кривая 4). Видно, что, кроме характерных для исходного кристалла ЛО-линии при  $233 \text{ см}^{-1}$  и менее интенсивной ТО-линии при  $224 \text{ см}^{-1}$ , видны две низкочастотные линии. Неплохое совпадение положений этих низкочастотных линий в окисленном неимплантированном GaSb с пиками  $111$  и  $145 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в имплантированном пористом GaSb значительной окисной фазы.

В целом картина явлений, происходящих в процессе имплантации ионов в GaSb, может быть представлена следующим образом. При увеличении дозы ионов в кристалле происходит накопление радиационных дефектов, что вызывает исчезновение ЛО-пика КРС и фундаментальной полосы ФЛ (из-за образования центров безызлучательной рекомбинации). Далее происходит формирование вакансионных комплексов (пор), что вызывает появление над ними холмиков. Плотность и размер пор увеличиваются с ростом дозы ионов, что в результате приводит к формированию пористого слоя. Выход пор на поверхность может вызывать образование естественного окисла на всей развитой поверхности имплантированного слоя при выносе образца из камеры ускорителя на воздух. Этот окисел и регистрируется методом КРС.

Пористый слой можно представить себе как систему кристаллитов различных размеров. Наиболее крупные из них „прорастают“ из подложки и могут быть ответственными за появление пика КРС, состоящего из двух линий при  $221$  и  $227 \text{ см}^{-1}$ . Нарушение правил отбора и некоторая потеря ориентации от подложки обуславливают большую интенсивность ТО-линии по сравнению с ЛО-линией, а их длинноволновый сдвиг от нормальных положений свидетельствует о наличии нанокристаллической фазы [17]. Геттерирование радиационных дефектов вакансионными порами может быть причиной сохранения кристалличности в этих блоках GaSb. Маленькие кристаллиты являются ответственными за появление коротковолновой полосы в спектрах ФЛ вследствие квантово-механического уширения запрещенной зоны GaSb. Их размеры могут быть рассчитаны

с использованием эмпирических формул, предложенных в [18]. Оценка, сделанная для полосы ФЛ 1.1–1.65 эВ, наблюдаемой в ионно-имплантированном GaSb, дает величину размеров кристаллитов в диапазоне 3.5–8.5 нм.

#### 4. Заключение

Таким образом, показано, что при имплантации ионов средних энергий в монокристаллическом GaSb вследствие накопления радиационных дефектов образуется пористый слой. Определены пороговые дозы ионов для его формирования и измерены морфологические характеристики облученной поверхности. Методами фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света показано, что пористый слой, сформированный имплантацией ионов в GaSb, обладает свойствами, характерными для нанокристаллических систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-02-16777).

#### Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [2] Y. Kanemitsu. *Phys. Rep.*, **263**, 1 (1995).
- [3] А.М. Данишевский, А.Ю. Рогачев, В.Б. Шуман, Е.Г. Гук. *ФТП*, **31**, 1387 (1997).
- [4] T.L. Rutenhouse, P.W. Bohn, T.K. Hossain, I. Adesida, J. Lindesay, A. Marcus. *J. Appl. Phys.*, **95**, 490 (2004).
- [5] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. *ФТП*, **31**, 1383 (1997).
- [6] Ю.Н. Бузынин, С.А. Гусев, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель. *ЖТФ*, **70**, 128 (2000).
- [7] Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Ю.В. Рудь, А.Н. Смирнов, Н.Н. Смирнова. *ФТП*, **34**, 757 (2000).
- [8] G. Su, Q. Guo, R.E. Palmer. *J. Appl. Phys.*, **94**, 7598 (2003).
- [9] Т.Н. Заварицкая, В.А. Караванский, А.В. Квит, Н.Н. Мельник. *ФТП*, **32**, 235 (1998).
- [10] П.В. Павлов, Ю.А. Данилов, В.С. Туловчиков. *ДАН СССР*, **248**, 1111 (1979).
- [11] R. Callec, P.N. Favennec, M. Salvi, H. L'Haridon, M. Gauneau. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1872 (1991).
- [12] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, V.S.J. Craig, G. Li. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1455 (2000).
- [13] O. Teschke, D.M. Soares, L.A.O. Nunes. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2840 (1997).
- [14] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5821 (1997).
- [15] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H.L. Hartnagel. *Science*, **285**, 1551 (1999).
- [16] S.G. Kim, H. Asahi, M. Seta, J. Takizawa, S. Emura, R.K. Soni, S. Gonda, H. Tanoue. *J. Appl. Phys.*, **74**, 579 (1993).
- [17] Л.П. Авакянц, В.С. Горелик, Э.М. Темпер, С.М. Щербина. *ФТТ*, **41**, 1495 (1999).
- [18] G. Allan, Y.M. Niquet, C. Delerue. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 639 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

#### Photoluminescence and Raman study of porous GaSb, produced by ion implantation

Yu.A. Danilov, A.A. Biryukov, J.L. Gonçalves\*, J.W. Swart\*, F. Iikawa† O. Teschke†

N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

\* Centro de Componentes Semicondutores — UNICAMP, 13083-970 Campinas, Brazil

† Instituto de Física „Gleb Wataghin“ — UNICAMP, 13081-970 Campinas, Brazil

**Abstract** Formation of porous layer in ion-implanted GaSb were investigated by AFM, photoluminescence (PL) and Raman scattering measurements. As ion dose ( $D$ ) accumulates a system of hillocks and subsequently porous layer is formed on implanted GaSb surface. The height of step between the porous layer and unimplanted region may be as much as  $1\ \mu\text{m}$ . In ion-implanted porous GaSb the broad blue-shifted PL band between 1.1 and 1.65 eV emerges. The intensity of this band increases with the ion dose. In Raman spectra for the ion-implanted porous layer, the additional lines at  $111\ \text{cm}^{-1}$  and the strong ones at  $145\ \text{cm}^{-1}$  develop. The present data suggest that the porous layer in ion-implanted GaSb is characterized by features characteristic of nanocrystalline systems.