

Исследование с помощью микро-рамановской спектроскопии радиационных дефектов, сформированных сфокусированным ионным пучком Ga^+ в структуре $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$

© Г.В. Вознюк¹, И.Н. Григоренко¹, А.С. Лиля^{1,2}, М.И. Митрофанов¹, А.В. Бабичев², А.Н. Смирнов¹, Д.Н. Николаев¹, С.О. Слипченко¹, В.Ю. Давыдов¹, А.Ф. Цацульников³, В.П. Евтихийев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glebufa0@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 31 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Методом рамановской спектроскопии исследованы литографические рисунки, сформированные сфокусированным ионным пучком Ga^+ в гетероструктуре $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$. Было обнаружено, что в ходе травления происходит накопление радиационных дефектов, концентрация которых зависит от энергии ионов и ионной дозы. Показано, что выбор режимов травления и отжига позволяют восстанавливать кристаллическое совершенство гетероструктуры.

Ключевые слова: микро-рамановская спектроскопия, сфокусированный ионный пучок, радиационные дефекты, гетероструктура.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59379.6609A

1. Введение

Технология прямой нанолитографии сфокусированным ионным пучком (СИП) широко используется для создания прототипов и диагностики приборов на основе полупроводниковых структур [1–3]. В работах [4,5] было показано, что при травлении полупроводниковых структур сфокусированным ионным пучком наблюдается уменьшение квантового выхода люминесценции. Авторы предполагали, что уменьшение квантового выхода было вызвано радиационными дефектами, формируемыми в процессе травления. Изучению дефектов, возникающих в процессе облучения полупроводников высокоэнергетичными ионами, посвящено множество работ [6]. Однако практически все они изучают дефекты, формирующиеся в процессе ионной имплантации, где энергии ионов значительно выше (> 100 кэВ), а плотности ионов в пучке значительно ниже, чем в процессе травления СИП. Облучение высокоэнергетичными (> 100 кэВ) ионами B^+ , Ar^+ , Si^+ кристаллов $GaAs$ вызывает разупорядочение кристаллической структуры, что приводит к появлению дополнительных полос в спектрах рамановского рассеяния [7–9]. В установках ионно-лучевой литографии для травления используются пучки ионов со значительно меньшими энергиями (1–30 кэВ) и в сотни раз большими плотностями по сравнению с процессом ионной имплантации. Результаты исследований нарушения кристаллического совершенства полупроводниковых

структур на основе $GaAlAs$ в процессе травления СИП ионами Ga^+ в литературе практически отсутствуют.

В нашей работе с помощью микро-рамановской спектроскопии изучалось влияние энергии ионов Ga^+ в СИП и ионной дозы на формирование дефектов при травлении гетероструктуры $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$.

2. Эксперимент

Экспериментальные образцы изготовлены методом осаждения металлорганических соединений из газообразной фазы (МОРСVD). На подложке $GaAs$ (100) была изготовлена двуслойная гетероструктура $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ с толщинами слоев по 1 мкм каждый.

Методом СИП Ga^+ в поверхностном слое $GaAs$ был сформирован литографический рисунок, содержащий квадратные отверстия с латеральными размерами 20×20 мкм с различной глубиной. Увеличение глубины отверстий происходило за счет увеличения ионной дозы путем многократного экспонирования. Литография проводилась с энергиями ионов 15 и 30 кэВ. Для предотвращения образования капель Ga литография проводилась в атмосфере газа-прекурсора XeF_2 . Основные технологические параметры литографического процесса и данные о глубине вытравленных отверстий, измеренных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), приведены в таблице. Глубина вытравленных отверстий с увеличением ионной дозы постепенно увеличивалась,

Технологические параметры СИП

Литографический рисунок (группа/номер отверстия)	Размер отверстий, мкм	Энергия ионов, кэВ	Рабочий ток, нА	Полная ионная доза, см ⁻²	Глубина, нм
15 кэВ №1	20 × 20	15	2000	$6.25 \cdot 10^{16}$	100
15 кэВ №4	20 × 20	15	2000	$4.69 \cdot 10^{17}$	830
30 кэВ №1	20 × 20	30	2000	$6.25 \cdot 10^{16}$	100
30 кэВ №4	20 × 20	30	2000	$4.69 \cdot 10^{17}$	880

тем самым приближая травленую поверхность к гетерогранице GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As.

Исследования образцов методом микро-рамановской спектроскопии проводилось с помощью спектрометра LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, France). Для возбуждения рамановских спектров использовалась линия $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ) Nd:YAG-лазера. Согласно литературным данным, в этом случае глубина анализа GaAs составляет ~ 145 нм [10]. Это значение заведомо превышает глубину формирования радиационных дефектов, определенную с помощью моделирования в пакете SRIM (≤ 100 нм) [11]. Возбуждающее излучение было сфокусировано на поверхности образца в пятно диаметром $\sim 1-2$ мкм с помощью микрообъектива Olympus 100× (NA = 0.9), что обеспечивало получение рамановских спектров из вытравленных отверстий с латеральными размерами 20 × 20 мкм.

3. Результаты и обсуждение

Рамановские спектры, измеренные в отверстиях, сформированных с энергиями 15 и 30 кэВ, представлены на рис. 1. Положение в спектрах пика с максимумом на частоте 291 см^{-1} соответствует продольному оптическому фону LO GaAs (рис. 1, *a* и *b*) [7]. Второй максимум на частоте 267 см^{-1} (сплошная линия), хорошо различимый на спектре, полученном от нетравленной части образца, соответствует поперечной оптической (TO) фоновой моде арсенида галлия [7]. Эта мода запрещена по симметрии для поверхностей GaAs с ориентацией (100) в используемой геометрии „обратного рассеяния“, однако может проявляться в спектрах вследствие сбора рассеянного излучения используемым микрообъективом.

Рамановские спектры, полученные из отверстий, вытравленных на глубину 100 нм (рис. 1, *a*), отличаются от спектров нетравленной структуры снижением интенсивности полосы 291 см^{-1} в 1.3 раза для образцов травленных ионами с энергией 15 кэВ и в 2.5 раза для образцов травленных ионами с энергией 30 кэВ. При увеличении глубины травления до 830–880 нм (рис. 1, *b*) наблюдается уменьшение интенсивности пика оптического фона LO GaAs (291 см^{-1}) в 2.7 раза для отверстий, вытравленных ионами с энергией 15 кэВ. Для отверстий, вытравленных ионами с энергией 30 кэВ, в рамановских спектрах происходит практически полное исчезновение этой линии. Во всех травленных образцах подавление

пика 291 см^{-1} сопровождается возникновением широкой полосы с максимумом на частоте $\sim 245 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *a*, и *b*), которая связана с возникновением аморфной фазы.

Возникновение в результате травления высокоэнергетичными ионами Ga⁺ широкой полосы с максимумом в 245 см^{-1} (рис. 1) обусловлено вкладами продольного оптического (LO) фона в X и L зоны Бриллюэна (ЗБ), поперечного оптического (TO) фона в Г, X и L ЗБ и продольного акустического (LA) фона в X и L ЗБ, которые проявляются у аморфных полупроводников с тетраэдрическими связями [8]. Эта полоса относится к индуцированному дефектами рассеянию 1-го порядка и подтверждает появление разупорядоченной области в облученном кристалле [8]. Увеличение энергии ионов СИП и ионной дозы приводит к увеличению интенсивности полосы с максимумом в 245 см^{-1} (рис. 1, пустые квадраты) и снижению интенсивности LO GaAs-пика (291 см^{-1}), отвечающего за кристаллическую фазу. Сравнение спектров показывает, что при одинаковой ионной дозе и изменении энергии ионов в пучке в 2 раза глубина травления меняется всего лишь на 10%. Увеличение энергии с 15 до 30 кэВ приводит лишь к увеличению концентрации радиационных дефектов.

Для восстановления кристаллического совершенства гетероструктуры был проведен отжиг в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-6}$ Па) при температуре 300°C в течение 30 мин. Рамановские спектры, полученные после отжига, представлены на рис. 2. В случае неглубокого травления с энергиями 15 и 30 кэВ (рис. 2, *a*) происходит практически полное восстановление интенсивности линии продольного оптического фона LO GaAs (291 см^{-1}). Широкая полоса с максимумом на 245 см^{-1} пропадает, и проявляется отчетливый пик с максимумом на частоте 267 см^{-1} (TO GaAs) [7]. В случае же глубокого травления ионами с энергией 15 кэВ (рис. 2, *b*) происходит неполное восстановление линии 291 см^{-1} , а при травлении ионами с 30 кэВ интенсивность этой линии остается близкой к нулю. Кроме этого, травление на глубину > 800 нм приводит к появлению в спектре новых линий (280 см^{-1} и 377 см^{-1}) (рис. 2, *b*, пустые и заполненные квадраты).

В работе [9] авторы отмечали, что радиационные дефекты в GaAs, подвергнутом облучению высокоэнергетичными ионами, в зависимости от температуры отжига ($T_{\text{анн}}$) условно можно разделить на три группы: точечные дефекты, в частности моновакансии

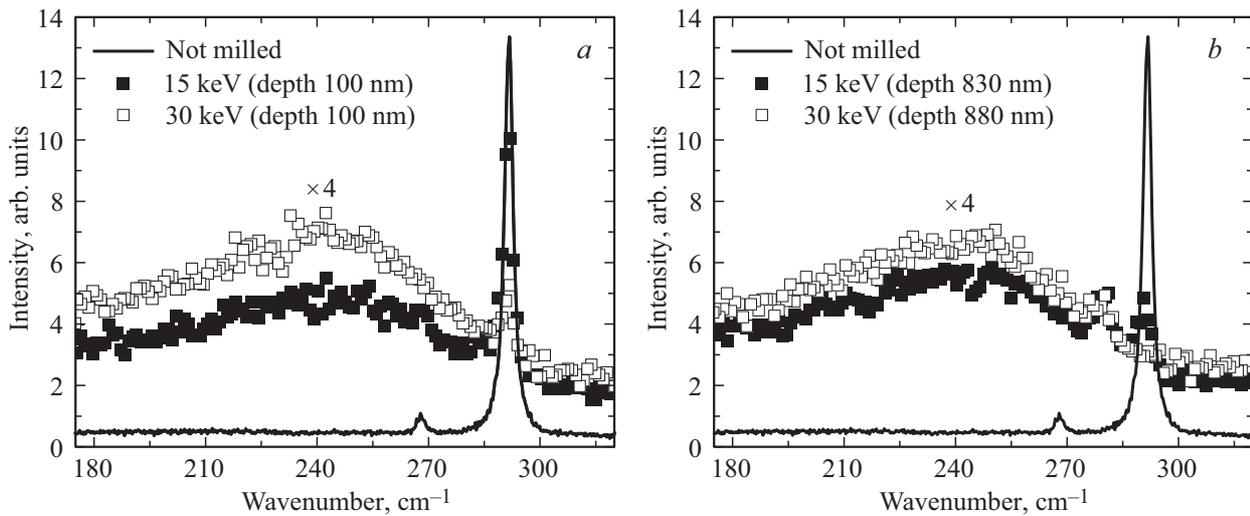


Рис. 1. Рамановские спектры гетероструктуры GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As после травления СИП с энергиями ионов 15 кэВ (заполненные квадраты) и 30 кэВ (пустые квадраты) на малую 100 нм (*a*) и большую 830–880 нм (*b*) глубину. Сплошная линия — спектр, полученный от нетравленной части гетероструктуры.

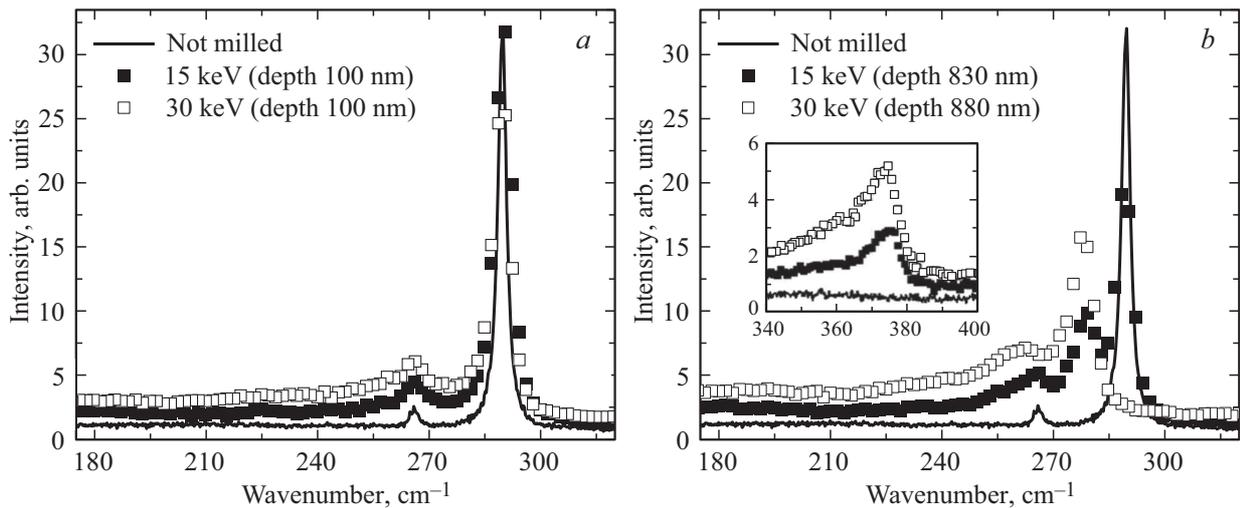


Рис. 2. Рамановские спектры гетероструктуры GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As после отжига в сверхвысоком вакууме при температуре 300°C в течение 30 мин: *a* — области травления на небольшую глубину; *b* — области травления на большую глубину. Энергия ионов 15 кэВ (заполненные квадраты) и энергия 30 кэВ (пустые квадраты). Спектр, полученный от нетравленной части гетероструктуры приведен сплошной линией.

Ga ($T_{\text{ann}} = 220^\circ\text{C}$) и моновакансии As ($T_{\text{ann}} = 240^\circ\text{C}$), кластеры ($T_{\text{ann}} > 400^\circ\text{C}$) и полностью аморфизованный материал ($T_{\text{ann}} > 600^\circ\text{C}$). В нашем эксперименте в образце, травленном ионами с энергией 15 кэВ на малую глубину (ионная доза — $6.25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), в результате отжига при $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ происходит практически полное восстановление интенсивности линии LO фона GaAs (291 см^{-1}) (рис. 2, *a*). Этот результат, основываясь на данных работы [9], позволяет предположить, что доминирующими при таком травлении являются точечные дефекты. В отожженном травленном (15 кэВ) образце с увеличенной ионной дозой до ($4.69 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (большая глубина) интенсивность линии LO фона в рама-

новском спектре составляет $\sim 60\%$ от ее интенсивности в спектре нетравленного образца (рис. 2, *b*), что свидетельствует о неполном отжиге радиационных дефектов и возможном появлении кластеров дефектов [9]. Травление ионами с энергией 30 кэВ при малой ионной дозе ($6.25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) приводит к увеличению концентрации точечных дефектов и их частичной кластеризации. Поэтому температура 300°C оказывается недостаточной для полного отжига радиационных дефектов (рис. 2, *a*, пустые квадраты). При увеличении ионной дозы до $4.69 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ отжиг не приводит к появлению линии LO фона GaAs в рамановском спектре (рис. 2, *b*, пустые квадраты). Мы предполагаем, что в этом слу-

чае основным типом радиационных дефектов являются кластеры, отжиг которых происходит при более высоких температурах [9].

В рамановских спектрах, представленных на рис. 2, *b*, также отчетливо проявляются LO фононные моды слоя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, имеющие двухмодовый характер поведения (относящиеся к подрешеткам GaAs (280 см^{-1}) и AlAs (377 см^{-1})) [12]. Появление этих пиков после отжига свидетельствует о том, что при такой глубине травления ($> 830\text{ нм}$) толщина оставшегося после травления и отжига слоя GaAs ($< 170\text{ нм}$) оказывается достаточной для наблюдения рамановского сигнала от слоя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, а также о том, что радиационные дефекты, созданные сфокусированным ионным пучком, обнаруживаются в слое $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

4. Заключение

В работе показано, что в процессе травления гетероструктуры GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ сфокусированным ионным пучком Ga^+ в ней происходит формирование радиационных дефектов. Исследования такой структуры методом рамановской спектроскопии показали, что концентрация и преобладающий тип индуцируемых СИП радиационных дефектов зависят от энергии ионов и ионной дозы. При малых энергиях ионов (15 кэВ) и малых ионных дозах ($6.25 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$) преобладают моновакансии Ga и As, которые отжигаются при температуре 300°C . Увеличение ионной дозы приводит к накоплению точечных дефектов и их кластеризации. При большой энергии (30 кэВ) и ионной дозе ($4.69 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$) преобладают кластеры радиационных дефектов, и для восстановления кристаллического совершенства структуры требуются более высокие температуры отжига. Увеличение энергии ионного пучка Ga^+ с 15 до 30 кэВ практически не изменяет скорость травления материала, в то время как увеличение энергии ионов расходуется на дополнительное дефектообразование.

Финансирование работы

А.В. Бабичев благодарит за финансовую поддержку грант Российского научного фонда № 20-79-10285-П, <https://rscf.ru/project/20-79-10285/> в части разработки конструкции гетероструктуры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Manocchio, M. Esposito, A. Passaseo, M. Cuscunà, V. Tasco. *Micromachines*, **12**, 6 (2020). DOI: 10.3390/mi12010006

- [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). DOI: 10.1039/d0nr07539f
- [3] G. Seniutinas, A. Balčytis, I. Reklaitis, F. Chen, J. Davis, C. David, S. Juodkakis. *Nanophotonics*, **6**, 923 (2017). DOI: 10.1515/nanoph-2017-0008
- [4] G.V. Voznyuk, I.N. Grigorenko, A.S. Lila, M.I. Mitrofanov, D.N. Nikolaev, V.P. Evtikhiev. *Semiconductors*, **56**, 894 (2022). DOI: 10.21883/sc.2022.12.55147.4423
- [5] M. Takiguchi, G. Zhang, S. Sasaki, K. Tateno, C. John, M. Ono, H. Sumikura, A. Shinya, M. Notomi. *Nanotechnology*, **34**, 135301 (2023). DOI: 10.1088/1361-6528/acb0d5
- [6] W. Wesch, E. Wendler. *Ion Beam Modification of Solids* (Springer International Publishing, 2016).
- [7] S.V. Gotoshia L.V. Gotoshia. *Phys. Status Solidi C*, **10**, 646 (2013). DOI: 10.1002/pssc.201200847
- [8] I.D. Desnica-Franković. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7587 (1999). DOI: 10.1063/1.370559
- [9] A.N. Akimov, L.A. Vlasukova, G.A. Gusakov, F.F. Komarov, A.A. Kutas, A.P. Novikov. *Radiat. Efa. Defects Solids*, **129**, 147 (1994). DOI: 10.1080/10420159408229013
- [10] J. Jimenez, J.W. Tomm. *Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors* (Springer International Publishing, 2016) p. 77.
- [11] G.V. Voznyuk, I.N. Grigorenko, A.S. Lila, M.I. Mitrofanov, D.N. Nikolaev, V.P. Evtikhiev. *Semiconductors*, **56**, 12 (2022). DOI: 10.21883/sc.2022.12.55147.4423
- [12] Z. Cevher, P.A. Folkes, H.S. Hier, B.L. VanMil, B.C. Connelly, W.A. Beck, Y.H. Ren. *J. Appl. Phys.*, **123**, 161512 (2017). DOI: 10.1063/1.4986297

Редактор А.Н. Смирнов

Micro-Raman spectroscopy study of radiation defects formed by Ga^+ focused ion beam in $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$

G.V. Voznyuk¹, I.N. Grigorenko¹, A.S. Lila^{1,2}, M.I. Mitrofanov¹, A.V. Babichev², A.N. Smirnov¹, D.N. Nikolaev¹, S.O. Slipchenko¹, V.Yu. Davydov¹, A.F. Tsatsulnikov³, V.P. Evtikhiev¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

³ Research and Engineering Center
of Submicron Heterostructures for Microelectronics,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Lithographic structures formed by a focused Ga^+ ion beam in a $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ heterostructure were studied using Raman spectroscopy. It was found that during milling, radiation defects accumulate and its concentration depends on the ion energy and exposure dose. It was shown that the choice of milling and annealing strategies makes it possible to restore the crystalline state of the heterostructure.