

Комбинационное рассеяние света в InP, легированном имплантацией ионов Ve^+

© Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков[¶], А.В. Червяков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

[¶] E-mail: pavel_bokov@rambler.ru

(Получена 28 апреля 2016 г. Принята к печати 12 мая 2016 г.)

Кристаллы InP с ориентацией (100), имплантированные ионами Ve^+ с энергией 100 кэВ и дозами $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$, исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света до и после термического отжига при температурах 300–850°C. Обнаружено, что с ростом дозы имплантированных ионов поверхностная область InP частично аморфизуется, при этом спектральные линии, связанные с продольными колебаниями решетки претерпевают низкочастотный сдвиг и неоднородное уширение, что свидетельствует о формировании нанокристаллической фазы. Термический отжиг приводит к восстановлению кристаллической структуры InP. При температурах отжига $> 700^\circ\text{C}$ в спектрах комбинационного рассеяния обнаружено рассеяние на связанных фонон-плазмонных модах, что объясняется электрической активацией примеси. По частоте связанной фонон-плазмонной моды в модели двухосцилляторной диэлектрической функции оценена концентрация тяжелых дырок.

DOI: 10.21883/FTP.2017.02.44100.8310

1. Введение

Ионная имплантация с последующим термическим отжигом является эффективным методом создания полупроводниковых слоев с заданными электрофизическими свойствами [1]. Одной из важных задач ионного легирования является подбор оптимальных параметров имплантации (тип ионов, энергия, доза) и термического отжига (температура и время отжига), которыми определяется концентрация и подвижность носителей. Наряду с электрофизическими измерениями (эффект Холла, вольт-фарадные характеристики) анализ структурных и электрофизических параметров ионно-легированных полупроводников возможен с применением оптико-спектральных методов. Так, в работе [2] показано, что методы спектроскопии фотоотражения (ФО) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) дополняют друг друга в части оценки концентрации носителей в легированных пленках GaAs *n*-типа проводимости. При исследовании методом спектроскопии фотоотражения активации примеси в InP [3], легированном имплантацией ионов Ve^+ , установлено, что при отжиге можно выделить две стадии: стадия восстановления кристаллической структуры и стадия электрической активации примеси. В то же время исследование процессов активации примеси методом спектроскопии КРС в полупроводниках *p*-типа проводимости представляется затруднительным из-за сравнительно большого затухания связанных фонон-плазмонных мод (СФПМ/ЛОПС) [4] и, как следствие, трудности обнаружения рассеяния на СФПМ.

Целью настоящей работы было изучение методом КРС фононного спектра кристаллов InP и его модификации в результате имплантации ионов бериллия с последующим термическим отжигом.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Исследовались образцы InP с ориентацией поверхности (100). После механической полировки и химического травления в изначально нелегированные полупроводниковые пластины имплантировались ионы Ve^+ с энергией 100 кэВ и дозами от 10^{13} до 10^{15} см^{-2} . После имплантации ионов образцы подвергались термическому отжигу в течение 10 с при температурах от 300 до 850°C.

Спектры КРС регистрировались в геометрии, близкой к обратному рассеянию, на автоматизированной установке на базе двойного монохроматора ДФС-12 [5]. Возбуждение рассеяния осуществлялось излучением Ar^+ -лазера на длине волны 514.5 нм. Во избежание разогрева образцов мощность лазерного излучения не превышала 100 мВт. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре.

3. Результаты

3.1. Спектры комбинационного света InP после имплантации ионов Ve^+

На рис. 1 приведены спектры КРС образцов InP после имплантации ионов Ve^+ . В спектрах наблюдаются характерные для InP особенности, обусловленные рассеянием на продольных оптических (ЛО) фононах (345 см^{-1}) и запрещенном в указанной геометрии рассеянии на поперечных оптических (ТО) фононах (306 см^{-1}). С ростом дозы имплантированных ионов от 10^{13} до 10^{15} см^{-2} уменьшается интенсивность линии ЛО, ее контур становится асимметричным, и она

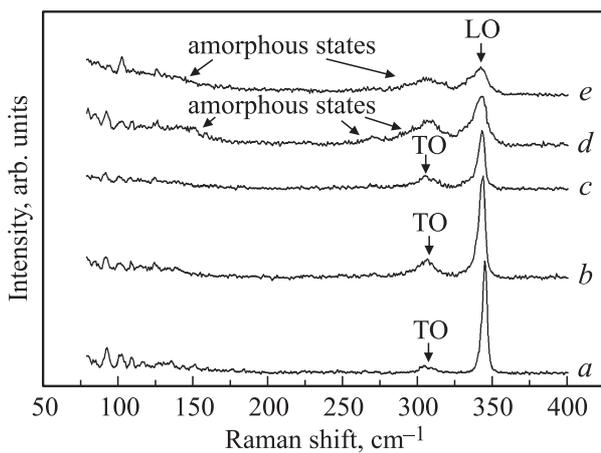


Рис. 1. Спектры КРС образцов InP, имплантированных ионами Be^+ с дозами 10^{13} (a), $5 \cdot 10^{13}$ (b), 10^{14} (c), $5 \cdot 10^{14}$ (d), 10^{15} cm^{-2} (e).

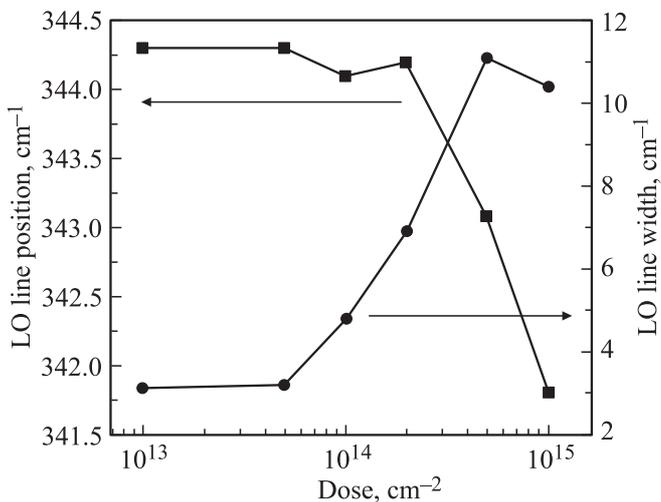


Рис. 2. Зависимость положения и ширины LO-моды InP от дозы имплантированных ионов Be^+ .

смещается в область меньших частот. Интенсивность и ширина линии в области ТО-колебаний решетки растут с увеличением дозы. Для образцов, имплантированных с дозами $> 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, в области 150 cm^{-1} появляется полоса, характерная для аморфизованного InP. По-видимому, часть полосы, соответствующей аморфизованному InP, попадает в область ТО-колебаний решетки, что приводит к дополнительному увеличению интенсивности и ширины линии в области 306 cm^{-1} .

Положение спектральных линий определялось путем аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов суммой лоренцианов. Зависимости положения линии LO и ее ширины от дозы имплантированных ионов приведены на рис. 2. Видно, что существенные изменения происходят для образцов с дозами имплантированных ионов 10^{14} cm^{-2} и более.

3.2. Анализ сдвига и неоднородного уширения линий комбинационного рассеяния света

При разупорядочении кристаллической решетки происходит потеря дальнего порядка (трансляционной симметрии). Это приводит к снятию запрета, накладываемого законом сохранения квазиимпульса [6]. Таким образом, все моды становятся разрешенными и вместо характерного для кристаллов дискретного спектра КРС, в который дают вклад лишь фононы центра зоны Бриллюэна, в пределе, в случае полной аморфизации, наблюдается непрерывный спектр КРС, соответствующий плотности фононных состояний.

В идеальном (бесконечном) кристалле нормальная колебательная мода является фононом — плоской волной с хорошо определенным волновым вектором. Закон сохранения квазиимпульса в этом случае выполняется. В реальном кристалле из-за наличия дефектов и иных механизмов затухания область пространственной корреляции имеет конечную протяженность, значительно превышающую, однако, длину волны света. Поэтому можно считать, что закон сохранения квазиимпульса по-прежнему выполняется. В аморфных материалах дальний порядок, а следовательно, и трансляционная симметрия утрачиваются. Это приводит к локализации в пространстве корреляционной функции фонона. Нормальные моды в этом случае можно считать почти локализованными и представлять как произведение множителя плоской волны $\exp(iqr)$ и множителя пространственного затухания $\exp(-r/L)$, где r — координата, q — волновое число. Такое затухание смешивает ранее различавшиеся по q состояния: q более не является хорошим квантовым числом, и правила отбора по волновому вектору не выполняются.

В результате пространственной локализации фононов происходит „смягчение“ запрета на участие в рассеянии фононов с q , отличным от нуля, налагаемого законом сохранения квазиимпульса. Вследствие этого форма линии КРС первого порядка изменяется. В модели Кэмпбелла [6] предполагается, что форма линии описывается выражением вида

$$I(\omega) \approx A \int \frac{\exp[-(q^2 L^2/4)]}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} d^3 q, \quad (1)$$

где I — интенсивность, A — амплитудный параметр, Γ — ширина линии КРС бесконечного идеального кристалла, L — характерная длина пространственной локализации, $\omega(q)$ — оптическая ветвь дисперсионной кривой фононов. Отрицательный ход дисперсионной кривой оптических фононов вблизи $q \sim 0$ обуславливает сдвиг линии КРС в сторону меньших частот ω и ее уширение с уменьшением размеров монокристаллов.

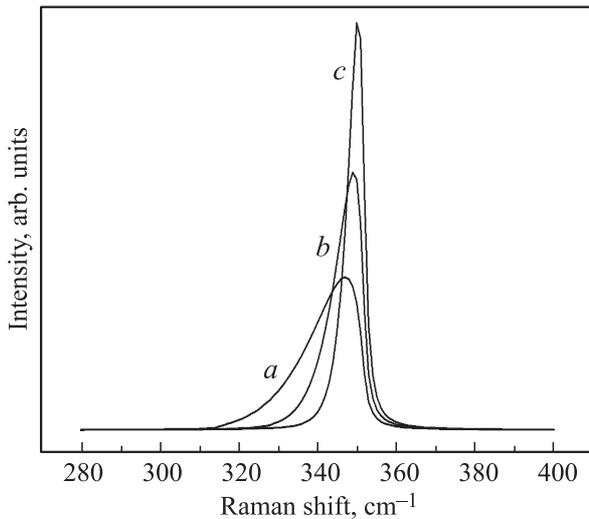


Рис. 3. Модельные спектры КРС в нанокристаллическом InP. Размеры нанокристаллов, нм: a — 5, b — 7, c — 10.

Мы аппроксимировали зону Бриллюэна сферой, а дисперсионную кривую считали изотропной функцией вида

$$\omega(q)^2 = \omega_0^2/2 + (\omega_0^2/2) \left\{ [1 - \omega_c^2/\omega_0^2] + \omega_c^4/\omega_0^4 + 2(\omega_c^2/\omega_0^2)[1 - \omega_c^2/\omega_0^2] \cos(qa) \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где a — период кристаллической решетки, ω_0 , ω_c — частоты продольных оптических фононов в центре и на краю зоны Бриллюэна соответственно.

В расчетах мы использовали параметры, приведенные в [7]. Результаты моделирования контура LO-линии InP представлены на рис. 3. Видно, что существенные изменения в форме спектральной линии наблюдаются в случае, когда размер кристаллитов становится < 10 нм. Анализ экспериментальных данных в модели Кэмпбелла (1), (2) показывает, что для доз имплантированных ионов $< 10^{14} \text{ см}^{-2}$ размер кристаллитов превышает 10 нм, для доз $2 \cdot 10^{14}$ и $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ составляет 7 нм, для доз $> 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ — 5 нм и менее.

3.3. Спектры комбинационного рассеяния света InP после термического отжига

На рис. 4 приведены спектры КРС образцов InP, имплантированных Ve^+ с дозой $3.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и подвергнутых термическому отжигу в интервале температур 300–800°C. Из спектров видно, что отжиг в диапазоне температур от 300 до 600°C приводит к постепенному увеличению интенсивности и уменьшению ширины линии LO, а также к уменьшению плотности фоновых состояний в области, соответствующей аморфизованному InP. Это свидетельствует об уменьшении доли аморфного InP в приповерхностной области и восстановлении его кристаллической структуры.

В спектрах КРС образцов, отожженных при температурах $> 700^\circ\text{C}$, наблюдаются существенные изменения: линия в области LO-колебаний решетки становится широкой, ее интенсивность уменьшается. Это обусловлено попаданием частоты СФПМ в область LO-колебаний решетки [4,8,9]. Данные изменения в спектрах КРС свидетельствуют о электрической активации примеси.

Пример обработки спектра КРС образца, отожженного при температуре 800°C, приведен на рис. 5. Видно, что спектр КРС легированного InP состоит из узкой линии, соответствующей рассеянию на LO-фоне и широкой линии, соответствующей рассеянию на СФПМ. Узкая LO-линия связана с рассеянием на продольных

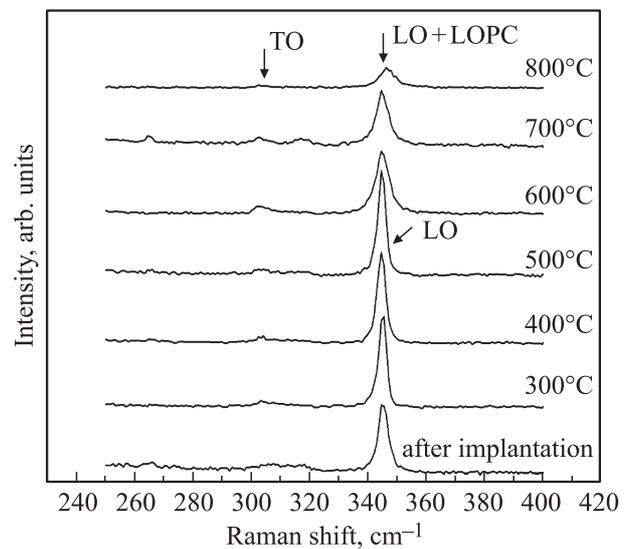


Рис. 4. Спектры КРС образца InP, имплантированного ионами Ve^+ с дозой $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (внизу) и подвергнутого термическому отжигу при температурах от 300 до 800°C.

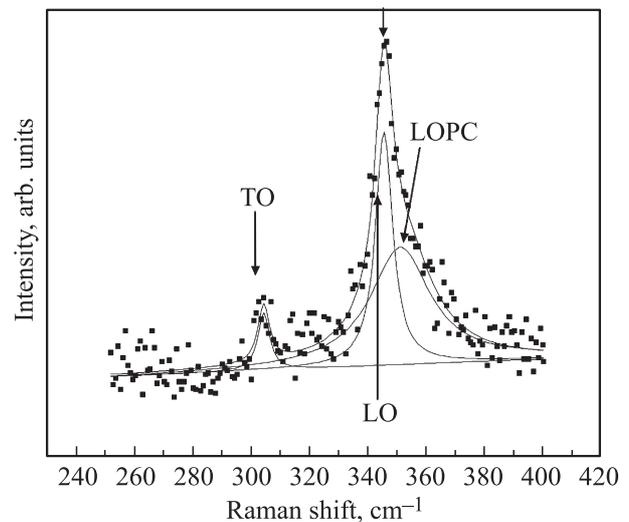


Рис. 5. Аппроксимация набором лоренцианов спектра КРС образца InP, имплантированного ионами Ve^+ с дозой 10^{15} см^{-2} и отожженного при 800°C.

оптических фононах в обедненной носителями области пространственного заряда. В нашем случае частота СФПМ составляет 357 см^{-1} , т. е. немного больше частоты моды LO, равной 344 см^{-1} .

Для описания рассеяния на СФПМ в полупроводниках $A^{III}B^V$ p -типа проводимости с учетом затухания используют так называемую двухосцилляторную модель диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ [10,11]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \right), \quad (3)$$

где ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, γ — параметр затухания фонона, Γ — параметр затухания плазмона, ω_{TO} , ω_{LO} и ω_p — частоты продольных, поперечных колебаний решетки и плазменная частота соответственно, $\omega_p^2 = pe^2/\varepsilon_0\varepsilon_{\infty}m_h^*$, p — концентрация тяжелых дырок, m_h^* — их эффективная масса, e — элементарный заряд, ε_0 — электрическая постоянная. Условие $\varepsilon(\omega) = 0$ дает выражение для вычисления частот связанных мод:

$$\omega^4 + i(\gamma + \Gamma)\omega^3 - (\omega_p^2 + \omega_{TO}^2 + \gamma\Gamma)\omega^2 - i(\omega_{LO}^2\Gamma + \omega_p^2\gamma)\omega + \omega_p^2\omega_{TO}^2 = 0, \quad (4)$$

при этом частота связанных затухающих мод и их затухание определяются как $\omega' = \text{Re}(\omega)$, $\Gamma' = \text{Im}(\omega)$. Проведенное в рамках (3), (4) моделирование показало, что наблюдаемой в эксперименте частоте СФПМ 357 см^{-1} соответствует концентрация тяжелых дырок $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Проведенные, аналогично работе [3], измерения спектров фотоотражения показывают, что отжиг при температурах 600°C и выше приводит к восстановлению кристаллической структуры и одновременно к электрической активации примеси, о чем свидетельствует появление в спектрах фотоотражения осцилляций Франца–Келдыша. Метод спектроскопии фотоотражения дает оценку концентрации ионизованной примеси бериллия $p = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с данными КРС.

В то же время количественные исследования процессов активации примеси в ионно-легированном InP с дозами бериллия $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и более оказываются затруднительными с применением только лишь методов КРС и фотоотражения. При концентрации дырок $> 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ СФПМ оказываются передемпфированными, увеличивается их ширина, и уменьшается амплитуда в спектрах КРС. В спектрах фотоотражения из-за сравнительно большой эффективной массы дырок периодичность осцилляций Франца–Келдыша увеличивается так, что в практически реализуемом диапазоне спектра укладывается лишь 2–3 экстремума осцилляций. Указанные особенности спектров КРС и фотоотражения характерны для легированных слоев p -типа проводимости и не наблюдаются в слоях n -типа [2].

4. Заключение

При комнатной температуре зарегистрированы спектры КРС InP, легированного имплантацией ионов Be^+ . Показано, что наблюдаемые в спектрах имплантированных образцов спектральные особенности обусловлены частичной аморфизацией приповерхностной области.

В рамках модели пространственной корреляции проведен анализ сдвига и уширения линии LO. Установлено, что имплантация ионами Be^+ с энергией 100 кэВ и дозами $10^{13} - 3.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к образованию нанокристаллических островков размерами $5 - 10 \text{ нм}$.

Установлено, что термический отжиг при температурах от 300 до 600°C приводит к постепенному восстановлению кристаллической структуры образцов. Дальнейшее увеличение температуры отжига инициирует активацию примеси, что сопровождается появлением в спектрах КРС линий, связанных с рассеянием на СФПМ.

В рамках двухосцилляторной модели диэлектрической функции проведено моделирование частот СФПМ. Показано, что частоте 357 см^{-1} соответствует рассеяние на тяжелых дырках, концентрация которых составляет $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полученное значение концентрации дырок находится в согласии с данными спектроскопии фотоотражения [3].

Таким образом, имплантация ионами бериллия полупроводящих подложек InP (100) и последующий термический отжиг приводят к формированию легированных слоев p -InP. Методы комбинационного рассеяния света и, как было показано ранее [3], фотоотражения позволяют бесконтактно оценивать концентрацию носителей легированных слоев p -InP в диапазоне $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, взаимно дополняя друг друга.

Список литературы

- [1] Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. *Ионное легирование полупроводников* (М., Мир, 1973).
- [2] Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков, Н.А. Волчков, И.П. Казаков, А.В. Червяков. *Оптика и спектроскопия*, **102**, 789 (2007).
- [3] Л.П. Авакянц, П.Ю. Боков, А.В. Червяков. *ФТП*, **39**, 189 (2005).
- [4] Г. Абстрейтер, М. Кардона, А. Пинчук. *Рассеяние света в твердых телах*. Вып. 4 (М., Мир, 1986).
- [5] Л.П. Авакянц, И.А. Китов, А.В. Червяков. *Приборы и техника эксперимента*, **2**, 145 (1988).
- [6] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun*, **58**, 739 (1986).
- [7] A. Dargys, J. Kundorats. *Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius, 1994).
- [8] M. Gargouri, B. Prevot, C. Schwab. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3902 (1987).
- [9] G. Irmer, M. Wenzel, J. Monecke. *Phys. Rev. B*, **56**, 9524 (1997).
- [10] R. Fukasawa, S. Perkowitz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 132 (1996).
- [11] R. Fukasawa, K. Sakai, S. Perkowitz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5543 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Raman scattering of InP implanted with Be⁺ ions

L.P. Avakyants, P.Yu. Bokov, A.V. Chervyakov

M.V. Lomonosov Moscow State University
(Physics Department),
119991 Moscow, Russia

Abstract InP crystals with orientation (100), implanted with Be⁺ ions at the energy of 100 keV and doses of 10^{13} – 10^{15} cm⁻² are investigated by the Raman spectroscopy before and after thermal annealing at the temperatures of 300–850°C. It was found that with increasing dose of implanted ions near-surface region of InP became partially amorphized. LO phonon lines has experienced low-frequency shift and inhomogeneous broadening, indicating the presence of nanocrystalline phase. Thermal annealing led to recovering of the crystal structure of InP. At annealing temperatures of > 700°C scattering on coupled phonon–plasmon modes due to electrical activation of impurities was detected. Carrier concentration have been calculated from the frequency of LO phonon–plasmon coupled mode taking into account double-oscillator model of the dielectric function.