

# Влияние имплантации $H^+$ на оптические свойства кристаллов полупроводящего арсенида галлия в ИК-области спектра

© Н.И. Ключ<sup>1,2</sup>, В.Б. Лозинский<sup>1,2</sup>, А.И. Липтуга<sup>2</sup>, В.Н. Дикуша<sup>2</sup>, А.П. Оксанич<sup>3</sup>,  
М.Г. Когдас<sup>3</sup>, А.Л. Перехрест<sup>3</sup>, С.Э. Притчин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики, Цзилинский университет,  
130012 Чанчунь, КНР

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

<sup>3</sup> Кременчугский национальный университет им. Михаила Остроградского,  
03028 Кременчуг, Украина

E-mail: lvb@isp.kiev.ua

(Получена 12 апреля 2016 г. Принята к печати 20 апреля 2016 г.)

Исследованы оптические свойства кристаллов полупроводящего арсенида галлия (АГЧП), подвергнутого мультименергетической имплантации ионов водорода и обработке в высокочастотном электромагнитном поле, в инфракрасной области спектра. Установлено, что такая комбинированная обработка позволяет существенно повысить пропускание кристалла АГЧП до величин, характерных для кристаллов хорошего оптического качества. На основе анализа результатов исследования пропускания и отражения АГЧП в инфракрасной области спектра, спектров комбинационного рассеяния света, морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии предложена физическая модель, объясняющая наблюдаемые эффекты. Модель учитывает взаимодействие радиационных дефектов с исходными дефектами структуры АГЧП, а также эффект компенсации дефектных центров водородом в процессе высокочастотной обработки.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44200.8267

## 1. Введение

В технологии производства электронных и оптоэлектронных приборов наряду с ионной имплантацией легирующих примесей достаточно широко применяется и имплантация изовалентных примесей, инертных газов и водорода [1,2]. Это в равной степени относится ко всем наиболее распространенным полупроводниковым материалам, как к моноатомным (Ge и Si), так и бинарным (GaAs, InP, GaN и др.) [1–3]. Что касается имплантации ионов водорода (протонов), то она может использоваться как для целенаправленного введения дефектов (в основном точечных) при небольших дозах имплантации, так и в так называемой Smart-Cut технологии для создания полупроводниковых структур с диэлектрической изоляцией. Последнее касается как наиболее распространенных структур кремний-на-изоляторе (SOI) [4], германий-на-изоляторе (GeOI) [5], так и структур на основе сложных полупроводников [3], в том числе структур арсенид галлия на изоляторе (GOI) [6,7].

Известно, что при имплантации водорода в легированные бинарные полупроводники, в том числе в GaAs, в них могут формироваться области с существенно более высоким сопротивлением [8,9]. Этот эффект обусловлен образованием в результате имплантации водорода дефектов, формирующих глубокие уровни в запрещенной зоне GaAs, которые являются ловушками для свободных носителей заряда. Кроме электрических свойств, в результате имплантации  $H^+$  могут изменяться и оптические свойства GaAs. Так, ранее было показано,

что имплантация ионов водорода существенно влияет на оптические свойства в инфракрасной (ИК) области спектра кристаллов GaAs  $n$ -типа [10]. Авторами [10] был обнаружен эффект формирования оптически неоднородной системы сразу же после имплантации  $H^+$  с энергией 300 кэВ и дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Это проявлялось в спектрах отражения имплантированных образцов, измеренных в ИК-области спектра, в виде четко выраженной интерференционной картины. Последующий отжиг приводил к перераспределению водорода по глубине, что, в свою очередь, вызывало формирование более сложной оптической системы, и изменениям в ИК-спектрах отражения отожженных образцов [10].

Кроме образования структурных дефектов, имплантация ионов водорода может приводить и к другим эффектам. Имплантация водорода может использоваться для пассивации дефектов, возникающих в процессе выращивания полупроводящего GaAs [11,12]. Например, в [11] было установлено, что имплантация ионов водорода с энергией 100 кэВ приводит к пассивации EL2 дефектов, формирующих глубокие уровни в полупроводящем GaAs.

Таким образом, ионная имплантация водорода сложным образом влияет на свойства кристаллов GaAs, в том числе компенсированных или полупроводящих. При этом изменения в оптических спектрах в ИК-области спектра имплантированных кристаллов GaAs очень важны с точки зрения их практического применения для изготовления ИК-оптических элементов. Так как для изготовления таких элементов используется полупроводящий арсенид галлия, в данной работе исследовались

Параметры подгонки спектров комбинационного рассеяния света образцов GaAs лоренцианами

№ п/п	Образец GaAs	Обработка	Положение максимума пика $\omega_p$ , $\text{см}^{-1}$	Полуширина пика $\Delta\omega_p$ , $\text{см}^{-1}$	Площадь пика, arb.units	Амплитуда пика, arb.units
1	1a	Исходный	$292.83 \pm 0.01$	$4.56 \pm 0.05$	$1905 \pm 4$	$10712 \pm 122$
2	1b	ВЧ обработка 200 Вт, 15 мин	$292.17 \pm 0.01$	$4.03 \pm 0.05$	$1281 \pm 4$	$11996 \pm 120$
3	1c	Имплантация 50/100/140 кэВ	$292.09 \pm 0.01$	$4.29 \pm 0.05$	$1096 \pm 4$	$10335 \pm 104$
4	1d	Образец 1c + ВЧ обработка 200 Вт, 15 мин	$291.97 \pm 0.01$	$4.14 \pm 0.05$	$767 \pm 4$	$9778 \pm 103$

свойства именно таких кристаллов и влияние на них имплантации ионов водорода.

## 2. Методика эксперимента

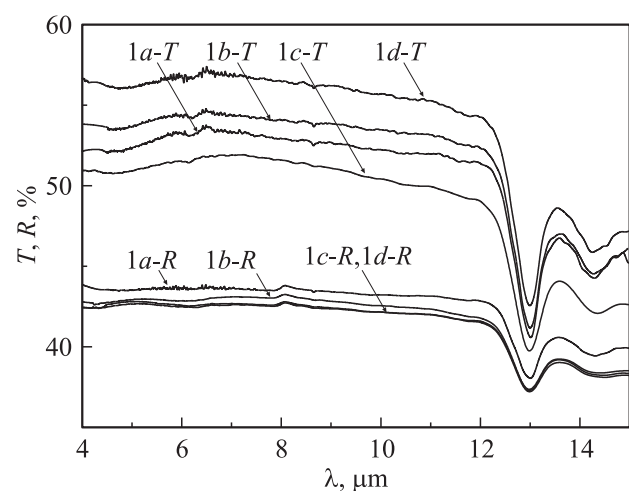
Образцы полупроводящего GaAs (АГЧП), исследованные в данной работе, были вырезаны из слитков, выращенных методом Чохральского с жидкостной герметизацией. Образцы АГЧП имели ориентацию (100), были компенсированы хромом и их удельное сопротивление превышало  $1 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Толщина образцов составляла 6 мм. Часть образцов подвергалась поэтапной мультиэнергетической имплантации ионов водорода с энергиями  $E_{impl} = 50, 100$  и  $140 \text{ кэВ}$  и дозой  $D_{impl} = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  для каждого этапа имплантации. Плотность тока ионного пучка составляла  $\sim 1 \text{ мкА/см}^2$ . Некоторые образцы подвергались воздействию высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля. Для этого использовалась установка PE-CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition), а ВЧ-обработки проводились в вакуумной камере установки в емкостном плазменном реакторе. Для этого в реакторе возбуждался плазменный разряд в азоте, длительность обработки составляла 15 мин при мощности ВЧ-разряда 200 Вт на частоте 13.56 МГц. В процессе обработки образец закрывался маской, чтобы исключить другое влияние на кристалл (например, плазмы), кроме ВЧ-поля.

Пропускание и отражение образцов в ИК-области спектра измерялись на фурье-спектрометре Infracum FT-801 в спектральном интервале 4–15 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись в режиме счета фотонов с помощью автоматизированной установки, собранной на базе спектрометра ДФС-24. Для возбуждения использовался твердотельный лазер ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ). Для корректного определения спектрального положения и полуширины пика в спектре КРС выполнялась подгонка полученных экспериментальных спектров лоренцианами. Результаты подгонки приведены в таблице. Морфология поверхности исходных и имплантированных образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanoscope IV (Digital Instruments). Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре.

Расчеты профилей распределения имплантированных ионов и дефектов выполнялись с помощью программы TRIM.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания и отражения кристаллов АГЧП до и после различных обработок. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что пропускание исходного кристалла (рис. 1, спектр 1a-T) в спектральном интервале 4–12 мкм существенно ниже, чем это характерно для АГЧП в этой области спектра ( $\sim 56\%$ ) [13]. Во-первых, это обусловлено большой толщиной кристалла, а во-вторых, достаточно низким структурным совершенством материала. О последнем может свидетельствовать изменение величины пропускания в области 4–6 и 9–12 мкм, обусловленное, по-видимому, наличием дефектов в объеме кристалла. При этом отражение образца изменяется в указанном спектральном интервале слабо (рис. 1, спектр 1a-R).



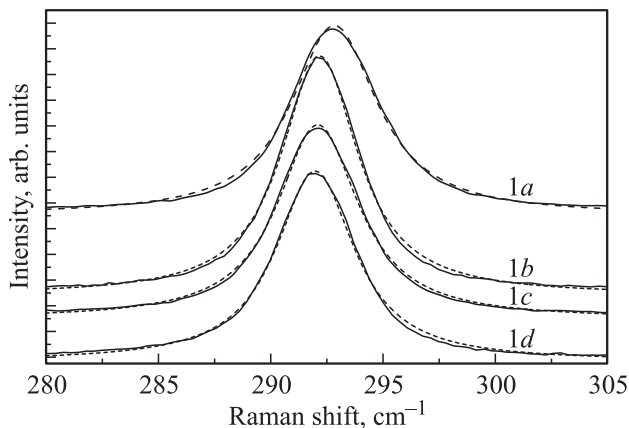
**Рис. 1.** Спектры пропускания и отражения ИК-излучения образцов GaAs: 1a — исходный образец, 1b — после ВЧ-обработки под маской (мощность разряда 200 Вт, давление газа 0.8 Торр, время обработки 15 мин, газ — азот); 1c — после мультиэнергетической имплантации водорода с энергиями 50/100/140 кэВ и дозой  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  для каждой энергии; 1d — образец 1c после ВЧ-обработки под маской (мощность разряда 200 Вт, давление газа 0.8 Торр, время обработки 15 мин, газ — азот). Спектры пропускания и отражения для удобства обозначены буквами *T* и *R* соответственно.

Вследствие этого даже кратковременное воздействие ВЧ электромагнитного поля приводит к некоторому увеличению пропускания во всем исследованном спектральном диапазоне (рис. 1, спектр  $1b-T$ ). Этот эффект прямо противоположен наблюдаемому после ВЧ-обработки неселективному падению пропускания достаточно совершенных кристаллов АГЧП [13].

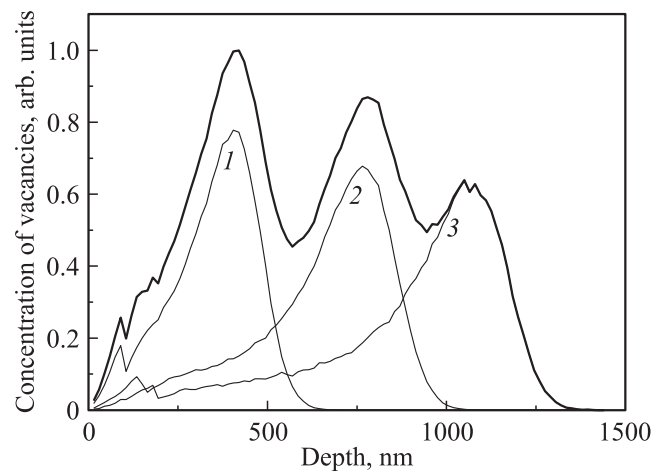
В нашем случае механизм воздействия ВЧ-обработки аналогичен предложенному в [13]. В результате ВЧ-обработки и локального разогрева дефектных областей кристалла происходит частичная релаксация внутренних механических напряжений, сопровождающаяся генерацией дополнительных структурных дефектов [13]. Эти дефекты могут аннигилировать со структурными дефектами, имеющимися в несовершенном исходном кристалле. Это подтверждается уменьшением полуширины полосы  $LO$ -фонона в спектре КРС с  $4.56 \text{ см}^{-1}$  для исходного образца до  $4.03 \text{ см}^{-1}$  после ВЧ-обработки (рис. 2, спектры  $1a$ ,  $1b$ , образцы  $1a$ ,  $1b$  в таблице). О частичной релаксации напряжений свидетельствует сдвиг положения полосы  $LO$ -фонона после данной обработки ближе к значению, характерному для ненапряженного кристалла GaAs ( $291.3 \text{ см}^{-1}$ ) [14] (см. таблицу, образец  $1b$ ).

В результате описанных процессов пропускание обработанного образца возрастает (рис. 1, спектр  $1b-T$ ). При этом также несколько уменьшается и отражение обработанного кристалла (рис. 1, спектр  $1b-R$ ).

В то же время мультиэнергетическая имплантация ионов водорода приводит к заметному падению пропускания имплантированного кристалла (рис. 1, спектр  $1c-T$ ). Это происходит вследствие генерации большого количества радиационных дефектов, что также сопровождается частичной релаксацией внутренних механических напряжений. Этот вывод подтверждается данными, полученными из спектров КРС (рис. 2, спектр  $1c$ , таблица, образец  $1c$ ), и данными расчета профиля распределения вакансий в имплантированном



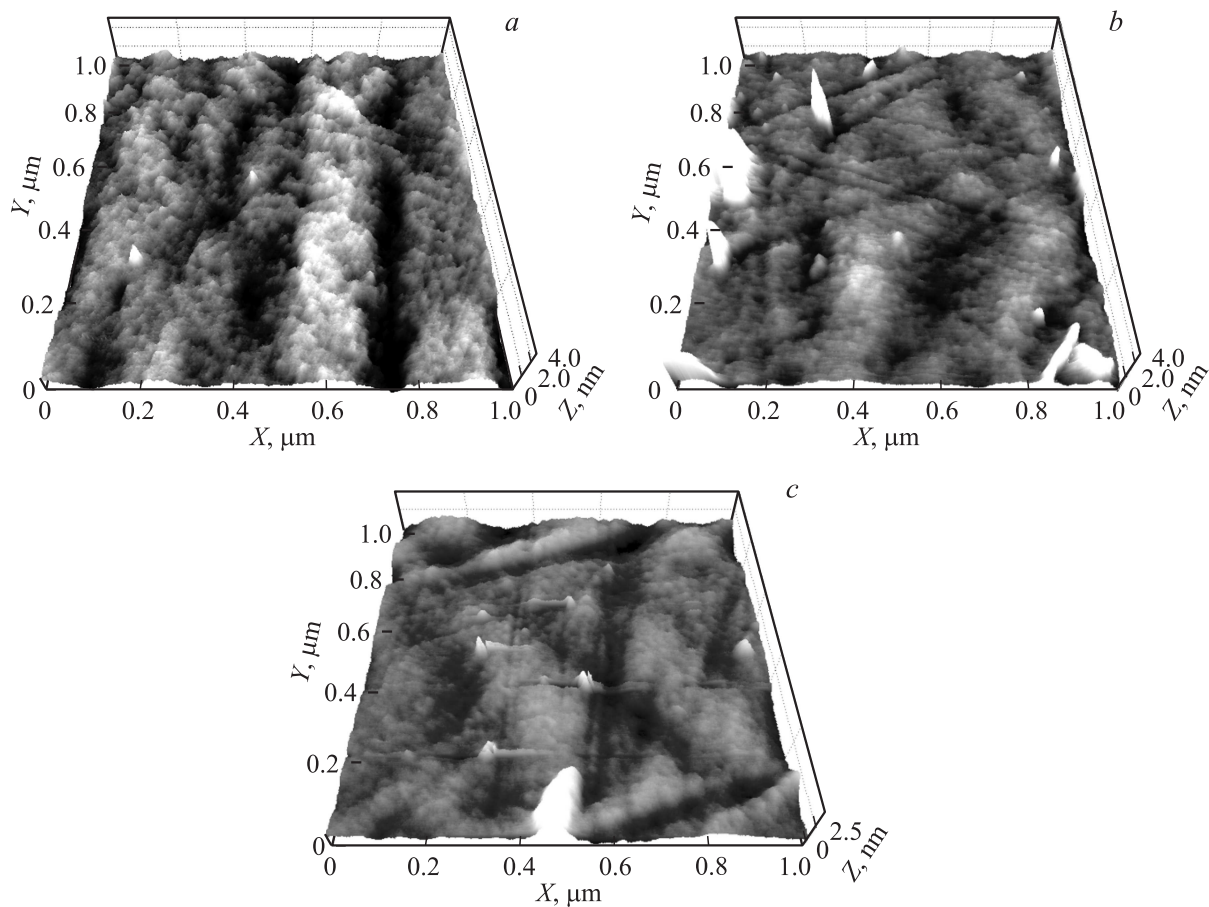
**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния света исходного и обработанных образцов GaAs. Номера образцов и проведенные обработки соответствуют таблице и подписи к рис. 1.



**Рис. 3.** Профили распределения вакансий в имплантированном GaAs. Профили  $1, 2, 3$  соответствуют энергиям имплантации 50, 100 и 140 кэВ, результирующий профиль дан жирной кривой.

слое (рис. 3). Отметим, что радиационные дефекты, расположенные в слое  $\sim 1.3 \text{ мкм}$  (рис. 3), вследствие малой массы ионов водорода являются простыми дефектами, которые могут легко диффундировать в поле градиента механических напряжений в объеме кристалла [13], формируя нарушенный слой большей толщины. На формирование такого слоя также оказывает влияние расплывание профиля как имплантированного водорода, так и радиационных дефектов, в том числе в процессе имплантационного разогрева образцов [15]. Некоторое изменение оптических свойств приповерхностного слоя вследствие имплантации также приводит к падению отражения имплантированного образца (рис. 1, спектр  $1c-R$ ).

Наиболее интересные результаты получены для кристалла, подвергнутого мультиэнергетической имплантации водорода и ВЧ-обработке. В этом случае мы наблюдаем резкое увеличение пропускания во всей исследуемой спектральной области (рис. 1, спектр  $1d-T$ ), как по сравнению с исходным образцом, так и, особенно, по сравнению с имплантированным образцом. По нашему мнению, механизм данного эффекта заключается в следующем. Под воздействием ВЧ-излучения и локального разогрева дефектных областей в имплантированном кристалле происходит освобождение атомарного водорода в результате развала примесно-дефектных комплексов. Вследствие локального повышения температуры коэффициент диффузии водорода резко возрастает [12]. Как результат, водород диффундирует в объем кристалла и пассивирует дефекты [10], повышая структурное совершенство материала. Этому способствует градиент механических напряжений, по-прежнему существующий в кристалле. Эти выводы подтверждают данные КРС (рис. 2, см. таблицу, образец  $1d$ ). Отметим, что в результате проведенных обработок пропускание АГЧП практически достигает величин, характерных для кристаллов



**Рис. 4.** АСМ-снимки поверхности исходного образца GaAs (*a*), образца GaAs после мультиэнергетической имплантации ионов водорода (*b*) и образца *b* после ВЧ-обработки под маской (мощность разряда 200 Вт, давление газа 0.8 Торр, время обработки 15 мин, газ — азот) (*c*).

хорошего оптического качества [13]. Дополнительным аргументом, подтверждающим влияние именно объема кристалла на наблюдаемое увеличение пропускания, является неизменность его отражения во всем исследованном спектральном диапазоне вследствие ВЧ-обработки (рис. 1, спектры *1c-R*, *1d-R*). Как видно из рис. 4, на котором представлены АСМ-снимки поверхности исходного и обработанных образцов GaAs, рельеф, существующий на поверхности исходного полированного кристалла GaAs (рис. 4,*a*) практически не изменяется после ионной имплантации (рис. 4,*b*) и незначительно увеличивается в результате последующей ВЧ-обработки (рис. 4,*c*). Из АСМ-данных была определена средняя шероховатость поверхности исследованных образцов. Для исходного и имплантированного образцов она составляла 0.6 нм, а для имплантированного и подвергнутого ВЧ-обработке — 0.9 нм. В отличие от результатов [16], где было показано, что электронно-лучевая обработка исходных и имплантированных ионами водорода образцов нелегированного GaAs вызвала образование особенностей рельефа размером 10 мкм и больше, использованные нами обработки никак не могут повлиять на изменение отражения GaAs в ИК-области спектра.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе предложен способ управления оптическими свойствами кристаллов полупроводящего арсенида галлия в ИК-области спектра за счет применения мультиэнергетической ионной имплантации водорода с последующей ВЧ-обработкой. Указанные обработки приводят к существенному повышению пропускания кристалла в спектральном диапазоне 4–15 мкм. Предложен физический механизм наблюдаемого эффекта увеличения пропускания после обработок, учитывающий взаимодействие радиационных дефектов с существующими дефектами структуры кристалла АГЧП, а также пассивацию водородом дефектных состояний.

Работа выполнена при поддержке проекта № WQ20142200205 в рамках программы „План тысячи талантов“ Бюро по делам иностранных экспертов Китайской Народной Республики. Авторы также благодарны д-рам физ.-мат. наук В.П. Мельнику, В.А. Юхимчуку и канд. физ.-мат. наук П.М. Литвину за существенную помощь в выполнении работы.

## Список литературы

- [1] Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин. Электроника инфо, микро- и наноэлектроника, **3**, 10 (2013).
- [2] B.L. Sharma. Def. Sci. J., **39** (4), 353 (1989).
- [3] R. Singh, S.H. Christiansen, O. Moutanabbir, U. Gösele. J. Electron. Mater., **39** (10), 2177 (2010).
- [4] M. Bruel. Electron. Lett., **31** (14), 1201 (1995).
- [5] C. Deguet, L. Sanchez, T. Akatsu, F. Allibert, J. Dechamp, F. Madeira, F. Mazen, A. Tauzin, V. Loup, C. Richtarch, D. Mercier, T. Signamarcheix, F. Letertre, B. Depuydt, N. Kernevez. Electron. Lett., **42** (7), 415 (2006).
- [6] I. Radu, I. Szafraniak, R. Scholz, M. Alexe, U. Gösele. J. Appl. Phys., **94** (12), 7820 (2003).
- [7] Hyung-Joo Woo, Han-Woo Choi, Joon-Kon Kim. J. Semicond. Technol. Sci., **6** (2), 95 (2006).
- [8] P. Zukowski, T. Koltunowicz, J. Partyka, P. Wegierek, F.F. Komarov, A.M. Mironov, N. Butkievith, D. Freik. Vacuum, **81** (10), 1137 (2007).
- [9] S.J. Pearton. Int. J. Mod. Phys. B, **7**, 4687 (1993).
- [10] J.M. Zavada, H.A. Jenkinson, R.G. Sarkis, R.G. Wilson. J. Appl. Phys., **58** (10), 3731 (1985).
- [11] M. Udhayasankar, J. Kumar, P. Ramasamy, D.K. Avasthi, D. Kabiraj. Cryst. Res. Technol., **35**, 1173 (2000).
- [12] W.C. Dautrmon-Smith. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **104**, 313 (1988).
- [13] N.I. Klyui, A.I. Liptuga, V.B. Lozinskii, A.P. Oksanich, V.A. Terban, F.V. Fomovskii. Techn. Phys. Lett., **38** (11), 1016 (2012).
- [14] M.F. Whitaker, D.J. Dunstan. J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 2861 (1999).
- [15] J.M. Zavada, H.A. Jenkinson, R.G. Wilson, D.K. Sadana, J. Appl. Phys., **57**, 2299 (1985).
- [16] T. Hauser, L. Bredell, H. Gaigher, H. Alberts, A. Botha, M. Hayes, E. Friedland. Mater. Sci. Forum, **248–249**, 253 (1997).

Редактор Г.А. Оганесян

## Effect of H<sup>+</sup> implantation on optical properties of semi-insulating gallium arsenide crystals in IR spectral range

N.I. Klyui<sup>1,2</sup>, V.B. Lozinskii<sup>1,2</sup>, A.I. Liptuga<sup>2</sup>, V.N. Dikusha<sup>2</sup>, A.P. Oksanych<sup>3</sup>, M.G. Kogdas<sup>3</sup>, A.L. Perekhrest<sup>3</sup>, S.E. Pritchkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Physics, Jilin University, Changchun, 130012 PR China

<sup>2</sup> Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03680 Kiev, Ukraine

<sup>3</sup> Michail Ostrogradskiy Kremenchuk National University, 39600, Kremenchuk, Ukraine

**Abstract** In the work optical properties of semi-insulating gallium arsenide crystals (Si–GaAs) in infrared (IR) spectral range were studied. The Si–GaAs crystals were subjected to multi-energy hydrogen implantation and treatment in electromagnetic field of radio frequency. It was established that such combined treatment allows us to enhance the Si–GaAs crystal transmittance substantially up to values being characteristic for Si–GaAs crystals of good optical quality. On the base of results obtained from investigations of transmittance and reflectance spectra in IR spectral range, Raman spectra, and surface morphology by atomic force microscopy the physical model has been proposed to explain the observed effects. The model takes into consideration interaction of radiation defects with initial structural defects in Si–GaAs as well as effect of compensation of defect centers by hydrogen during the RF-treatment.