06;11;12 Исследование монокристаллов арсенида галлия различной кристаллографической ориентации, имплантированных ионами кремния и подвергнутых импульсному фотонному отжигу

© С.В. Васильковский¹, М.П. Духновский², Р.В. Конакова¹, Ю.А. Тхорик¹

¹ Институт физики полупроводников НАН Украины, 252028 Киев, Украина

² Государственное научно-производственное объединение "Исток",

141120 Фрязино, Московская область, Россия

(Поступило в Редакцию 27 января 1998 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований монокристаллов арсенида галлия ориентации (100), (311)A, (211)A, (111)A и (221)A, легированных ионами кремния на установке "Иолла-3М" при комнатной температуре (энергия ионов 75 keV, плотность ионного пучка $1 \,\mu$ A/cm², доза имплантации $1.2 \cdot 10^3$ cm⁻²) и отожженных на установке "Импульс-5" при температуре 950°С. Методами комбинационного рассеяния света и низкотемпературной фотолюминесценции установлено, что наибольшая электрическая активность имплантированного кремния при одинаковых условиях имплантации и отжига реализуется для (100) и (311)А ориентации арсенида галлия. При этом создаются слои *n*-типа проводимости.

Введение

В настоящее время ионное легирование полуизолирующего GaAs ионами Si является одним из основных технологических методов создания рабочих областей *п*-типа СВЧ транзисторов и быстродействующих интегральных схем [1]. Тем не менее на данный момент нет четкого понимания происходящих при этом физико-химических процессов. Последнее обусловлено сложностью поведения амфотерной примеси Si в арсениде галлия. Si способен замещать как Ga (*n*-тип), так и As (*p*-тип) в зависимости от метода выращивания GaAs и его легирования [2], компенсации подложки [3], наличия в ней внутренних механических напряжений [4], условий отжига [1] и др. В ряде работ [5-7] исследовалось влияние ориентации подложки GaAs на особенности внедрения примеси кремния в решетку GaAs при использовании различных технологий осаждения. Так, методом фотолюминесценции (ФЛ) показано [2], что качество гомоэпитаксиальных пленок, полученных методом молекулярнолучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках GaAs ориентации (211), (221), (311), было значительно выше, чем при использовании традиционных плоскостей (100) и (111). Отметим, что в литературе практически отсутствует информация о влиянии кристаллографической ориентации подложки GaAs на характеристики имплантированных ионами Si слоев. Поэтому было целесообразным исследовать особенности образования легированных слоев GaAs при имплантации ионов кремния в различные кристаллографические плоскости.

В данной работе для изучения процессов структурного разупорядочения при ионной имплантации и последующего отжига, электрической активации легирующей примеси использовались бесконтактные неразрушающие оптические методы комбинационного рассеяния света (КРС) и низкотемпературной фотолюминесценции.

Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы GaAs (АГЧП-5) ориентации (100), (311)А, (211)А, (111)А и (221)А, вырезанные из одного слитка. Перед ионной имплантацией с поверхности подложки удалялся нарушенный слой путем травления в течение 2 min в растворе, содержащем H_2SO_4 , H_2O и H_2O_2 в соотношении 5 : 1 : 1, при температуре 60-70°С. Имплантация ионов кремния проводилась на установке "Иолла-ЗМ" при комнатной температуре при энергии ионов $E = 75 \, \text{keV}$ и плотности ионного пучка 1 µA/cm². Доза имплантации составляла $1.2 \cdot 10^{13} \, \text{cm}^{-2}$. Отжиг проводился в импульсном режиме нагрева без защитных покрытий на установке "Импульс-5" при температуре 950°С [3]. Температурно-временной режим был следующий. В течение 2 min пластина выдерживалась при температуре 200°С, после чего за 0.5 min температура повышалась до 950°С. Затем температура за 4 min плавно уменьшалась до комнатной.

Спектры КРС измерялись при T = 300 К на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-52. Спектры ФЛ регистрировались при температуре 4.2 К. Регистрация сигналов КРС и ФЛ осуществлялась в режиме счета фотонов охлаждаемыми ФЭУ-136 и ФЭУ-62. Для возбуждения спектров использовалось излучение Ar⁺ и Kr⁺ лазеров ($\lambda = 514.5$ и 647.1 nm соответственно). Выбиралась геометрия эксперимента — "на отражение" при угле падения, близком к углу Брюстера, без поляризационного анализа рассеянного излучения. Спектральное разрешение при измерении КРС составляло 1.5 сm⁻¹, а ФЛ — 0.1 MeV. Точность определения максимумов полос КРС составляла 0.2 сm⁻¹.

Результаты и обсуждение

Исследование структур методом К Р С. Как известно, в спектре КРС первого порядка могут проявляться две полосы, обусловленные рассеянием на продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононах. Согласно правилам отбора, при используемой геометрии эксперимента в зависимости от кристаллографической ориентации может реализоваться рассеяние на LO-фононах (плоскость (111)), TO-фононах (плоскость (110)), LO- и ТО-фононах (плоскость (111)) [8]. Вид спектра КРС для других плоскостей априори не ясен. Можно лишь ожидать проявления LO-, ТО-фононных полос с различным соотношением интенсивностей. Также не ясно, как в этих случаях будет изменяться спектр КРС при имплантации. Следует отметить, что поверхность GaAs проявляет полярность не только при ориентации (111), но и при (211), (311), (511) и т.д., причем степень полярности уменьшается с увеличением первого индекса [9].

В спектрах исходных образцов присутствовали интенсивные симметричные пики на частотах 291.5 \pm 0.2 и 267.5 \pm 0.3 cm⁻¹ и с полуширинами \cong 3.5 cm⁻¹, что соответствовало рассеянию на *LO*- и *TO*-фононах центра зоны Бриллюэна. При этом соотношение интенсивностей



Рис. 1. Зависимости отношения интенсивностей *LO*- и *TO*-фононных пиков от угла поворота φ образцов полуизолирующего GaAs различной ориентации вокруг нормали к данной кристаллографической плоскости.

пиков в спектрах исследуемых образцов было различным. На рис. 1 показаны зависимости отношения интенсивностей LO- и TO-фононных пиков от угла поворота образцов вокруг нормали к данной кристаллографической поскости. В спектре КРС образца с ориентацией (100) ТО-фононный пик отсутствовал, и поэтому нормировка интенсивности проводилась на интенсивность LO-пика при нулевом угле поворота образца. Отметим, что поворот в данном случае эквивалентен повороту вектора электрического поля Е возбуждающего излучения. При повороте образца частоты и полуширины пиков оставались неизменными. Как видно из рис. 1, максимальное перераспределение интенсивностей LO- и ТО-пиков наблюдалось в спектрах образцов ориентации (311), а минимальное — при ориентации (111). Это может быть объяснено тем, что при рассеянии в плоскости (111), согласно правилам отбора, оба пика разрешены, в то время как для (100) разрешен только LO-фононный пик. Плоскости же (311), (211) и (221) являются промежуточными между ними.

Далее рассмотрим влияние имплантации ионов Si⁺ в GaAs различной кристаллогарфической ориентации на спектры KPC. При возбуждении спектров KPC имплантированного GaAs излучением с $\lambda = 647.1$ nm уширение LO- и TO-пиков и их частотное положение по сравнению с исходным остаются практически неизменными для всех исследуемых образцов. Это указывает на то, что имплантированная область в полупроводнике находится на глубине, значительно меньшей, чем глубина проникновения зондирующего излучения, и ее вклад в сечение рассеяния для данной длины волн мал.

При возбуждении КРС излучением с меньшей длиной волны $\lambda = 514.5$ nm в спектрах наблюдается характерное для всех исследуемых образцов уменьшение относительной интенсивности *LO*-фононного пика. Кроме того, происходят уширение *LO*- и *TO*-пиков и сдвиг их в высокочастотную сторону. Величины частотного сдвига и уширения были больше для *LO*-пиков. Так, частоты *LO*(*TO*)-фононных пиков для ориентации (100), (311) и (211) увеличились на 0.3(0.2) сm⁻¹, а для (111) — на 0.6(0.3) сm⁻¹. На рис. 2 показаны значения полуширин *LO*- и *TO*-пиков исходных и имплантированных образцов для исследуемых ориентаций. Как видно из рис. 2, для ориентации (100) полуширина пика была максимальна ($\cong 6.5$ сm) и уменьшалась с увеличением полярности плоскости.

При анализе спектров КРС имплантированных образцов необходимо учитывать неоднородное по глубине распределение внедренных ионов, которое практически может быть описано двумя параметрами: средним значением проекционного пробега ионов R_p и его среднеквадратичным отклонением ΔR_p . Кроме того, эти параметры необходимо сопоставлять с глубиной зондируемого излучением слоя $d = 1/2\alpha$, определяемой длиной волны возбуждающего излучения за счет различного значения коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$. Для GaAs при возбуждении КРС длинами волн $\lambda_i = 514.5$ nm



Рис. 2. Значения полуширины Γ *LO*-(*a*) и *TO*-пиков (*b*) исходных (*1*) и имплантированных с последующим отжигом (*2*) образцов для исследуемых ориентаций при возбуждении излучением КРС с $\lambda = 514.5$ nm; *3* — возбуждение с $\lambda = 647.1$ nm.

и $\lambda = 647.1 \,\mathrm{nm} \ d \cong 100$ и 300 nm соответственно [10]. При имплантации в GaAs ионов Si⁺ с энергией $E = 75 \,\mathrm{keV}$ для аморфной модели значения $R_p = 61$ и $\Delta R_p = 36 \,\mathrm{nm}$ [11]. Таким образом, в нашем случае при $\lambda = 514.5 \,\mathrm{nm}$ спектр КРС определяется непосредственно имплантированным слоем ($d \le R_p + \Delta R_p$), а при $\lambda = 647.1 \,\mathrm{nm}$ — и неимплантированным слоем полуизолирующего GaAs ($d > R_p + \Delta R_p$).

Наблюдаемое изменение полуширин пиков для различных ориентаций при возбуждении излучением с длиной волны 514 nm может свидетельствовать либо о различной глубине нахождения имплантированной области в образцах, либо о различной концентрации электронов в тестируемой лазерным излучением области, что может быть вызвано различной степенью электрической активации имплантированной примеси или ее самокомпенсацией.

Известно, что уширение пиков может быть обусловлено по крайней мере тремя факторами: увеличением концентрации дефектов [12], неоднородным распределением легирующей примеси и упругих напряжений по глубине зондируемого слоя [8], а также взаимодействием LO-фононов с плазменными колебаниями свободных носителей. В уширение линии ТО-фонона дают вклад первые два фактора. В нашем случае, по-видимому, действуют два конкурирующих механизма. Первый связан с разупорядочением, второй — с взаимодействием LO-фононов со свободными носителями. Тот факт, что после имплантации полуширины LO-фононных пиков превосходят ТО-фононные, подтверждает влияние второго механизма. Кроме того, увеличение полуширины LO-пика, его высокочастотная асимметрия и уменьшение интенсивности могут свидетельствовать об увеличении концентрации электронов в образцах. Следовательно, можно предположить, что наибольшая электрическая активация имплантированной примеси Si при данных условиях имплантации и отжига реализуется для плоскостей (100) и (311).

Исследование структур методом низкотемпературной ФЛ. Рассмотрим результаты исследования образцов GaAs ориентации (100), (311)А, (211)А, (111)А и (221)А, имплантированных ионами Si⁺ с последующим отжигом методом ФЛ при $T = 4.2 \, \text{K}$. Спектры $\Phi \Pi$ исходных и имплантированных образцов представлены на рис. 3 и 4 соответственно. В спектрах всех исследуемых образцов в области краевого излучения (1.510-1.518 eV) проявляется сложная полоса, обусловленная фотолюминесценцией экситонов, связанных на донорах и акцепторах [13]. Наиболее интенсивной является полоса с энергией ≈ 1.49 eV. Она обусловлена излучательной рекомбинацией с участием углерода [14] и является характерной для спектров ФЛ GaAs, так как углерод — одна из наиболее распространенных фоновых примесей в арсениде галлия. В спектрах всех образцов также проявлялась полоса $h\nu \cong 1.45 \,\mathrm{eV}$, которая, вероятно, обусловлена излучательной рекомбинацией, соответствующей переходам, включающим Si_{As}, $(Si_{As}-V_{As}, Si_{As}-Ga_i)$ [15,16]. В спектрах ФЛ наблюдается широкая полоса, обусловленная излучательной рекомбинацией с участием сложных дефектных комплексов, включающих $V_{As}~(\cong~1.405\,eV)~[17]$. В спектрах ФЛ исследуемых образцов наблюдалась и полоса с $h\nu \cong 1.35 \,\mathrm{eV}$. Эта полоса скорее всего имеет донорноакцепторную природу и связана с неконтролируемой фоновой примесью — медью, встраивающейся в галлиевую подрешетку Си_{Ga} [18]. Спектр ФЛ имплантированных образцов ориентацией (100) и (311) содержат широкую полосу с $h\nu \cong 1.27 \,\mathrm{eV}$. Остановимся на ней более подробно. В литературе полосу с $h\nu \cong 1.27 \,\mathrm{eV}$ связывают с образованием значительного количества сложных дефектов, обусловленных изменением зарядового состояния атомов $(Ga^{2-}/As^{2-}$ или $Ga^{0}/As^{0})$ или кластерных дефектов [19]. Однако авторы [20], исследуя арсенид галлия п-типа, выращенный методом Чохральского, и легированный Si вплоть до концентраций $\cong 10^{18} \, \mathrm{cm}^{-3}$, полосу с энергией 1.27 eV объясняют излучательными переходами с участием Si_{Ga}. В спектрах ФЛ неимплантированных образцов всех исследуемых нами ориентаций полоса с $h\nu \cong 1.27 \,\mathrm{eV}$ не наблюдалась.



Рис. 3. Спектры ФЛ образцов полуизолирующего GaAs различной ориентации, измеренные при T = 4.2 К.

Отметим, что спектры исходных образцов полуизолирующего GaAs (рис. 3) исследуемых ориентаций имеют незначительные ризличия по интенсивности полос ФЛ и их энергетическому положению $(2 \div 3)$ meV. Это, на наш взгляд, связано с неоднородностью слитка, а также с поляризационными свойствами излучательных центров.

Сравнительный анализ спектров ФЛ исходных и имплантированных образцов показал, что имплантация с последующим отжигом образцов всех исследуемых ориентаций не вносит значительных нарушений в структуру кристаллической решетки GaAs. Об этом свидетельствует наличие во всех спектрах экситонной полосы, которая, как известно, очень чувствительна к структурному совершенству кристаллической решетки. Это коррелирует с результатами, полученными методом КРС. Хотя следует отметить, что присутствие полос с $h\nu \cong 1.45$ и 1.49 eV в спектрах исходных образцов свидетельствует о наличии фоновых примесей в исходном полуизолирующем GaAs. Как отмечалось выше, данные полосы обусловлены излучательной рекомбинацией с участием Si_{As} и углерода соответственно. Поведение этих полос в спектрах образцов всех ориентаций после имплантации и отжига существенно не изменилось. На наш взгляд, это обусловлено тем, что при имплантации кремний занимает преимущественно узлы галлиевой подрешетки либо междоузлия, не влияя на концентрацию Si_{As} в образцах.

Более значительными оказались различия в спектарх ФЛ имплантированного GaAs различной ориентации, отвечающее рекомбинационному излучению, обусловленному глубокими центрами в области энергий 1.2–1.4 eV. Как видно из рис. 4, в спектрах для образцов с ориентацией (221) максимальную интенсивность имела полоса с энергией 1.40 eV, а для (100) — полоса с энергией 1.35 eV. Эти полосы обусловлены излучательной рекомбинацией с участием вакансий мышьяка. Это подтверждает наше предположение, что после имплантации с последующим отжигом кремний занимает узлы галлиевой подрешетки. Более явно на это указывает анализ спектров ФЛ имплантированных образцов ориентаций (100) и (311), в которых после имплантации появляется широкая полоса с энергией 1.27 eV, обусловленная переходами с участием SiGa. Отсутствие этой полосы в спектрах имплантированных и отожженных образцов других ориентаций может свидетельствовать о том, что кремний плохо встраивается в галлиевую подрешетку либо имплантированные атомы находятся вне слоя, формирующего сигнал ФЛ. На наш взгляд, более вероятно первое, так как в спектрах КРС имплантированных образцов при возбуждении излучением с $\lambda = 647.1\,\mathrm{nm}$ не наблюдается отличий от исходных.



Рис. 4. То же, что на рис. 3, но образцы имплантированы ионами Si⁺ с последующим фотонным отжигом.

Выводы

Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные по КРС и ФЛ свидетельствуют о существенном различии процессов дефектообразования при имплантации Si в арсенид галлия различной кристаллографической ориентации с последующим импульсным фотонным отжигом, что, очевидно, обусловлено различием механизмов образования в процессе имплантации первичных треков разупорядочения и встраивания легирующей примеси при отжиге. Кроме того, показано, что степень электрической активации примеси при одинаковых условиях имплантации и отжига максимальна при использовании ориентации (100) и (311). Для этих ориентаций в спектрах КРС имплантированных и отожженных образцов наблюдались наибольшее уширение пика на частоте LO-фонона и его высокочастотная асимметрия. В спектрах ФЛ кроме экситонного пика, свидетельствующего о незначительных нарушениях кристаллической структуры образцов, наблюдалась полоса $h\nu \cong 1.27 \,\mathrm{eV}$, обусловленная излучательными переходами с участием Si.

В заключение авторы приносят благодарность за полезные замечания и обсуждение результатов работы Г.Г. Тарасову и Г.А. Крысову.

Список литературы

- Ионная имплантация и лучевая технология / Под ред. Дж.С. Вильямса, Дж.М. Поута. Киев: Наукова думка, 1988. 369 с.
- [2] Uppal P.N., Ahearn J.S., Little J.W. // J. Vac. Sci. B. 1988. Vol. 6. N 2. P. 597–598.
- [3] Гордиенко Е.В., Духновский М.П., Лысенкова Н.Г. и др. // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1986. Вып. 6(390). С. 66–69.
- [4] Otsuki T. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. N 3. P. 928-932.
- [5] Pearsall T.P., Nachory R.E., Chelikowsky J.R. // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 39. N 5. P. 295–298.
- [6] Kamon K., Shimazu M., Kimura K. et al. // J. Crystal Crow. 1987. Vol. 84. P. 126–132.
- [7] Uppal P.N., Ahearn J.S., Muser D.P. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. Vol. 5. N 3. P. 759–760.
- [8] Burns G., Dacol F.H., Wie C.R. // Sol. St. Commun. 1988. Vol. 62. N 7. P. 449–454.
- [9] Wang W.I., Mendez E.E., Kuan T.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. N 8. P. 826–828.
- [10] Cargouri M., Prevot B., Schab C. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. N 9. P. 3902–3911.
- [11] Бурлаков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: Издво БГУ, 1980. 374 с.
- [12] Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.
- [13] Wagner J., Ramsteiner M. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62.
 N 5. P. 2148–2150.
- [14] Maciaszek M., Rogers D.W., Bult R.P. et al. // Can. J. Phys. 1989. Vol. 67. P. 384–388.

- [15] Дражан А.В. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 3. С. 453-455.
- [16] Hiramoto T., Mochizuki Y., Ikoma T. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. N 10. P. L830–L832.
- [17] Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Киев: Наукова думка, 1987. 608 с.
- [18] Клотыньш Э.Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1989. № 4. С. 3-8.
- [19] Быковская В.А., Бычков А.Г., Зуев В.А. и др. // Поверхность. 1985. № 10. С. 48–55.
- [20] Pastrnak J., Oswald J., Gregora I. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 11. P. 345–359.