

На правах рукописи

**Авакянц Лев Павлович**

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И  
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
НАНОСТРУКТУР КРЕМНИЯ И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**

**Специальность 01.04.05 - оптика**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**Москва - 2010**

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета  
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук,  
профессор

Бункин Николай Федорович,  
Институт общей физики имени А.М. Прохорова  
Российской академии наук;

доктор физико-математических наук,  
профессор

Маврин Борис Николаевич,  
Институт спектроскопии  
Российской академии наук;

доктор физико-математических наук,  
профессор

Пенин Александр Николаевич,  
Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, физический факультет;

**Ведущая организация:**

Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН.

Защита состоится 16 июня 2010 года в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 5 (19 корпус НИИ ядерной физики МГУ), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан 14 мая 2010 года.

Ученый секретарь совета по защите  
докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45  
кандидат физико-математических наук

О.М. Вохник

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность.**

Полупроводниковые структуры на основе кремния и арсенида галлия являются основными элементами современной опто - и микроэлектроники. Изменение оптических свойств этих материалов при локализации фононов и свободных носителей в области размером  $L$  порядка нескольких нм, представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Имеется важное различие между квантово-размерными эффектами (при которых волновой вектор частицы дискретен) и размерными эффектами, обусловленными локализацией вследствие рассеяния на дефектах и примесях (в этом случае затухание волны приводит к непрерывному распределению волнового вектора с шириной  $\sim 1/L$ ).

Размерные эффекты могут быть существенны при модификации характеристик материалов с помощью различных технологических воздействий: ионной имплантации, отжига различного типа, легирования и т.д. Такие воздействия, как правило, приводят к разупорядочению кристаллической решетки в приповерхностном слое. Причем, тип сформировавшейся структуры во многом определяет электрофизические характеристики материала.

Актуальность исследования такого рода структур оптическими методами обусловлена тем, что основные тенденции современной электроники направлены на создание полупроводниковых приборов с размерами порядка нескольких нанометров (в том числе и интегрированных в микросхемы), диагностика которых традиционными методами (например, эффект Холла) оказывается затруднительной.

Закономерности изменения спектра комбинационного рассеяния (КР) вследствие разупорядочения были впервые получены Шукером и Гаммоном [*Shuker R., Gammon R. Raman scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. // Phys. Rev.B. 1970. V.25, N 4. P.222-225.*], которые предположили, что различие между кристаллическим и аморфным состоянием вещества состоит в протяженности области существования пространственных корреляций. Несмотря на то, что разупорядоченные полупроводниковые структуры исследовались оптико-спектроскопическими методами, в частности, методом КР [*Бродский М.Х. Комбинационное рассеяние света в аморфных полупроводниках. // Рассеяние света в твердых телах./ Под ред. М. Кардоны. М., "Мир", 1979. Гл.5, С. 239-289.*] ряд задач еще требует своего решения. В частности, для выбора технологических режимов, обеспечивающих оптимальную активацию примеси, необходимо знание динамики процессов разупорядочения при имплантации и рекристаллизации при отжиге. Выявление особенностей КР, дающих информацию о типе структуры и взаимодействии электронной и фононной подсистем в ионно-

легированных кремнии и арсениде галлия, важно для диагностики электрофизических параметров легированных слоев.

Особый интерес представляют исследования особенностей КР на связанных фонон-плазменных модах (СФПМ) в полярных полупроводниках. Анализ частоты, ширины и формы линий КР, обусловленных рассеянием на СФПМ, в принципе, позволяет получать информацию об электрофизических свойствах легированного слоя (таких, как концентрация свободных носителей и их подвижность). Однако, несмотря на то, что КР на связанных фонон-плазменных модах в n-GaAs широко исследовалось при низких температурах [*Абстрејтер Г., Кардона М., Пинчук А.* Рассеяние света на возбуждениях свободных носителей в полупроводниках // Рассеяние света в твердых телах. Вып. 4. Под ред. М. Кардоны. М., "Мир", 1979, С. 12-182], возможности метода для экспресс-анализа электрофизических параметров имплантированных слоев оставались не выясненными. Так, до настоящей работы не было сообщений о СФПМ в ионно-легированном GaAs n-типа. Кроме того имелись лишь единичные сообщения о наблюдении СФПМ в тройных соединениях на основе GaAs.

Новый этап в развитии полупроводниковой опто- и микроэлектроники связан с применением квантово-размерных гетероструктур, в том числе, дельта-легированных наноструктур, структур с квантовыми ямами и сверхрешёток. Согласно теоретическим расчетам, локализация электронов и фононов в таких структурах должна уменьшать электрон-фононное взаимодействие и тем самым приводить к повышению подвижности электронов. Последнее должно способствовать уменьшению пороговых токов и увеличению квантового выхода полупроводниковых излучателей (светодиоды, полупроводниковые лазеры), улучшению соотношения «сигнал/шум» фотоприемников, росту быстродействия так называемых НЕМТ (high electron mobility transistor) - транзисторов.

Исследования изменений оптических свойств полупроводниковых наноструктур вследствие квантово-размерных эффектов имеют фундаментальный характер и важны для понимания физики локализованных состояний.

Исследования полупроводниковых структур методами фотолюминесценции и спектроскопии поглощения сопряжены, как правило, с использованием низкотемпературной (вплоть до жидкого гелия) техники. Поэтому в последнее время все большую популярность приобретают методы модуляционной спектроскопии, особенно, электро и фотоотражение (ФО). Метод спектроскопии фотоотражения позволяет бесконтактно определять величины встроенных электрических полей и особенности их пространственного распределения в полупроводниковых структурах, давать оценки концентрации носителей. Этот метод особенно интересен для исследования квантово-размерных эффектов в полупроводниковых структурах,

так как он позволяет определять энергии межзонных переходов даже при комнатной температуре.

**Основной целью** диссертационной работы является исследование оптических свойств - спектров КР и ФО в имплантированных слоях и полупроводниковых наноструктурах кремния и арсенида галлия и получение новых знаний об изменении этих свойств при локализации колебательных и электронных состояний (квантово-размерных эффектов).

В соответствии с поставленной целью в основные задачи диссертации входили следующие фундаментальные исследования:

- колебательного спектра кремния и арсенида галлия, при разупорядочении кристаллической структуры в результате ионной имплантации;
- закономерностей изменения колебательного спектра, обусловленных размерными эффектами и электрон-фононным взаимодействием при легировании кремния и арсенида галлия с помощью ионной имплантации и последующего теплового и лазерного отжига,
- особенностей неупругого рассеяния света на связанных фонон-плазмонных модах в легированных структурах арсенида галлия и тройных соединений на его основе,
- спектра электронно-дырочных состояний в одиночных и туннельно-прозрачных двойных квантовых ямах GaAs/AlGaAs,
- особенностей спектра электронно-дырочных состояний в квантовых ямах GaAs/AlGaAs с модулированным легированием барьеров и дельта-легированных наноструктурах на основе GaAs.

Для решения поставленных задач в работе были использованы **оптические методы исследования**, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), а также модуляционная спектроскопия фотоотражения (ФО) и другие методы.

**Научная новизна** результатов диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлена корреляция особенностей в спектрах КР с наличием различных типов разупорядоченных структур (монокристалл с точечными дефектами, аморфная матрица с микрокристаллами, полностью аморфная фаза) возникающих при имплантации кремния и арсенида галлия ионами  $P^+$ ,  $Se^+$ ,  $Sb^+$ ,  $As^+$ ,  $B^+$ ,  $Si^+$ ,  $Ga^+$  в широком диапазоне доз ( $10^{11} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и энергий (50 -150 кэВ).

2. Установлены закономерности изменения спектров КР имплантированных кристаллов кремния, подвергнутых тепловому и лазерному отжигу в процессе электрической активации имплантированной примеси.
3. Обнаружены изменения плотности фононных состояний в кремнии, имплантированном с дозами, существенно превышающими порог аморфизации, проявляющиеся в спектрах КР в виде перераспределения интенсивностей ТО-ТА компонент.
4. Обнаружены особенности КР в ионно-имплантированных монокристаллах n-GaAs, подвергнутых термическому отжигу, вызванные рассеянием на связанных фонон-плазмонных модах.
5. Получены аналитические выражения для продольной диэлектрической функции Линхарда-Мермина, позволяющие описать КР на связанных фонон-плазмонных модах с учетом затухания Ландау и непараболичности зоны проводимости n-GaAs.
6. Установлены особенности КР в тройных соединениях n-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, обусловленные рассеянием на связанных фонон-плазмонных модах. Характерным для связанных мод в тройных соединениях является наличие промежуточной ветви L<sub>0</sub> (между L<sub>+</sub> и L<sub>-</sub>), которая не наблюдается в двойных соединениях. Показано, что в n-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As в диапазоне концентраций свободных носителей  $n \sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  низкочастотные СФПМ попадают в область затухания Ландау.
7. Обнаружено расщепление линий в спектрах ФО двойных квантовых ям GaAs/AlGaAs с туннельно-прозрачным барьером AlAs.
8. Установлено, что в гетероструктурах на основе GaAs/AlGaAs с квантовыми ямами и модулированным легированием барьеров, при концентрации легирующей примеси в барьерах, превышающей  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , происходит изменение типов межзонных переходов.
9. Обнаружено увеличение энергии межзонных переходов в дельта-легированных гетероструктурах GaAs при фотовозбуждении дельта слоя.

### **Защищаемые положения**

1. При имплантации кремния и арсенида галлия ионами P<sup>+</sup>, Se<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup> в широком диапазоне доз ( $10^{11} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и энергий (50 -150 кэВ) наблюдается трансформация спектра КР, соответствующая наличию различных типов разупорядоченных структур (монокристалл с точечными дефектами, аморфная матрица с

нанокристаллами, полностью аморфная фаза). Установлены зависимости степени аморфизации имплантированного слоя от дозы и типа ионов.

2. Особенности, наблюдаемые в спектрах КР имплантированных кристаллов кремния, подвергнутых тепловому и лазерному отжигу, свидетельствуют о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя и электрической активации примеси. Установлены пороговые значения плотности мощности лазерного излучения, необходимые для рекристаллизации.
3. Перераспределение интенсивностей ТО-ТА компонент в спектрах КР аморфного кремния вблизи порога кристаллизации свидетельствуют об изменении структуры аморфной фазы. Указанные изменения носят общий характер и наблюдаются в a-Si при имплантации с дозами, превышающими порог аморфизации, при импульсном и непрерывном лазерном отжиге, а также в пленках a-Si при химическом осаждении паров (chemical vapor deposition – CVD) с помощью плазмы тлеющего разряда.
4. Обнаруженные особенности КР в ионно-имплантированных монокристаллах n-GaAs, подвергнутых термическому отжигу, обусловлены рассеянием на связанных фонон-плазмонных модах.
5. Спектры КР на связанных фонон-плазмонных модах в n-GaAs могут быть аппроксимированы с помощью предложенных аналитических выражений для продольной диэлектрической функции Линхарда-Мермина, учитывающей затухание Ландау и непараболичность зоны проводимости.
6. В спектрах ФО двойных квантовых ям GaAs/AlGaAs с туннельно-прозрачными барьерами AlAs (толщиной 0.5-1.8 нм) наблюдается расщепление линий, возрастающее с уменьшением толщины барьера.

### **Практическая ценность результатов работы**

1. Методики, предложенные в диссертации, могут быть использованы для бесконтактного неразрушающего контроля оптических (ширина запрещенной зоны, энергии межзонных переходов), электрофизических (величина и пространственное распределение встроенных электрических полей, концентрация свободных носителей) и структурных (степень аморфизации, величина механической деформации, радиус трека) параметров полупроводниковых наноструктур на основе кремния и арсенида галлия.
2. Разработана и реализована схема разностной спектроскопии КР для планарных полупроводниковых структур, чувствительность которой к малым изменениям в спектре более, чем на порядок превосходит чувствительность традиционной методики

КР с последовательной регистрацией спектров. На основе этой схемы разработаны методики неразрушающего контроля таких технологически важных параметров кремния как доза имплантации (вплоть до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>), механические напряжения (начиная с  $10^7$  Н/м<sup>2</sup>), концентрация свободных носителей (начиная с  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>).

3. Установлены зависимости степени аморфизации имплантированного слоя и его структуры от дозы и типа ионов при имплантации кремния и арсенида галлия ионами P<sup>+</sup>, Se<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup> в широком диапазоне доз ( $10^{11} - 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) и энергий (50 - 150 кэВ), а также тепловые режимы и пороговые значения плотности мощности лазерного излучения, необходимые для рекристаллизации.
4. На основе полученных результатов и предложенной теории КР на связанных фонон-плазмонных модах, разработана методика определения концентрации и подвижности носителей n-GaAs и тройных соединений на его основе. Совместное использование методов спектроскопии КР и ФО позволяет бесконтактно определять концентрацию носителей в легированных слоях n-GaAs в диапазоне  $10^{17} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XIII International Conference on Raman Spectroscopy 1992, Wurzburg, Germany, International Conference on Laser Surface Processing, Limoges, France, September 8-12, 1997, VIII International Conference Solid Surfaces Hague, Netherlands 1992, International Workshop on Modulation Spectroscopy of Semiconductor Structures, Wroclaw, 2004; на 20<sup>th</sup> General Conference Condensed Matter Division EPS, Prague, 2004; 13<sup>th</sup> European Molecular Beam Epitaxy Workshop, Grindenwald, 2005; международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью 2005», г. Звенигород, 2005 и др.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 56 работ из них 32 работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, включенных в перечень ВАК, таких как Оптика и спектроскопия, ЖТФ, ФТТ, ФТП, Известия РАН, и др. Имеются также публикации в зарубежных изданиях: Proc. SPIE., Semicond. Scie. Technol., J. of Molecular Structure, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena и др.

**Личный вклад автора.** Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор осуществлял выбор направлений и постановку задач исследований, а также проведение экспериментов и анализ полученных результатов исследований.



**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 176 ссылок, из них 47 ссылок на работы автора. Работа изложена на 310 страницах, содержит 114 рисунков и 10 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обсуждается объект исследования и актуальность работы, развитие представлений о трансформации спектров КР и ФО при локализации колебательных и электронных состояний в полупроводниковых наноструктурах кремния и арсенида галлия, сформулированы цели, задачи, научная новизна полученных результатов и защищаемые положения, а также дана краткая аннотация содержания отдельных глав.

**В первой главе** приведены основы теории резонансного комбинационного рассеяния в полупроводниках, а также обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных КР в неупорядоченных средах, КР на связанных фонон-плазмонных модах в полярных полупроводниках  $A^3B^5$  и тройных соединениях на их основе. В конце первой главы рассмотрены основы теории модуляционной спектроскопии электро и фотоотражения полупроводниковых структур, проведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных различным методикам анализа спектров фотоотражения.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных установок и методик. Для увеличения чувствительности к малым изменениям в спектре КР, использовался метод разностной спектроскопии КР (РСКР) [1, 2], позволяющий существенно улучшить чувствительность за счет одновременной регистрации спектров от контрольного и исследуемого образцов в различные каналы регистрации с их последующим вычитанием. Поскольку в этом случае измерения спектра КР проводятся при практически одинаковых условиях (положении решетки монохроматора, интенсивности возбуждающего излучения), малые изменения в спектрах, обусловленные различиями в технологии приготовления образцов, могут быть выявлены при вычитании спектров первого и второго каналов. Установка РСКР была реализована на базе автоматизированного одноканального КР спектрометра, в котором использовался двойной монохроматор ДФС-12 и аргоновый ионный лазер мощностью 100 мВт. Возможности метода РСКР были апробированы при регистрации малых (вплоть до  $0.1 \text{ см}^{-1}$ ) сдвигов линий КР в пористом кремнии [3, 4] и радиационных повреждений кристаллов кварца [5].

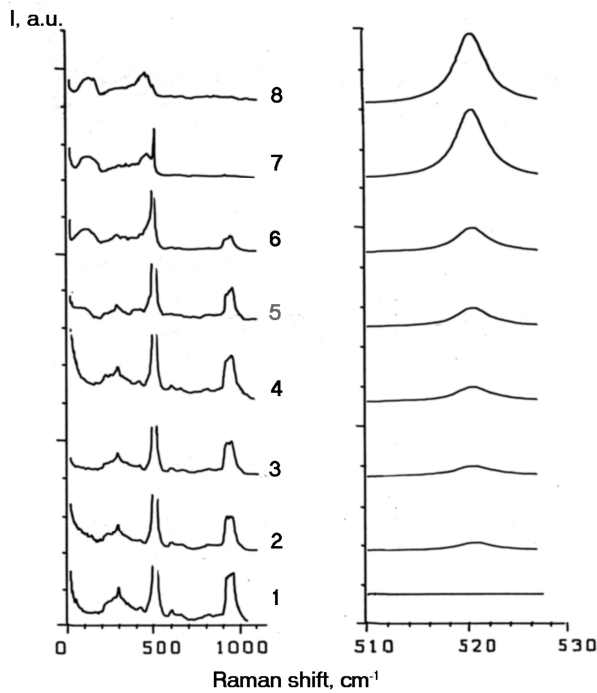
Для регистрации СФПМ, интенсивность которых на два порядка меньше интенсивности фононных пиков КР первого порядка, использовался специально разработанный и созданный многоканальный автоматизированный КР спектрометр на базе полихроматора МДР-23 и двойного предмонохроматора с вычитанием дисперсии. В качестве фотоприёмника

использована высокочувствительная передающая телевизионная трубка типа супервидикон ЛИ-703 с усилителем яркости ЭП-10 на входе. Приведено обоснование выбора оптической схемы многоканального анализатора с дополнительным предмонохроматором с вычитанием дисперсии. Применение указанных выше технических решений позволило существенно повысить чувствительность и контраст прибора.

Для регистрации спектров ФО предложена методика, с применением двойного монохроматора [6], позволяющая минимизировать воздействие на образец зондирующего излучения и засветку фотоприемника рассеянным модулирующим излучением. Регистрация спектров осуществлялась с помощью двойного монохроматора МДР-6, в который была вмонтирована дополнительная входная щель. Модуляция отражения осуществлялась либо He-Ne лазером на длине волны 632.8 нм (мощность 1 мВт), либо узконаправленными светодиодами типа СДК с длинами волн 470 нм, 530 нм, 590 нм и 650 нм с помощью механического прерывателя с частотой 370 Гц. Показано, что в спектрах ФО, зарегистрированных в оптической схеме с применением двойного монохроматора существенно улучшается соотношение «сигнал/шум».

**Третья глава** посвящена исследованию методом КР структурного разупорядочения кремния в процессе ионной имплантации. В ней рассматривается влияние технологических режимов имплантации (дозы, массы и энергии имплантируемых ионов) на спектры КР кремния и возможности КР по идентификации типа структуры имплантированного слоя, его профиля и пороговой дозы аморфизации. Получены количественные оценки степени разупорядочения кристаллической решетки на всех этапах процесса имплантации [7-11] для различных типов ионов в широком диапазоне доз и энергий.

В § 3.1 установлены закономерности изменения спектра КР при увеличении дозы имплантации. Получены спектры КР кристаллов кремния, имплантированных ионами  $P^+$ ,  $Sb^+$ ,  $Se^+$ ,  $As^+$ ,  $B^+$  с энергией  $E=50$  кэВ в диапазоне доз  $10^{12} - 10^{15}$  см<sup>-2</sup> и спектры РСКР тех же образцов в области фундаментального колебания кремния ( $\nu = 520.5$  см<sup>-1</sup>). Установлено, что, независимо от типа имплантируемых ионов, процесс трансформации спектра КР при последовательном увеличении дозы имплантации осуществляется в три этапа, которым соответствуют три типа структуры приповерхностного слоя, различающиеся степенью нарушения дальнего порядка в кристалле. Причиной изменения спектра КР является локализация фононов вследствие сокращения корреляционной длины с ростом дозы. Тип иона влияет лишь на дозовые границы этапов. В частности, в спектре КР кремния, имплантированного ионами фосфора (рис. 1) наблюдаются следующие закономерности:



**Рис. 1.** Спектры КР Si, имплантированного ионами P<sup>+</sup> (E=50 кэВ). Дозы имплантации (см<sup>-2</sup>): 1 - 0, 2 - 3·10<sup>12</sup>, 3 - 6·10<sup>12</sup>, 4 - 6·10<sup>12</sup>, 5 - 1·10<sup>13</sup>, 6 - 3·10<sup>13</sup>, 7 - 6·10<sup>13</sup>, 8 - 3·10<sup>14</sup>, 9 - 6·10<sup>14</sup> (слева) и разностные спектры в области фундаментального колебания (справа) эталонного и имплантированных образцов.

1) при дозах 3·10<sup>12</sup> - 3·10<sup>13</sup> присутствует максимум фундаментального колебания и полосы второго порядка, ответственные за двухфононные процессы. При увеличении дозы имплантации происходит ослабление максимумов КР первого и второго порядка. Это свидетельствует о сокращении корреляционной длины в кристалле, хотя ее величина остается большой по сравнению с длиной волны света. Такой вид спектра соответствует накоплению точечных дефектов в решетке кремния при сохранении монокристалличности.

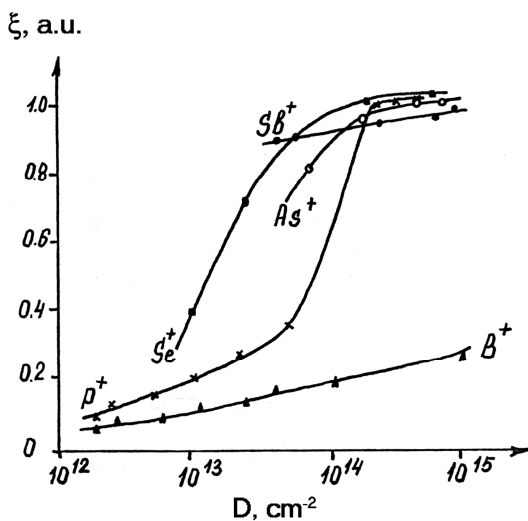
2) при дозах 3·10<sup>13</sup> - 3·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> появляются широкие полосы с максимумами 160, 300 и 470 см, соответствующие максимумам плотности фононных состояний и свидетельствующие о переходе в аморфную фазу. Наблюдающаяся на их фоне уширенная и сдвинутая в область низких частот линия фундаментального колебания свидетельствует о наличии нанокристаллов в аморфной матрице. Такому типу спектров соответствует величина корреляционной длины в диапазоне 3 - 30 нм.

3) Дозы 3·10<sup>14</sup> - 6·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> и более. В спектре наблюдаются только полосы, соответствующие аморфной фазе. Это свидетельствует о полной аморфизации приповерхностного слоя. Характерная для такой структуры корреляционная длина сравнима с параметрами кристаллической решетки.

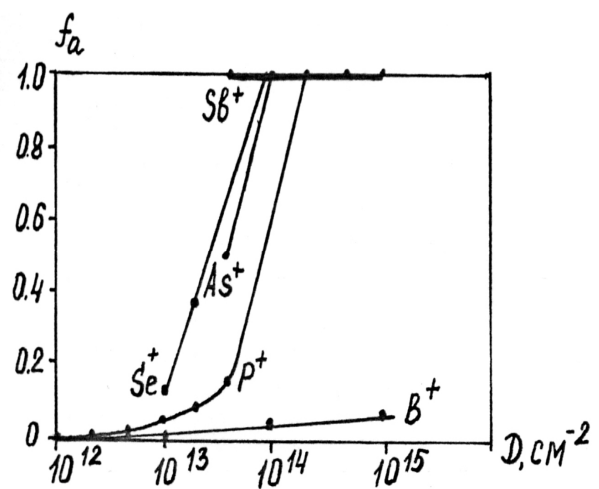
В § 3.2 для количественной оценки степени аморфизации имплантированного слоя мы ввели параметр  $\xi = 1 - \frac{I_{imp}}{I_0}$  (где  $I_{imp}$  и  $I_0$  – интегральные интенсивности имплантированного и эталонного образца, соответственно) и измерили методом РСКР его значение для нескольких

серий образцов кремния, имплантированного ионами фосфора, сурьмы, бора, мышьяка, селена с энергией  $E=50$  кэВ в диапазоне доз  $10^{12} - 10^{15}$  см $^{-2}$ .

В зависимости  $\xi$  от дозы имплантации для различных ионов наблюдаются три характерных участка (рис. 2): I - медленное возрастание  $\xi$  вблизи 0; II - резкое возрастание  $\xi$ ; III - "насыщение" вблизи 1. Каждый из участков соответствует определенному типу структуры имплантированного слоя: I - монокристалл с дефектами; II - аморфная матрица с нанокристаллами, количество и размер которых уменьшаются с ростом дозы имплантации; III - полностью аморфный слой. Используя модель, описывающую связь параметра  $\xi$  с объемной долей аморфной фазы  $f_a$ , мы определили степень и пороговые дозы аморфизации имплантированного слоя для ионов различного типа (рис. 3).



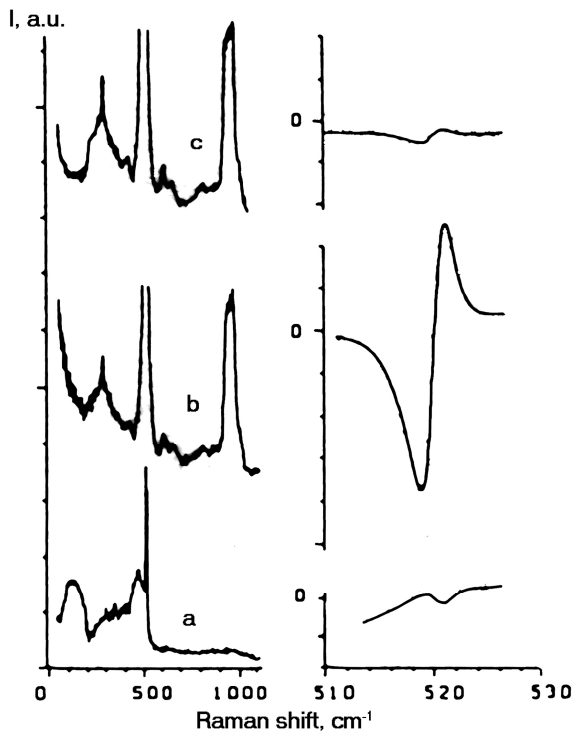
**Рис. 2.** Зависимость параметра  $\xi = 1 - I_{imp}/I_0$  от дозы имплантации для различных ионов.



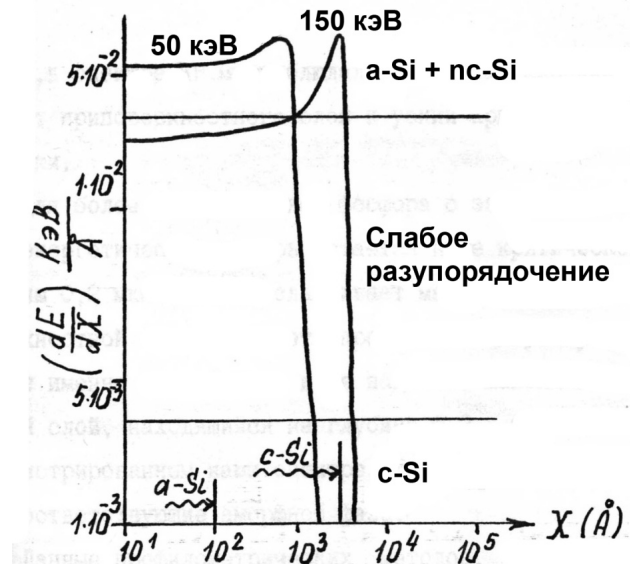
**Рис. 3.** Зависимость объемной доли аморфной фазы  $f_a$  кремния, от дозы имплантации для различных ионов.

В § 3.4 рассмотрены особенности КР, обусловленные изменением энергии имплантированных ионов, и установлена их корреляция с соответствующими изменениями профиля структуры имплантированного слоя. Для повышения чувствительности к малым изменениям в спектре использовалась методика РСКР. Анализ спектров КР кристаллов кремния, имплантированных ионами  $P^+$ ,  $As^+$ ,  $Se^+$ ,  $Si^+$ , показал, что вид спектра зависит как от величины энергии имплантируемых ионов, так и от конкретного сочетания энергии и дозы имплантации. Для примера рассмотрим спектры КР кристаллов кремния, имплантированных

ионами фосфора с дозой  $D = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и энергиями  $E_1 = 50 \text{ кэВ}$  (a) и  $E_2 = 150 \text{ кэВ}$  (b) (рис. 4).



**Рис. 4.** Спектры КР кристаллов кремния, имплантированных ионами фосфора с дозой  $D = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и энергиями  $E_1 = 50 \text{ кэВ}$  (a),  $E_2 = 150 \text{ кэВ}$  (b), а также спектр эталонного монокристалла кремния из той же серии (c) (слева). Разностные спектры для тех же образцов приведены справа.



**Рис. 5.** Плотность энергетических потерь ионов  $P^+$  в кремнии в зависимости от расстояния до поверхности. Волнистые стрелки указывают глубины проникновения света ( $\lambda = 488 \text{ нм}$ ) в аморфном и кристаллическом кремнии.

Для энергии  $E_2 = 150 \text{ кэВ}$  линии, соответствующие аморфному кремнию, не наблюдаются, хотя доза имплантации превышает порог аморфизации. Линия фундаментального колебания фактически не изменяется по интенсивности по сравнению с эталонным образцом. Однако, соответствующий спектр РСКР свидетельствует о сдвиге ее частоты ( $\Delta \nu = 0,16 + 0,08 \text{ см}^{-1}$ ) и уширении ( $\Delta \gamma = 0,3 + 0,1 \text{ см}^{-1}$ ). Такие изменения параметров линии обычно наблюдаются при возникновении в решетке механических напряжений. Полученные результаты можно объяснить, учитывая, что критическая плотность потерь энергии для спонтанного перехода в аморфное состояние не зависит от типа иона и энергии и составляет  $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ кэВ/см}^3$ . Таким образом, аморфный слой может формироваться, начиная с доз имплантации, для которых максимальное значение плотности потерь энергии превышает критическое значение. Если при этом энергия имплантации невелика, то максимум плотности потерь энергии лежит вблизи поверхности, и критическое значение достигается как в максимуме, так и на поверхности. В

этом случае аморфная фаза формируется непосредственно на поверхности и существует только одна (нижняя) граница ее раздела с кристаллической фазой.

При увеличении энергии имплантации максимум энергетических потерь сдвигается вглубь кристалла. На поверхности плотность потерь энергии падает ниже критического значения, и аморфный слой формируется, начиная с глубины, где это значение достигается. Между поверхностью и аморфным слоем образуется деформированный слой, сохраняющий кристаллическую структуру. Таким образом, кроме нижней границы раздела аморфного слоя и субстрата возникает вторая (верхняя) граница раздела аморфной и кристаллической фаз. При дальнейшем увеличении энергии имплантации граница раздела фаз сдвигается вглубь кристалла, толщина приповерхностного кристаллического слоя растет, и его деформация уменьшается. Увеличение дозы имплантируемых ионов приводит к уменьшению толщины приповерхностного кристаллического слоя, и при определенной дозе аморфная фаза может снова выйти на поверхность.

На рис.5 приведена плотность энергетических потерь ионов фосфора в кремнии в зависимости от их глубины проникновения. Там же указываются энергетические границы формирования той или иной структурной фазы, а также глубины проникновения света ( $\lambda = 488$  нм) в аморфный и кристаллический кремний. Видно, что для более медленных ионов с энергией  $E = 50$  кэВ критическое значение потерь энергии достигается уже на поверхности. Следовательно, от самой поверхности слой имеет аморфную структуру, и существует лишь одна граница раздела аморфной и кристаллической фаз. Глубина проникновения света достаточна для зондирования не только аморфного слоя, но и нижележащего кристалла. Действительно, в спектре КР мы наблюдали (рис. 4-а) широкие аморфные полосы от приповерхностного слоя и узкий кристаллический пик от подложки.

Для более быстрых ионов фосфора с энергией  $E = 150$  кэВ уровень энергетических потерь остается ниже критического вплоть до глубины 0.2 мкм, что обуславливает малое разупорядочение в приповерхностной области. Свет, проникая на глубину 0,1 мкм, зондирует именно эту область и не затрагивает максимально разупорядоченный слой, находящийся на глубине 0.2 – 0.3 мкм. Поэтому в спектре (рис. 4-б) отсутствуют полосы, соответствующие аморфной фазе.

В § 3.4 исследован вопрос приводит ли увеличение дозы имплантации свыше пороговой дозы аморфизации к дальнейшим изменениям структуры аморфизованного слоя, и можно ли получить информацию о таких изменениях из спектра КР. Исследования такого рода не проводились для имплантированных образцов. Их проведение осложнено тем, что при больших дозах имплантации наблюдается явление "самоотжига", то есть восстановление кристаллической структуры в аморфном слое под действием тепла, выделяемого в процессе

имплантации. Для предотвращения "самоотжига" должны предприниматься специальные меры: уменьшение плотности ионного тока, термостатирование образца. Причем, чем меньше масса имплантируемого иона, тем более существенную роль играет "самоотжиг". Мы исследовали [8], серию образцов кремния, имплантированных тяжелыми (по сравнению с кремнием) ионами сурьмы ( $M=121$ ) с энергией  $E=50$  кэВ с превышающими порог аморфизации дозами от  $6 \cdot 10^{13}$  до  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Установлено, что рост дозы имплантации приводит к перераспределению интенсивности полос в аморфном спектре: при неизменной интенсивности LA-пика интенсивность TO-пика падает, а TA-пика - возрастает. Причем, соотношение интенсивностей TA-TO пиков однозначно соответствует дозе имплантации. Одновременно с этим происходит уширение TO-пика от  $80$  см<sup>-1</sup> ( $D=6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) до  $120$  см<sup>-1</sup> ( $D=4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>), которое можно объяснить увеличением среднеквадратичного значения угла отклонения тетраэдрических связей  $\Delta\theta_{rms}$  от значения, соответствующего идеальной тетраэдрической координации. Основываясь на полученной Биemanом [Beeman D., Tsu R., Thorpe M.F. Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon. // Phys.Rev.B. 1985. V.32, N.2. P. 874-878.] зависимости между шириной TO-пика и величиной  $\Delta\theta_{rms}$ ,

$$\Gamma_{TO} = \Gamma_0 + \Gamma_\theta = 5 + 16 \cdot \Delta\theta_{rms} \quad (1)$$

мы оценили  $\Delta\theta_{rms}$  в образцах исследованной нами серии, и получили, что при увеличении дозы имплантации от  $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> до  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>  $\Delta\theta_{rms}$  возрастает от 8 до 11 градусов [8]. Таким образом, при превышении предела аморфизации разупорядочение кристаллической решетки кремния продолжает расти с ростом дозы. Однако, параметром, характеризующим степень разупорядочения в этом случае является не корреляционная длина, а величина флуктуации угла тетраэдрических связей.

Аналогичные изменения наблюдались нами в спектрах КР аморфных пленок кремния при их осаждении на пластины Si с ориентацией (100), покрытые окислом SiO<sub>2</sub> разложением моносилана при низком давлении [10] и в процессе кристаллизации аморфных пленок гидрогенизированного кремния *a-Si:H* при отжиге непрерывным аргоновым лазером [12]. Результаты этих исследований приведены в § 3.7.

В § 3.5 КР и измерения отражательной способности с временным разрешением были использованы нами для контроля кинетики процесса восстановления кристалличности в аморфизованном, в результате имплантации ионов P<sup>+</sup> кремнии, при облучении импульсами рубинового лазера с различной плотностью энергии  $W$  [9, 11]. Особое внимание уделялось выявлению структурных изменений до, и сразу после порога кристаллизации.

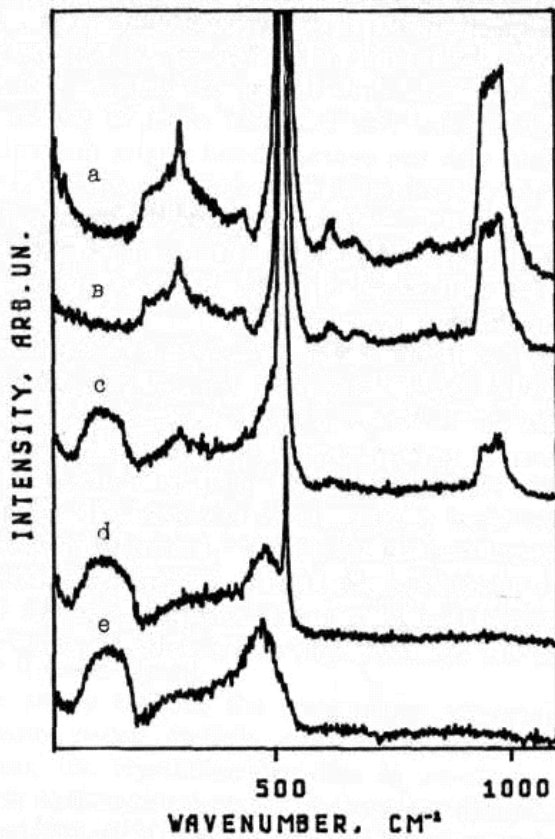
На рис. 6 показаны спектры комбинационного рассеяния кремния до и после имплантации ионами  $P^+$  с постепенным увеличением дозы от  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Ниже дозы  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  спектр КР имплантированного кремния (рис. 6-b) похож на спектр неимплантированного эталонного c-Si (Рис. 6-a) с уменьшенной силой осцилляторов двухфононных мод. (На рисунке однофононный спектр обрезан, чтобы показать особенности изменения двухфононного спектра). При дозе  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (рис. 6-c) появляется широкая полоса около  $160 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая плотности фононных состояний в области акустической ветви (ТА). ТА-полоса в спектре наблюдается одновременно с остаточными линиями двухфононного рассеяния и асимметричной линией  $520.5 \text{ см}^{-1}$ . Асимметрия проявляется в виде “хвоста” в низкочастотной области от максимума. Такой спектр КР соответствует промежуточному этапу структуры между кристаллическим и аморфным состояниями - аморфной матрице с встроенными нанокристаллами.

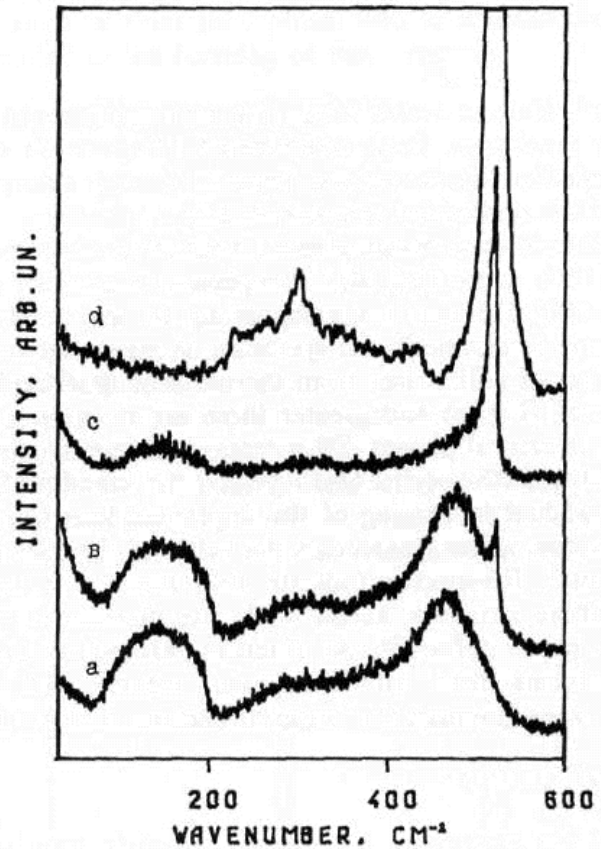
Резкий переход от кристаллической к аморфной фазе наблюдается, когда доза увеличивается до  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (рис. 6-d). Двухфононное рассеяние исчезает. В спектре доминируют широкие линии ( $160, 300, 470 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие максимумам плотности фононных состояний в кремнии (ТА, LA, ТО). Слабая узкая линия с параметрами, равными параметрам c-Si, обусловлена рассеянием от подложки. При дозе  $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (рис. 6-e) и больших, нет никаких спектроскопических свидетельств о наличии каких-либо структурных фаз отличающихся от аморфной. Мы наблюдали аналогичные, но обратные структурных превращения, когда кремний, аморфизованный имплантацией ионов  $P^+$ , подвергался лазерному облучению для восстановления его кристалличности с постепенным увеличением плотности энергии лазерного импульса (рис. 7). Начиная со значения  $W = 0.4 \text{ Дж/см}^2$ , спектры демонстрируют суперпозицию широких линий a-Si и спектральной особенности около  $520 \text{ см}^{-1}$ . Более детальный анализ этой линии показал, что это дублет. Его первая составляющая имеет параметры, соответствующие c-Si, и обусловлена рассеянием от подложки. Вторая линия, уширенная на  $7 \text{ см}^{-1}$  и сдвинутая в низкочастотную область на  $6 \text{ см}^{-1}$  по отношению к c-Si, указывает на наличие нанокристаллической фазы. Размеры нанокристаллов, полученные из КР согласно модели локализации фононов, были около 5 нм. При повышении плотности энергии эта линия сужалась и приближалась по частоте к линии c-Si, что отражало увеличение размеров нанокристаллов. Одновременно с возрастанием интенсивности дублета, амплитуда широких полос a-Si уменьшалась. Это означает, что объемная доля кристаллической фракции в смешанной структуре увеличивается. При  $W = 1.5-2.2 \text{ Дж/см}^2$  a-Si полосы окончательно исчезают и спектр КР соответствует спектру c-Si, что свидетельствует о восстановлении монокристаллической структуры. Таким образом, для процесса рекристаллизации мы выявили пороговое значение плотности энергии лазерного излучения, ниже которого нет видимых



изменений молекулярной структуры. Выше этого уровня, первоначально аморфная структура трансформируется в смешанную аморфно-нанокристаллическую фазу, и, наконец (при большей плотности мощности), в кристаллический кремний.



**Рис. 6.** Спектры КР кремния, до (а) и после имплантации ионам фосфора ( $E = 70$  кэВ) в зависимости от дозы  $D = 1 \cdot 10^{13}$   $\text{см}^{-2}$  (b),  $6 \cdot 10^{13}$   $\text{см}^{-2}$  (c),  $3 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  (d),  $6 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  (e).



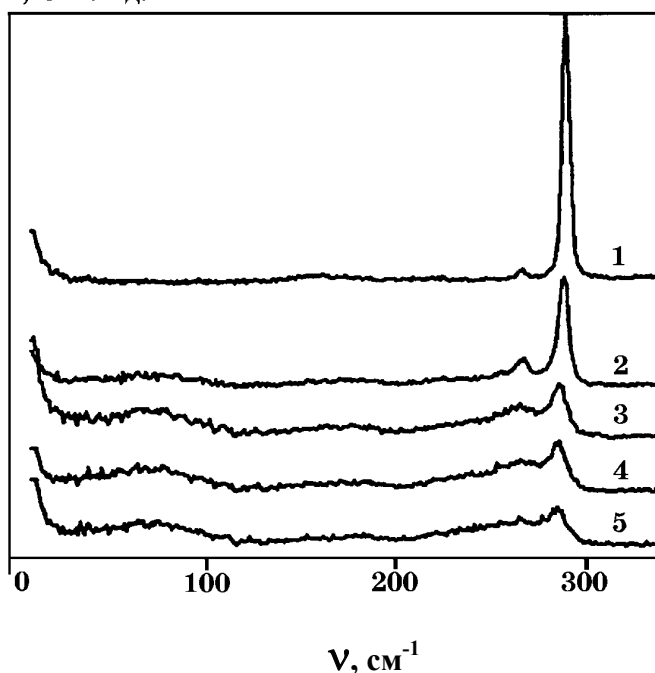
**Рис. 7.** Спектры КР  $\text{Si:P}^+$  ( $D = 2 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ ,  $E = 70$  кэВ) до (а) и после облучения одиночными импульсами рубинового лазера ( $T = 70$  нс) с плотностью энергии  $W = 0.4$  Дж  $\text{см}^{-2}$  (b),  $0.53$  Дж  $\text{см}^{-2}$  (c),  $2.2$  Дж  $\text{см}^{-2}$  (d).

В четвертой главе рассматривается КР и структурное разупорядочение в арсениде галлия при имплантации ионами  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Se}^+$  [13, 14]. Ионы кремния с энергией 140 кэВ имплантировали в полуизолирующий GaAs ( $n < 10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ ) с ориентацией (100) в интервале доз  $10^{13}$  -  $5 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$ .

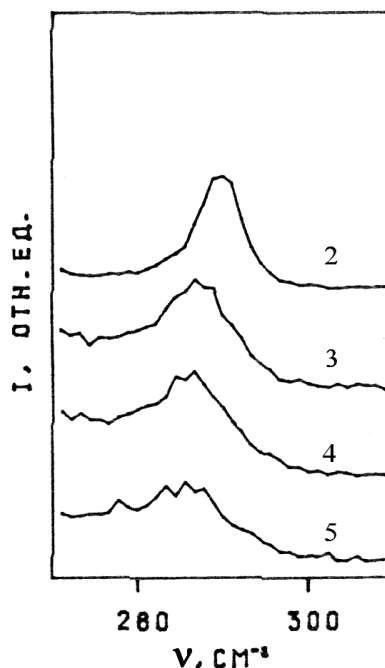
В спектрах КР имплантированных образцов (рис. 8, 9) с увеличением дозы имплантации наблюдалось уменьшение интенсивности LO компоненты, ее сдвиг в сторону низких частот и асимметричное уширение. Кроме того, происходило нарастание интенсивности широких полос в области 70, 180, 250  $\text{см}^{-1}$ , характерных для аморфного GaAs. Наличие в спектрах имплантированных образцов как смещённой и уширенной LO-компоненты, так и линий

аморфного GaAs указывает на то, что приповерхностный слой является аморфной матрицей, содержащей нанокристаллы, средний размер которых зависит от дозы имплантации.

И, Отн. Ед.



**Рис. 8.** Спектры КР GaAs, имплантированного ионами Si<sup>+</sup> с энергией 140 кэВ и дозами: 0 - (1), 10<sup>13</sup> - (2), 5·10<sup>13</sup> - (3), 10<sup>14</sup> - (4), 5·10<sup>14</sup> - (5).



**Рис. 9.** Сдвиг и уширение LO компоненты КР для спектров, показанных слева.

Для количественного анализа экспериментальных результатов, следуя модели Рихтера [Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon spectrum in microcrystalline silicon // Solid St. Com. 1981. V.39. P.625-629.], учтем локализацию фонона, домножив его волновую функцию на весовую функцию  $W(r,L) = \exp(-8\pi^2 r^2/L^2)$ , описывающую спадание амплитуды фонона на границе сферической области диаметром L. При таком выборе функции  $W(r,L)$ , дающем наилучшее согласие теории и эксперимента, интенсивность линии КР первого порядка будет описываться следующим выражением:

$$I(\omega) \sim L^3 \int_0^{\pi/a} \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (2)$$

где:  $\omega(q)$  - дисперсионная кривая фонона,  $\Gamma_0$  - ширина LO компоненты неограниченного монокристалла, а - постоянная кристаллической решётки.

Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по (2) зависимостями от  $L$  частотных сдвигов и уширения LO компоненты позволило получить оценки размера микрокристаллов для различных доз имплантации (таблица 1).

**Таблица 1.** Параметры LO - компоненты КР, размеры нанокристаллов  $L$  и доля кристаллической фракции  $f_C$  арсенида галлия при различных дозах имплантации  $D$ .

$D, 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$\nu_{LO}, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_{LO}, \text{ см}^{-1}$	$I/I_0$	$\Gamma_a/\Gamma_b$	$L, \text{ нм}$	$f_C$
0	291.5	3.0	1	1	$\infty$	1
0.1	290.6	5.3	0.65	1.9	7	0.87
0.5	288.0	10.6	0.39	2.1	5	0.67
1.0	288.1	10.8	0.34	2.2	4.5	0.64
5.0	287.1	11.2	0.28	2.6	4.0	0.58

Для корректного определения интегральной интенсивности  $I$ , положения  $\nu=\omega/2\pi$ , ширины  $\Gamma= \Gamma_a +\Gamma_b$  и параметра асимметрии  $\delta = \Gamma_a/\Gamma_b$ , LO компонента аппроксимировалась лоренцианом с различными значениями левой и правой полуширин  $\Gamma_a$  и  $\Gamma_b$ . Полуширины, а также амплитуда и положение лоренциана являлись подгоночными параметрами. Перед аппроксимацией из спектра, наблюдаемого в геометрии рассеяния  $\chi(yz)\bar{\chi}$ , вычитался спектр аморфного GaAs, полученный в геометрии  $\chi(y'z')\bar{\chi}$ , для которой рассеяние LO фононом запрещено.

Указанный выше механизм не приводит к изменению интегральной интенсивности линий КР. В связи с этим можно считать, что наблюдаемое экспериментально уменьшение интенсивности LO компоненты при возрастании дозы имплантации, обусловлено уменьшением доли кристаллической фракции и увеличением коэффициента поглощения  $\alpha$  имплантированного слоя, вследствие его аморфизации. Эффективная толщина  $l=1/2\alpha$  исследуемого в КР слоя составляет 44 нм для кристаллического, и 11 нм для полностью аморфизованного GaAs, что почти на порядок меньше средней толщины имплантированного слоя (около 200 нм для ионов Si с энергией 140 кэВ). Поэтому, будем считать, что имплантированный слой является однородной двухфазной средой с коэффициентом поглощения света  $\alpha = \alpha_C f_C + \alpha_A f_A$ , где  $\alpha_C, \alpha_A$  - соответственно коэффициенты поглощения кристаллического и аморфного GaAs, а  $f_C, f_A$  - доля кристаллической и аморфной фракции, причем  $f_C+f_A = 1$ . В этом случае отношение интегральных интенсивностей LO компонент имплантированного и неимплантированного образцов определяется следующим

соотношением:

$$\frac{I'}{I_0} = \frac{f_C \alpha_C}{f_C \alpha_C + f_A \alpha_A}.$$

Вычисленные по этой формуле дозовые зависимости  $f_C$  приведены в таблице 1.

Используя модель, описывающую процесс аморфизации при ионной имплантации как результат слияния кластеров радиационных нарушений, нами было установлено, что полученные экспериментальные результаты соответствуют нулевой кратности перекрытия кластеров. Это означает, что при имплантации каждый ион  $\text{Si}^+$  образует аморфную область и  $f_c = \exp(-S\Phi)$ , где  $S = \frac{\pi D^2}{4}$  - площадь поперечного сечения трека. Найденное таким образом среднее значение диаметра трека ионов кремния  $D_{\text{Si}} = 0.8$  нм оказалось в разумном согласии со значениями  $D$  для ионов бериллия  $D_{\text{Be}} = 0.4$  нм и мышьяка  $D_{\text{As}} = 1$  нм, с учетом разности масс и радиусов этих ионов и, соответственно, сечений упругого рассеяния.

**Пятая глава** посвящена исследованию КР на связанных фонон-плазмонных модах в легированном GaAs и тройных соединениях на его основе.

В § 5.1 рассмотрены особенности КР в имплантированных образцах GaAs после термического отжига [15-17]. Отжиг проводился под защитным покрытием нитрида кремния в атмосфере водорода при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Как видно из рисунка 10, для образца с максимальной дозой имплантации в спектре обнаруживается слабый LO максимум, интенсивность которого сравнима с интенсивностью запрещенной TO компоненты, а также широкие полосы в области частот  $280$  и  $510\text{ см}^{-1}$ , обозначаемые в дальнейшем  $L_-$  и  $L_+$ . Следует отметить, что частота и ширина LO компоненты в пределах ошибок эксперимента соответствует параметрам линии КР монокристалла до имплантации. Это свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя после проведения термического отжига.

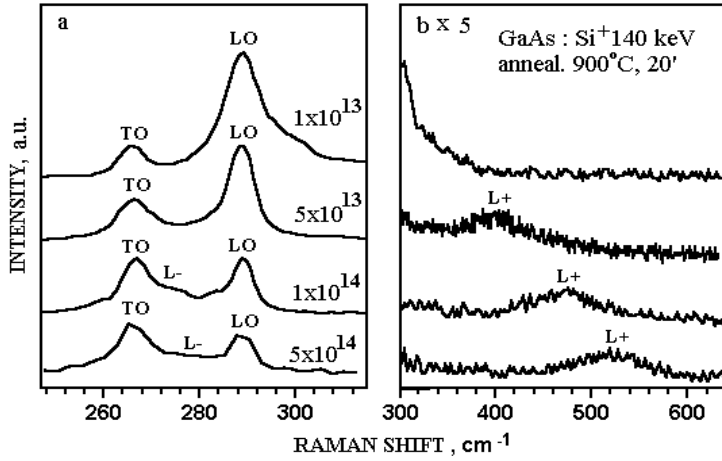
При уменьшении дозы имплантации частота моды  $L_+$  перемещается в область LO компоненты, интенсивность которой возрастает. Изменения в спектре образцов после отжига могут быть объяснены восстановлением кристаллической структуры GaAs и электрической активацией внедренной примеси. Взаимодействие флуктуаций зарядовой плотности образовавшихся свободных носителей с макроскопическим электрическим полем LO колебаний кристаллической решетки приводит к образованию связанных плазмон-фононных мод  $L_-$  и  $L_+$ , частоты которых зависят от концентрации свободных носителей  $n$ .

LO максимумы на рис.10 обусловлены КР из области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной свободными носителями. Интенсивность LO компоненты определяется толщиной

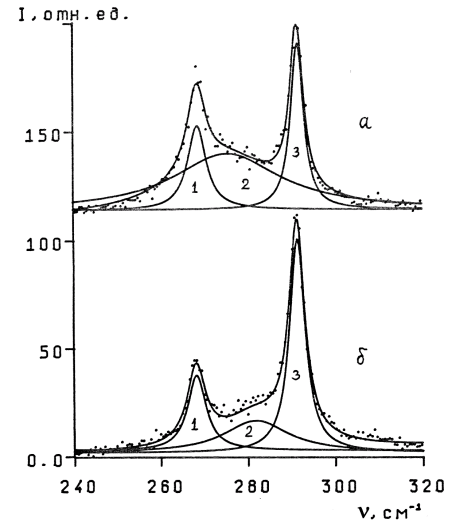
ОПЗ  $d$ , которая зависит от  $n$ : 
$$d^2 = \frac{\varepsilon_0 \Phi_b}{2\pi e^2 n}$$
 где  $\Phi_b$  - высота потенциального барьера на

поверхности,  $\varepsilon_0$  - статическая диэлектрическая проницаемость,  $e$  - заряд электрона.

Увеличение частоты моды L+ и уменьшение интенсивности LO - компоненты (рис. 10) свидетельствуют об увеличении концентрации электронов в приповерхностном слое отожжённых образцов с ростом дозы имплантации.



**Рис. 10.** Спектры КР GaAs, имплантированного ионами Si<sup>+</sup> с энергией 140 кэВ после термического отжига. Дозы имплантации указаны в см<sup>-2</sup>.



**Рис. 11.** Разложение спектра КР показанного слева для дозы  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (а) и  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (б): 1 – ТО фонон, 2 – мода L-, 3 – LO фонон.

Для количественного описания указанных особенностей спектров КР было использовано выражение для сечения рассеяния света связанными плазмон-фононными модами [Абстрейтер Г., Кардона М., Пинчук А. Рассеяние света на возбуждениях свободных носителей в полупроводниках // Рассеяние света в твердых телах. Вып. 4. Под ред. М. Кардоны. М., "Мир", 1979, С. 12-182]:

$$I(q, \omega) \sim \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2} \text{Im} \left\{ -\varepsilon(q, \omega)^{-1} \right\}, \quad (3)$$

где,  $\omega_0^2 = \omega_T^2 (C + 1)$ , C - коэффициент Фауста-Генри,  $\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_\infty + \chi_L(\omega) + \chi(q, \omega)$

где  $\chi_L(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$  есть вклад полярной решетки в диэлектрическую

восприимчивость,  $\varepsilon_\infty$  - высокочастотная диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\chi(q, \omega)$  - вклад электронной плазмы в восприимчивость.

Когда затухание Ландау мало  $\chi(q, \omega)$  выражается классической формулой Друде:

$$\chi(q, \omega) = -\varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2(q)}{\omega^2} \quad (4)$$

где  $\omega_p(q)$  - плазменная частота. Для малых волновых векторов  $q$ , она определяется выражением:

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(0) + \frac{3}{5} q^2 V_F^2 \quad (5)$$

где:  $\omega_p^2(0) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}$ ,  $V_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$  - скорость Ферми,  $k_F$  - волновой вектор Ферми,

связанный с электронной концентрацией  $n$  соотношением  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ ,  $m^*$  - эффективная

масса,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $e$  - заряд электрона.

Оказалось, что соотношение (3) в приближении Друде не даёт удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. В частности, теория не объясняет попадание моды  $L_-$  в область между ТО и LO фононами (рис. 11). Это связано с тем, что применимость рассматриваемой модели определяется соотношением  $\omega > qV_F + \frac{q^2}{2m^*}$ , выполняющимся лишь для моды  $L_+$ . Для моды  $L_-$  это соотношение не имеет места и она должна испытывать дополнительное затухание (затухание Ландау), обусловленное распадом плазмона на одночастичные возбуждения.

Для учёта затухания Ландау и пространственной дисперсии, нами предложен другой подход, в рамках которого получено удовлетворительное согласие с экспериментом [15 - 17]. При этом использовалось выражение Линхарда-Мермина для диэлектрической проницаемости:

$$\chi(q, \omega) = \frac{(1 + i\Gamma / \omega) [\chi^0(q, \omega + i\Gamma)]}{1 + (i\Gamma / \omega) [\chi^0(q, \omega + i\Gamma) / \chi^0(q, 0)]} \quad (6)$$

- восприимчивость Мермина, учитывающая столкновительное время затухания  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$ ,

$$\chi^0(q, \omega) = \frac{e^2}{2\pi^3 q^2 \epsilon_0} \iiint f(k, \Gamma) \frac{E(q) - E(k+q)}{(\hbar\omega)^2 - (E(k+q) - E(q))^2} d^3k \quad (7)$$

- восприимчивость Линхарда.

Учтем непараболичность зоны проводимости, выбирая зависимость энергии электронов  $E(k)$  от волнового числа  $k$  в виде:

$$E(k) = \frac{\hbar k^2}{2m^*} + A_4 k^4 + A_6 k^6 \quad (8)$$

где  $m^*$  - эффективная масса,  $A_4$  и  $A_6$  - константы, определяющие непараболичность зоны проводимости.

Подставляя выражение (8) в (7), и ограничиваясь низкотемпературным приближением  $T \rightarrow 0$ , когда функция Ферми  $f(k,T)=1$ , если  $k < k_F$  и равна нулю в противном случае, для восприимчивости Линхарда получим следующее аналитическое выражение:

$$\chi^0(q, \omega) = \varepsilon_\infty \frac{q_{TF}^2}{16k_F^2 p^2} \left\{ J_1^-(q, \omega) - J_2^-(q, \omega) + J_1^+(q, \omega) - J_2^+(q, \omega) + J_0(q, \omega) \right\} \quad (9)$$

Здесь:

$$J_1^\mp(q, \omega) = \frac{1}{p} \left\{ \left[ \frac{1}{2}(1 - \alpha_\mp^2) L_\mp + \alpha_\mp \right] + \left[ B_{1\mp} + \frac{1}{6} B_{2\mp} + \frac{1}{15} B_{3\mp} \right] \alpha_\mp + \right. \\ \left. + \left[ \frac{1}{2} B_{2\mp} + \frac{1}{9} B_{3\mp} \right] \alpha_\mp^3 + \frac{1}{3} B_{3\mp} \alpha_\mp^5 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[ B_{1\mp} + \frac{1}{2} B_{2\mp} + \frac{1}{3} B_{3\mp} - B_{1\mp} \alpha_\mp^2 - \frac{1}{2} B_{2\mp} \alpha_\mp^4 - \frac{1}{3} B_{3\mp} \alpha_\mp^6 \right] L_\mp \right\};$$

$$J_2^\mp(q, \omega) = \frac{1}{p^2} \left\{ \left( B_{4\mp} + \frac{1}{3} B_{5\mp} + \frac{1}{5} B_{6\mp} \right) + \left( B_{5\mp} + \frac{1}{3} B_{6\mp} \right) \alpha_\mp^2 + B_{6\mp} \alpha_\mp^4 - \right. \\ \left. - \frac{\alpha_\mp}{2} (B_{4\mp} + B_{5\mp} \alpha_\mp^2 + B_{6\mp} \alpha_\mp^4) L_\mp \right\};$$

$$J_0(q, \omega) = -32 \left( \frac{1}{3} D_4 + \frac{8}{3} D_6 p^2 + \frac{3}{5} D_6 \right);$$

где

$$p = \frac{q}{2q_F}; \quad \beta = \frac{\omega}{qV_F}; \quad \alpha_\mp = p \mp \beta; \quad L_\mp = \ln \frac{\alpha_\mp + 1}{\alpha_\mp - 1}; \quad B_{1\mp} = 16\beta p (\mp D_4 - 6p\beta D_6);$$

$$B_{2\mp} = -4(D_4 \pm 12p\beta D_6); \quad B_{3\mp} = -6D_6;$$

$$B_{4\mp} = -16p^2 \beta^2 (D_4 \pm 4p\beta D_6); \quad B_{5\mp} = 8p\beta (\mp D_4 - 6p\beta D_6); \quad B_{6\mp} = \mp 12p\beta D_6;$$

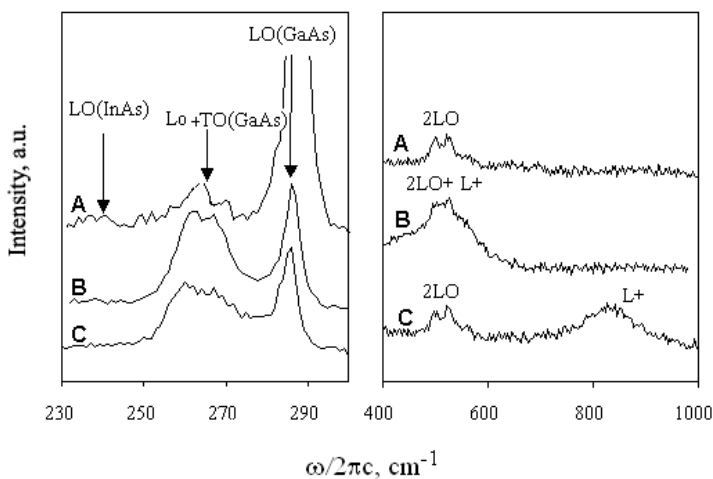
$$D_4 = A_4 \frac{q_F^4}{E_F}; \quad D_6 = \frac{A_6 q_F^6}{E_F};$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 q_F^2}{m^*} - \text{энергия Ферми, } q_{TF} = \sqrt{3} \frac{\omega_p}{V_F} - \text{волновой вектор Томаса-Ферми.}$$

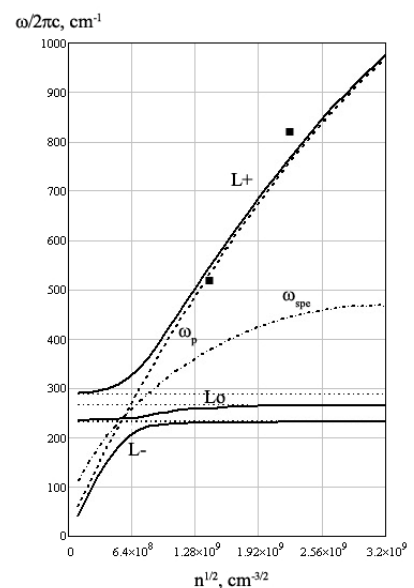
Результаты расчёта показали, что (9), в целом, верно описывают поведение связанных фонон-плазмонных мод, наблюдаемое в эксперименте. Следует отметить, что в этом приближении предсказывается переход частоты моды  $L_-$  через частоту ТО фонона,

наблюдаемый в эксперименте, который невозможно объяснить в рамках теории Друде. То, что выражение записано в аналитическом виде позволяет использовать его для экспресс-анализа электрофизических параметров в качестве функции, аппроксимирующей экспериментальные результаты.

В § 5.3 для изучения особенностей взаимодействия фонон-плазмонных мод в тройных соединениях на основе GaAs были исследованы спектры КР легированных эпитаксиальных пленок  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . На рисунке 12 представлены спектры трех образцов  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  с концентрацией носителей  $n=1\cdot 10^{17}$ ,  $2\cdot 10^{18}$  и  $5\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Верхний спектр для образца с концентрацией  $10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  практически соответствует спектру использовавшейся высокоомной подложки ( $n\sim 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ ) GaAs. Как видно из этого рисунка, в соответствии с правилами отбора для ориентации (100) в спектре обнаруживается резкий максимум КР, соответствующий LO фонону GaAs. Кроме того, проявляется слабый максимум КР, соответствующий запрещенной в данной геометрии TO моде GaAs. В высокочастотной части спектра наблюдается линия, соответствующая рассеянию второго порядка LO-фонона GaAs, обозначенная 2LO.



**Рис. 12.** Спектры КР образцов  $n\text{-In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  ( $\lambda=514.5\text{nm}$ ).  
 А:  $n=10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ , В:  $n=2\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ , С:  $n=5\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ .



**Рис. 13.** Зависимость частот СФПМ от концентрации свободных носителей в  $n\text{-In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  в приближении Друде.

При увеличении концентрации носителей до  $n=2\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  (Рис. 12-В) наблюдается ослабленный LO максимум и дополнительная полоса в области частоты TO колебания GaAs. При этом в области частот  $520\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая, слабая линия, обозначенная на рисунке  $L_+$ . Несмотря на то, что частота моды  $L_+$  при этой концентрации носителей попадает в область спектра второго порядка GaAs, ее присутствие хорошо видно на рис. 12-В. При концентрации носителей  $n = 5\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  эта мода перемещается в область  $820\text{ см}^{-1}$ . Такое



поведение позволяет отнести эту линию к связанной фонон-плазмонной моде  $L_+$ . Слабые LO (GaAs) максимумы (на рис. 12-B,C) обусловлены рассеянием из области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной свободными носителями. Интенсивность LO компоненты определяется толщиной слоя ОПЗ. При концентрации носителей  $n < 10^{17} \text{ см}^{-3}$  толщина обедненной области превышает глубину проникновения света и регистрируется КР на LO фононах, не взаимодействующих со свободными носителями (на рис. 12-A).

Изменения в спектре  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  могут быть объяснены в рамках трехосцилляторной модели СФПМ [18]. Т.к. для  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в диапазоне концентраций свободных носителей  $n \sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в область затухания Ландау попадают низкочастотные СФПМ, имеющие слабую частотную зависимость от  $n$  (рис. 13), для экспресс-анализа концентрации свободных носителей методом КР, целесообразно использовать зависимость от  $n$  моды  $L_+$ . При  $n \sim 10^{18} - 10^{19}$  мода  $L_+$  является плазмоноподобной, поэтому для расчета ее частоты использовалось приближение Друде. При этом учитывалось, что для  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  эффективная масса электронов  $m_0^*$  в  $\Gamma$ -зоне изменяется с составом соединения. Для учета непараболичности зоны проводимости использовалась зависимость  $m^*$  от  $n$  в виде:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0^*} \left( 1 - 2 \frac{\Phi}{E_g} \right) \quad (10)$$

где  $\Phi = (3\pi n)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m_0^*}$ ,  $E_g$  - ширина запрещенной зоны ( $E_g = 0.75 \text{ eV}$ ).

На рис. 13 представлены рассчитанные зависимости частот связанных мод от концентрации носителей в  $n\text{-In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ . Частоты показаны как функции квадратного корня из концентрации носителей. Зависящая от волнового вектора плазменная частота  $\omega_p(q)$  представлена пунктирной линией. Граница области затухания Ландау  $\omega_{SPE}$  отмечена штрих-пунктирной линией. Как видно из рисунка, высокочастотная мода  $L_+$  находится вне области затухания Ландау и для ее описания может быть использовано приближение Друде. При высокой концентрации носителей ( $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), мода  $L_+$  носит плазмоноподобный характер, и ее частота практически совпадает с плазменной частотой.

Следует отметить поведение моды  $L_0$ , которая является отличительной особенностью СФПМ в тройных соединениях. Предсказываемое в приближении Друде поведение моды  $L_0$ , занимающей положение между частотой LO фонона  $\text{InAs}$  и ТО фонона  $\text{GaAs}$  наблюдается в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Однако в тройных соединениях с меньшей шириной запрещенной зоны, таких как

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , эта мода наблюдается в области между TO и LO фононом GaAs, что объясняется попаданием ее частоты в область затухания Ландау.

**В шестой главе** приведены результаты исследований электрофизических параметров GaAs методами спектроскопии КР и ФО.

В § 6.1 методы КР и ФО используются для определения концентрации свободных носителей эпитаксиальных пленок n-GaAs [19]. Определение концентрации свободных носителей  $n$  в n-GaAs методами спектроскопии КР и ФО основано на зависимости от  $n$  частоты КР СФПМ и периода осцилляций Франца-Келдыша (ОФК), наблюдаемых в модуляционных спектрах легированных полупроводников. Образцы для исследований были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. По данным измерений методом Холла, концентрация носителей в образцах № 1 - 5 составляла  $3.2 \cdot 10^{17}$ ,  $6.0 \cdot 10^{17}$ ,  $2.0 \cdot 10^{18}$ ,  $4.3 \cdot 10^{18}$  и  $7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

В спектрах КР наблюдались спектральные особенности, соответствующие поперечным и продольным колебаниям решетки, КР второго порядка и высокочастотной СФПМ  $L^+$ . С уменьшением концентрации носителей (образцы с № 4 по № 1) частота моды  $L^+$  смещалась в низкочастотную область. При этом интенсивность LO компоненты, обусловленной рассеянием из ОПЗ, возрастала.

По частоте моды  $L^+$  в спектрах КР образцов № 3 – 5 с помощью выражений для  $\omega_+$  в приближении Друде мы определили концентрацию носителей. При расчетах учитывалась зависимость эффективной массы от  $n$ , обусловленная непараболичностью зоны проводимости GaAs, существенной при концентрациях  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Данные, полученные методом КР, хорошо совпадают с результатами измерений методом Холла. Относительная погрешность при определении концентрации носителей методом КР зависела от погрешности определения частоты  $\omega_+$  и составляла 5-10%.

Метод КР оказался эффективным для определения концентрации носителей только для значений  $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (в образцах № 3 – 5). При меньших значениях концентрации носителей мода  $L^+$  попадает в область LO колебаний кристаллической решетки, и определение ее частоты оказывается затруднительным.

Мы провели исследование образцов № 1 – 5 методом спектроскопии ФО. В спектрах ФО образцов № 1 – 2 наблюдаются ОФК различных периодов, причем их период увеличивается с ростом концентрации носителей. В спектрах ФО образцов № 3 – 5 наблюдаются ОФК с одним периодом, причем их период уменьшается с ростом концентрации носителей. С целью выяснения источников наблюдаемых ОФК была проведена регистрация спектров ФО при модуляции излучением светодиодов с длинами волн 470, 530, 590 и 650 нм. В

результате было установлено, что осцилляции с большим периодом связаны со встроенным электрическим полем в области приповерхностной ОПЗ, а осцилляции с малым периодом – с электрическим полем на границе раздела легированная пленка – полуизолирующая подложка. Относительная погрешность при определении концентрации носителей методом ФО была не более 10%. Метод ФО оказался эффективным для определения концентрации носителей при  $10^{17} < n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (в образцах № 1 – 2). При концентрации носителей, больше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  толщина приповерхностной ОПЗ составляет несколько десятков нм и вклад в спектр ФО от этой области оказывается несущественным.

Таким образом, методы спектроскопии КР и ФО взаимно дополняют друг друга при определении концентрации носителей в легированных пленках n-GaAs и позволяют бесконтактно проводить измерение  $n$  в диапазоне концентраций  $10^{17} < n < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В § 6.2 приведены результаты исследований процессов компенсации проводимости эпитаксиальных пленок n-GaAs при имплантации ионами  $\text{B}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Ga}^+$  методами КР и ФО. Исследования особенностей спектров КР на различных этапах формирования изолирующих слоев проводились на примере имплантации эпитаксиальных пленок низкоомного n-GaAs ионами  $\text{B}^+$ ,  $\text{As}^+$ , и  $\text{Ga}^+$  [20, 21]. Исходные образцы представляли собой полученные методом газофазной эпитаксии пленки n-GaAs. Подложкой служил высокоомный GaAs с ориентацией (100). Толщина пленок составляла 0.5 мкм. До имплантации пленки характеризовались n-типом проводимости с концентрацией носителей  $n=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , возникающей за счет легирования кремнием в процессе роста пленки. Имплантация проводилась ионами  $\text{B}^+$  с энергией 100 кэВ и дозами в диапазоне  $3.1 \cdot 10^{11} - 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . В спектрах КР исходных пленок наблюдались ослабленная линия LO, КР второго порядка и СФПМ  $\text{L}^+$ . При имплантации ионами  $\text{B}^+$  с дозой  $3.1 \cdot 10^{11}$  частота моды  $\text{L}^+$  уменьшалась. При дозе  $6.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  интенсивность линии LO увеличивалась, а СФПМ  $\text{L}^+$  исчезала, что свидетельствовало о компенсации проводимости пленки и подтверждалось измерениями коэффициента Холла и электропроводности пленок.

При дальнейшем увеличении дозы имплантации в спектре КР наблюдается уменьшение интенсивности LO компоненты, ее сдвиг в сторону низких частот и уширение, что, как было показано ранее, свидетельствует о наличии нанокристаллической фазы. При дозе  $1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в спектре появляется широкий континуум, характерный для аморфного GaAs.

Были также проведены аналогичные исследования для других имплантантов: ионов  $\text{As}^+$  и  $\text{Ga}^+$ . Спектры КР GaAs, имплантированного различными дозами этих ионов показывают, для  $\text{Ga}^+$  и  $\text{As}^+$  процесс дефектообразования и компенсации исходной проводимости начинается при меньших дозах и идет быстрее. При этом линии СФПМ, наблюдаемые в исходных эпитаксиальных пленках исчезают уже при дозе имплантации  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Это объясняется большей (более чем в 6 раз) массой этих ионов по сравнению с ионами  $\text{B}^+$ . Как показали

измерения коэффициента Холла, уже при дозе имплантации ионов  $\text{Ga}^+$  или  $\text{As}^+$   $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  образец характеризуется проводимостью p-типа.

С целью получения более полной информации о процессах, сопровождающих ионную имплантацию и компенсацию проводимости эпитаксиальных пленок GaAs, был использован метод фотоотражения [22]. Регистрация спектров фотоотражения производилась в области края фундаментального поглощения. В спектрах ФО (дозы имплантации 0 -  $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) доминирует пик с положительными значениями  $\Delta R/R$  в области длин волн 850 - 870 нм. С увеличением дозы имплантации в спектрах наблюдается изменение амплитуды и полярности пика, а также его смещение в длинноволновую область.

Обработка экспериментально полученных спектров заключалась в аппроксимации их теоретической зависимостью

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \text{Re} \left[ A \cdot e^{i\phi} \cdot \left( \hbar\omega - E_g + i\Gamma \right)^{-1} \right] \quad (11)$$

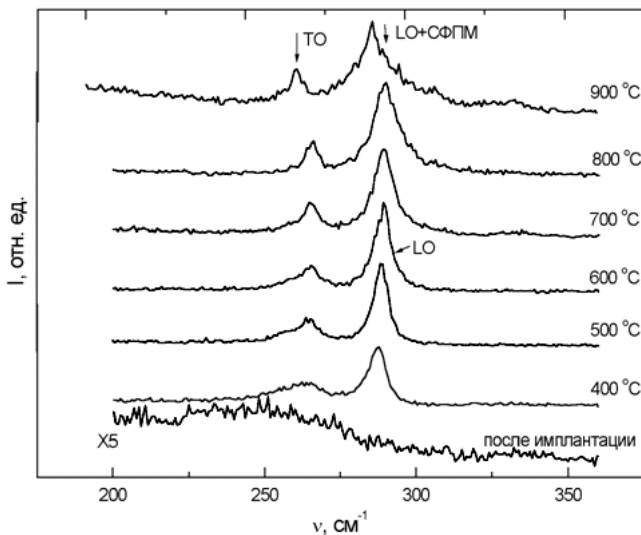
где  $A$ ,  $\phi$  - амплитудный и фазовый параметры,  $\hbar\omega$  - энергия зондирующего излучения,  $E_g$  - положение спектральной особенности,  $\Gamma$  - параметр уширения. В ходе аппроксимации варьировались параметры  $A$ ,  $\phi$ ,  $E_g$  и  $\Gamma$ , а также параметры фона.

Как известно, величина  $\Gamma$  определяется процессами рассеяния на примесях, фононах и различных несовершенствах кристаллической структуры полупроводника, причем  $\Gamma = e/(\mu \cdot m^*)$ . Таким образом, по спектрам ФО можно оценить подвижность носителей как  $\sim 1230 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  для исходного образца и  $920 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  для образца, имплантированного ионами В+ дозой  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Полученные из измерений слоевого сопротивления и эффекта Холла значения подвижности составили 1600 и  $800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  соответственно, что с удовлетворительной точностью совпадает с полученными из спектров ФО.

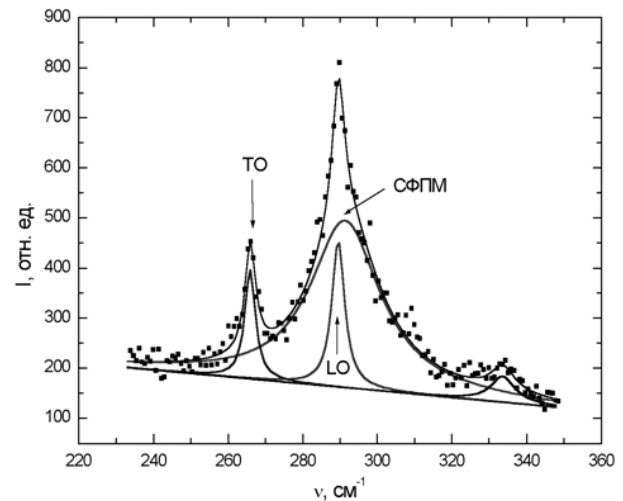
Проведенные электрофизические измерения показали также, что при имплантации происходит компенсация проводимости GaAs, связанная, по-видимому, с образованием радиационных дефектов, имеющих глубокие уровни в запрещенной зоне GaAs и являющихся ловушками для электронов. Согласно знаку коэффициента Холла, в интервале доз  $1.2 - 2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  имеет место n-p конверсия. Этим же дозам соответствует резкое изменение величины  $E_g$ . Наблюдаемое уменьшение ширины запрещенной зоны GaAs может быть связано как с n-p конверсией, так и с аморфизацией имплантированного слоя. Однако проведенное выше исследование тех же образцов методом КР показало, что вплоть до дозы имплантации  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  аморфизации образца не происходит. Изменение  $E_g$  нельзя объяснить также и эффектом Бурштейна-Мосса, т.к. величина  $E_g$  остается постоянной в пределах точности измерений для всех образцов с n-типом проводимости при дозах имплантации до  $2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Значение  $E_g$  при

этом совпадает с шириной запрещенной зоны для чистого GaAs. Поэтому можно считать, что регистрируемое изменение  $E_g$  обусловлено изменением типа проводимости. Уменьшение  $E_g$  для образцов р-типа объясняется, по-видимому, образованием примесной акцепторной зоны, расположенной над потолком валентной зоны.

В § 6.3 приведены результаты исследования методами КР и ФО процесса активации примеси при быстром термическом отжиге GaAs имплантированного ионами  $Mn^+$  с дозой  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и энергией 200 кэВ [23].



**Рис. 14.** Спектры КР образцов GaAs, имплантированных ионами  $Mn^+$  после быстрого термического отжига.



**Рис. 15.** Разложение спектра КР образца GaAs: $Mn^+$ , отожженного при температуре 900 °C.

В спектре КР неотожженного образца (рис. 14) наблюдается широкая полоса в области  $200\text{-}270 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует плотности фоновых состояний аморфизованного в результате ионной имплантации GaAs. В спектрах комбинационного рассеяния света отожженных образцов эта полоса исчезает, и появляются линии в области  $266$  и  $291 \text{ см}^{-1}$ , связанные с рассеянием на поперечных (ТО) и продольных (ЛО) колебаниях кристаллической решетки GaAs. В спектрах образцов, отожженных при температурах от  $400$  до  $600 \text{ °C}$  уменьшается ширина этих линий и наблюдается рост интенсивности линии ЛО, что связано с восстановлением кристаллической структуры GaAs. При температурах отжига более  $700 \text{ °C}$  в области  $291 \text{ см}^{-1}$  появляется дополнительная широкая линия, обусловленная рассеянием на связанных фонон-плазмонных модах. Наблюдаемая в спектрах КР динамика изменения интенсивности и ширины линии в области ЛО колебаний GaAs связана с тем, что в ходе отжига происходит не только восстановление кристаллической структуры образцов, но и активация примеси. Последнее приводит к появлению рассеяния на связанных фонон-плазмонных модах, частота которых для полупроводника р-типа попадает в область продольных колебаний решетки. На рис. 15 приведено разложение на контуры ТО, ЛО и СФПМ спектра КР образца

отожженного при температуре 900 °С. Наблюдаемая связанная фонон-плазмонная мода является сильнозатухающей и оценка концентрации носителей по ее частоте оказывается затруднительной. Исследование тех же образцов методом ФО подтвердило результаты полученные методом КР и показало, что процесс легирования имеет следующие особенности. Имплантация GaAs ионами Mn<sup>+</sup> с дозой  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> и энергией 200 кэВ приводит к аморфизации приповерхностной области. При температурах отжига 400-600 °С происходит восстановление кристаллической структуры имплантированного GaAs, без существенного изменения электрофизических свойств. При температурах отжига 600 - 700 °С происходит образование кластеров марганца, что сопровождается скачкообразным уменьшением ширины линии фотоотражения. При температурах отжига более 700 °С происходит встраивание марганца в кристаллическую решетку GaAs. Это сопровождается появлением рассеяния на связанных фонон-плазмонных модах, и сдвигом линии фотоотражения в область меньших энергий на 47 мэВ., что соответствует энергии многозарядного акцептора Mn.

В § 6.3 КР и ФО используются для выбора оптимального режима обработки поверхности GaAs с ориентацией (100) в плазменном источнике на основе электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) [24, 25].

Применяемые при изготовлении современных приборов опто- и наноэлектроники подложки GaAs содержат в своей приповерхностной области большое число дислокаций, радиационных центров и иных дефектов, которые отрицательно сказываются на качестве изготавливаемых полупроводниковых структур. Такого рода дефекты приводят к стабилизации уровня Ферми в середине запрещенной зоны, что приводит к уменьшению быстродействия биполярных транзисторов, уменьшению эффективности полупроводниковых лазеров и солнечных батарей. Для уменьшения плотности дефектов в приповерхностной области подложек используют плазменное травление в источниках на основе ЭЦР. Подложки GaAs (100) типа АГП обрабатывали при разных режимах в плазменном источнике на основе ЭЦР. Как показали наблюдаемые в спектрах КР и ФО изменения, все предложенные режимы обработки поверхности в источнике плазмы приводят к уменьшению плотности дефектов в приповерхностной области. Из предложенных режимов подготовки поверхности к выращиванию полупроводниковых структур наиболее оптимальными оказались режимы травления ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 20 эВ при сравнительно высоком давлении (0.1 Па) (образец №2) и травлением в смеси CHF<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> (образец №4).

**Седьмая глава** посвящена исследованию энергетического спектра межзонных переходов в одиночных и двойных полупроводниковых квантовых ямах на основе гетеропары GaAs/AlGaAs [26-32].

В § 7.1 приведены результаты исследования гетероструктур с одиночными квантовыми ямами на основе GaAs/AlGaAs. Образцы выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии и представляли собой квантовые ямы GaAs шириной 6.5, 10, 20, 26, 30 и 35 нм, помещенные между барьерами  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ . Толщины барьеров в разных образцах составляли 30 – 33 нм. В спектрах ФО наблюдались линии в области 1.41 и осцилляции Франца-Келдыша в области 1.70 - 1.77 эВ, связаны с фундаментальными переходами GaAs, и  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  соответственно. Линии в области энергий 1.41 - 1.70 эВ соответствуют низкополевой модели Аспнеса. В связи с тем, что с ростом ширины квантовой ямы  $L_w$  от 6.5 до 35 нм наблюдается увеличение числа спектральных линий в этой области энергий, они связаны с переходами между уровнями размерного квантования электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны.

В случае прямоугольного потенциала энергии уровней в квантовых ямах зоны проводимости и валентной зоны  $E_i$  определялись методом огибающей волновой функции из решения трансцендентного уравнения:

$$\sin\left(L_w \sqrt{\frac{2m_1^* \cdot E_i}{\hbar^2}}\right) - \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{m_1^* \cdot (V - E_i)}{m_2^* E_i}} - \sqrt{\frac{m_2^* \cdot E_i}{m_1^* \cdot (V - E_i)}} \right] \cdot \cos\left(L_w \sqrt{\frac{2m_1^* \cdot E_i}{\hbar^2}}\right) = 0 \quad (12)$$

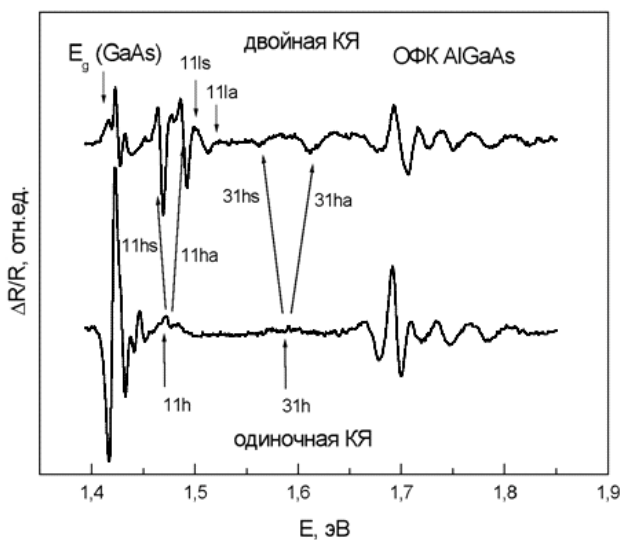
здесь  $m_1^*$  - эффективная масса носителей в яме GaAs,  $m_2^*$  - эффективная масса носителей в барьере  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ . Энергии межзонных оптических переходов в квантовой яме определяются из выражения:  $E = E_{01} + E_i^e + E_k^{jh}$ , где  $E_i^e$  - энергия  $i$ -го уровня в квантовой яме зоны проводимости,  $E_k^{jh}$  - энергия  $k$ -го уровня в валентной зоне,  $j=l, h$  для подзон легких и тяжелых дырок соответственно.

На основании рассмотренной модели произведен расчет энергий межзонных переходов для гетероструктур с одиночными квантовыми ямами. При вычислении энергий межзонных переходов мы считали квантовую яму прямоугольной. В этом случае действуют правила отбора по четности и наиболее вероятными являются переходы с  $n_{l,h} - n_e = 0, 2, \dots$ , где  $n_{l,h}$  - номер энергетического уровня в валентной зоне для тяжелых  $h$  или легких  $l$  дырок,  $n_e$  - номер энергетического уровня в зоне проводимости. В результате проведенных расчетов установлено, что наблюдаемые в спектрах ФО линии соответствуют межзонным переходам в квантовых ямах.

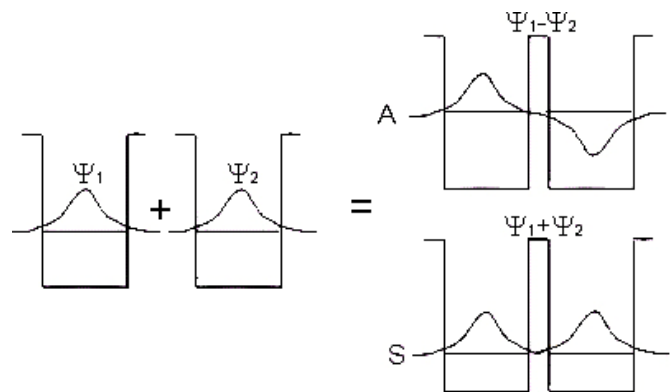
Установлено, что значения параметра уширения линий ФО, обусловленных межзонными переходами в квантовых ямах, уменьшаются с увеличением ширины квантовых ям. Следовательно, основной механизм уширения спектральных линий связан с

пространственной неоднородностью гетерограниц. Проведенные оценки показали, что неоднородность каждой гетерограницы исследуемых образцов не превышает 3 – 4 монослоя.

В § 7.2 рассматриваются пары идентичных квантовых ям GaAs шириной 6.5, 13 и 17.5 нм, разделённых тонкой (толщина от 0.5 до 1.8 нм) широкозонной перегородкой AlAs. Вследствие туннельной прозрачности тонкого барьера в двойных связанных квантовых ямах из дважды вырожденного состояния соответствующих одиночных ям образуются два состояния, описываемые симметричной и антисимметричной волновой функцией (рис. 16, 17). Символами  $n\bar{m}h(a, s)$  и  $nml(a, s)$  обозначены переходы с  $n$  уровня валентной зоны на  $m$  уровень зоны проводимости для тяжелых и легких дырок соответственно;  $a, s$  – соответствуют переходам между антисимметричными или симметричными состояниями. Из анализа спектров ФО установлено, что величина расщепления спектральных линий уменьшается с ростом толщины барьера AlAs и увеличивается с ростом энергии уровня в квантовой яме.



**Рис. 16.** Спектры ФО структур GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As с одиночной и двойными квантовыми ямами. Ширины ям 6.5 нм и 2х6.5 нм.



**Рис. 17.** Образование антисимметричных (A) и симметричных (S) состояний в квантовых ямах, разделенных туннельно прозрачным барьером.

В § 7.3 методом спектроскопии ФО исследуется влияние модулированного легирования барьеров на энергетический спектр электронов и дырок в квантовых ямах. Исследовались структуры с квантовыми ямами GaAs шириной 6.5, 13, 18, 26 и 35 нм и концентрацией легирующей примеси (кремний) в барьерах n-AlGaAs от  $10^{18}$  до  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Легированная часть барьера отделялась от области квантовой ямы i-AlGaAs спейсером. Толщины спейсера и легированного барьера составляли 16.5 нм.

В спектрах ФО присутствуют линии в области 1.41 и 1.65 - 1.90 эВ, связанные с фундаментальными переходами  $E_{01}$  GaAs, и  $E_{02}$  Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As соответственно. Линии, связанные с



барьерами  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  представляют собой осцилляции Франца-Келдыша. Линии в области энергий 1.38 - 1.65 эВ, представляют собой структуры с двумя экстремумами разных знаков, соответствующие низкополевой модели Аспнеса (11). Эти линии связаны с межзонными переходами в квантовых ямах. С ростом концентрации примеси в барьерах происходит уменьшение интенсивности и увеличение ширины спектральных линий, обусловленных межзонными переходами в квантовой яме. В отличие от спектров ФО нелегированных структур с квантовыми ямами, где интенсивность спектральных линий монотонно уменьшалась с ростом энергии, в спектрах структур с модулированным легированием барьеров интенсивность линий с ростом энергии перехода сначала увеличивается, а потом уменьшается.

Профиль квантовой ямы в гетероструктуре с модулированным легированием барьеров существенно отличается от прямоугольного. Следовательно, для описания спектра межзонных переходов пользоваться системой (12) и соответствующими правилами отбора нельзя. Для объяснения экспериментальных данных самосогласованно решались уравнения Пуассона и Шредингера. В ходе решения определялись профиль квантовой ямы, волновые функции четырех электронных и четырех дырочных состояний в гетероструктуре, интегралы перекрытия волновых функций электронов и дырок. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов показало, что изменение типов межзонных переходов в квантовых ямах связано с изменением интегралов перекрытия волновых функций электронов и дырок.

В **заключении** диссертационной работы сформулированы основные результаты исследований их практическая ценность и выводы.

Основные **результаты** диссертации состоят в следующем:

1. Трансформация спектров КР при имплантации кремния и арсенида галлия ионами  $\text{P}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{B}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Ga}^+$  в широком диапазоне доз ( $10^{11} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и энергий (50 -150 кэВ), обусловлена размерными эффектами, и соответствует различным типам разупорядоченных структур (монокристалл с точечными дефектами, аморфная матрица с нанокристаллами, полностью аморфная фаза).
2. Особенности, наблюдаемые в спектрах КР имплантированных кристаллов кремния, подвергнутых тепловому и лазерному отжигу обусловлены как наличием нанокристаллической фазы при восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя, так и электрон-фононным взаимодействием (интерференционными эффектами типа Фано) вследствие электрической активации примеси.

3. Перераспределение интенсивностей ТО-ТА компонент в спектрах КР аморфного кремния вблизи порога кристаллизации связаны с изменением структуры аморфной фазы вследствие изменения среднего значения разброса углов тетраэдрических связей в диапазоне  $10.5 - 8.5^\circ$ . Указанные особенности носят общий характер и наблюдаются в а-Si при имплантации с дозами, превышающими порог аморфизации, при импульсном и непрерывном лазерном отжиге, а также в пленках а-Si при химическом осаждении паров (CVD).
4. Обнаруженные особенности КР в ионно-имплантированных кристаллах GaAs, подвергнутых термическому отжигу, обусловлены восстановлением кристаллической структуры имплантированного слоя, и рассеянием на связанных фонон-плазмонных модах вследствие электрической активации примеси. В случае примеси n-типа, при  $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , частота высокочастотной связанной моды  $L_+$ , существенно зависит от концентрации свободных носителей, в то время, как низкочастотная мода  $L_-$  попадает в “запрещенную” область частот между ТО и ЛО колебаниями вследствие затухания Ландау. В случае примеси p-типа, связанные колебания передемпфированы и имеют слабую концентрационную зависимость.
5. Рассеяние на связанных фонон-плазмонных модах в n-GaAs может быть описано с помощью продольной диэлектрической функции Линхарда-Мермина, полученной в аналитическом виде в низкотемпературном приближении, учитывающей затухание Ландау и непараболичность зоны проводимости.
6. Наблюдаемые особенности КР на связанных фонон-плазмонных модах в тройных соединениях n- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  могут быть объяснены в рамках трехосцилляторной модели СФПМ. Характерным для связанных мод в тройных соединениях является наличие промежуточной ветви  $L_0$  (между  $L_+$  и  $L_-$ ), которая не наблюдается в двойных соединениях. Показано, что в n- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в диапазоне концентраций свободных носителей  $n \sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  низкочастотные СФПМ попадают в область затухания Ландау, в то время как мода  $L_+$  является плазмоподобной, и для расчета ее частоты можно использовать приближение Друде с учетом непараболичности зоны проводимости.
7. Показано, что полученные из спектров фотоотражения энергии межзонных переходов нелегированных гетероструктур с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs, соответствуют рассчитанным в рамках модели огибающей волновой функции для прямоугольного потенциала с учетом правил отбора по четности.
8. Установлено, что в модулировано-легированных квантовых ямах GaAs/AlGaAs при концентрации легирующей примеси в барьерах, более  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , происходит изменение

типов межзонных переходов, связанное с изменением интегралов перекрытия волновых функций электронов и дырок.

9. Обнаруженное в спектрах фотоотражения двойных квантовых ям расщепление спектральных линий связано с снятием вырождения уровней одиночных квантовых ям при их взаимодействии через туннельно-прозрачный (толщиной 0.5-1.8 нм) барьер AlAs. Величина расщепления увеличивается с уменьшением толщины барьера AlAs и увеличением энергии уровня в квантовой яме.
10. На основе полученных результатов и предложенной теории разработаны методики, для бесконтактного неразрушающего контроля оптических (ширина запрещенной зоны, энергии межзонных переходов), электрофизических (концентрация и подвижность свободных носителей, величина и пространственное распределение встроенных электрических полей,) и структурных (степень аморфизации, величина механической деформации, радиус трека) параметров полупроводниковых наноструктур на основе кремния и арсенида галлия.

В результате проведенных исследований в диссертационной работе получили дальнейшее развитие представления о характере изменений спектров КР, обусловленных локализацией колебательных состояний при разупорядочении кристаллической решетки кремния и арсенида галлия в результате ионной имплантации и процессах рекристаллизации при тепловом и лазерном отжиге.

Развиты представления о механизмах неупругого рассеяния света на связанных фонон-плазмонных модах в GaAs и тройных соединениях на его основе в случаях существенного влияния затухания Ландау и непараболичности зоны проводимости.

Развиты представления об особенностях фотоотражения в двойных квантовых ямах GaAs/AlGaAs обусловленных взаимодействием квантовых ям через туннельно-прозрачный барьер AlAs.

Таким образом, в диссертации установлены закономерности трансформации спектров КР и ФО при имплантации и легировании полупроводниковых структур на основе кремния и арсенида галлия и получен ряд новых научных результатов по оптике квантово-размерных структур.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. *Авакянц Л.П., Китов И.А., Червяков А.В.* Автоматизированная установка для разностной спектроскопии комбинационного рассеяния. // ПТЭ. –1988. –№ 2. –С. 145–149.
2. *Авакянц Л.П., Бегиев А.Р., Горелик В.С., Образцова Е.Д.* Разностная спектроскопия КР в приповерхностной области имплантированных кристаллов кремния. // Препринт ФИАН. –1989. –№55. –С. 1–25.
3. *Авакянц Л.П., Образцова Е.Д.* Исследование механических напряжений в пористом кремнии методом разностной спектроскопии комбинационного рассеяния света. // ЖПС. –1988. –Т.49. –№ 4. –С. 612–615.
4. *Avakyan L.P., Obratsova E.D., Demidovich G.B.* Raman investigation of porous silicon surface during cw-laser irradiating. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. -1993. – V. 64/65. –P. 857–864.
5. *Авакянц Л.П., Киселев Д.Ф., Фирсова М.М.* Разностная спектроскопия КРС в кварце, облученном в гамма-нейтронных полях. // ФТТ. -1987. -Т. 29. -Вып. 8. -С. 2468–2470.
6. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Червяков А.В.* Автоматизированная установка для регистрации спектров фотоотражения полупроводниковых структур с использованием двойного монохроматора. // ЖТФ. -2005. -Т. 75. -Вып. 10. -С. 66–68.
7. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Образцова Е.Д., Хашимов Р.Н.* Спектры комбинационного рассеяния приповерхностных слоев кремния, имплантированного селеном. // Краткие сообщения по физике ФИАН.-1988. -№ 8. -С. 7-10.
8. *Avakyan L.P., Gorelik V.S., Obratsova E.D.* Raman study of different phases in ion-implanted silicon. // J. of Molecular Structure. –1990. –V. 219. –P. 141–145.
9. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Образцова Е.Д.* Комбинационное рассеяние света в различных фазах имплантированного кремния, подвергнутого лазерному отжигу. // ФТТ. -1990. -Т. 32. -№ 5. -С. 1507–1510.
10. *Avakyan L.P., Gerasimov L.L., Gorelik V.S., Manja N.M., Obratsova E.D., Plotnikov Yu.I.* Raman scattering in amorphous silicon films // J. of Molecular Structure. –1992. –V. 267. –P. 177–184.
11. *Avakyan L.P., Ivlev G.D., Obratsova E.D.* Raman study of laser-induced structure modifications of ion-amorphized silicon. // Laser Interaction with Atoms, Solids, and Plasmas. Plenum Press, New York. -1994. –P. 239–248.
12. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Курова И.А., Червяков А.В.* Упорядочение структуры гидрогенизированных пленок кремния под влиянием непрерывного лазерного облучения. // ФТТ. –1997. –Т. 39. -№ 12. -С. 2152-2155.

13. *Авакянц Л.П., Ефимов А.Д., Кравченко В.В., Прокопышин О.А., Ушаков Б.В.* Аморфизация GaAs при имплантации ионами Si<sup>+</sup> и Se<sup>+</sup>. // Физика и химия обработки полупроводников. -1991. -№ 2. -С. 43-47.
14. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Китов И.А., Червяков А.В.* Комбинационное рассеяние света в арсениде галлия, ионно-легированном кремнием. // ФТТ. -1993. –Т. 35, -№ 5. -С. 1354-1362.
15. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Поляков П.А.* Комбинационное рассеяние света на связанных фонон – плазмонных модах в ионно-легированном арсениде галлия. // Краткие сообщения по физике ФИАН. -1999. -Вып. 3. -С. 24–31.
16. *Avakyan L.P., Polyakov P.A., Gorelik V.S.* Characterization of electrical and structural properties of ion-implanted GaAs by Raman scattering. // Proc. SPIE. -2000. -V. 4070. -P. 438-443.
17. *Avakyan L.P., Polyakov, P. A.; Gorelik, V. S.* Raman scattering from phonon-plasmon modes in gallium arsenide implanted by silicon ions // Proc. SPIE. -2000. -V. 4069. -P. 11-16.
18. *Авакянц Л.П., Колмакова Т.П.* Диагностика концентрации свободных носителей эпитаксиальных пленок n-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As методом комбинационного рассеяния света // Журнал Радиоэлектроники. Твердотельная Электроника [Электронный журнал]. -2010. -№ 2. -С. 1-14. -ISSN 1684-1719.
19. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Волчков Н.А., Казаков И.П., Червяков А.В.* Определение концентрации носителей в легированных слоях n-GaAs методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотоотражения. // Оптика и спектроскопия. -2007. –Т. 102. -№ 5. -С. 789-793.
20. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Ефимов А.Д., Темпер Э.М., Щербина С.М.* Комбинационное рассеяние света на фонон – плазмонных модах в легированных эпитаксиальных пленках арсенида галлия. // Краткие сообщения по физике ФИАН. -1990. -Вып. 1. -С. 11-15.
21. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Темпер Э.М., Щербина С.М.* Комбинационное рассеяние света в приповерхностном слое n-GaAs при имплантации ионов бора. // ФТТ. -1999. –Т. 41 -№ 9. -С. 1495–1498.
22. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Коришунов А.Б., Темпер Э.М.* Исследование компенсации проводимости n-GaAs при имплантации ионами В<sup>+</sup> методом фотоотражения. // Краткие сообщения по физике ФИАН. -1999. -Вып. 2. -С. 17-21.
23. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Вихрова О.В., Данилов Ю.А., Червяков А.В.* Исследование процесса активации ионно-имплантированного марганца в GaAs методами комбинационного рассеяния и фотоотражения. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2006. -№7. -С. 91–94.

24. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Григорьев А.Т., Червяков А.В.* Комбинационное рассеяние света как метод неразрушающего контроля поверхности GaAs (100) обработанной плазменным травлением. // Известия РАН, Серия физическая. -2004. –Т. 68. -№ 3. -С. 451-453.
25. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Григорьев А.Т., Червяков А.В.* Исследование методом фотоотражения полуизолирующих подложек GaAs, обработанных плазменным травлением. // Известия РАН. Серия физическая. -2008. –Т. 72. -С. 995-998.
26. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Казаков И.П., Червяков А.В.* Размерное квантование в гетероструктурах GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As по данным спектроскопии фотоотражения. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. -2002. -№ 4. -С. 48-50.
27. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Колмакова Т.П., Червяков А.В.* Исследование встроенного электрического поля в напряженных сверхрешетках GaAs/GaAsP методом спектроскопии фотоотражения. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. -2004. –№ 1. -С. 45-47.
28. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Галиев Г.Б., Каминский В.Э., Кульбачинский В.А., Мокеров В.Г., Червяков А.В.* Исследование эффектов размерного квантования в связанных квантовых ямах Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs/ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As методом спектроскопии фотоотражения. // Оптика и спектроскопия. -2002. –Т. 93. -Вып. 6. -С. 929-934.
29. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Галиев Г.Б., Каминский В.Э., Кульбачинский В.А., Мокеров В.Г., Червяков А.В.* Исследование электронных переходов в связанных квантовых ямах со встроенным электрическим полем методом спектроскопии фототражения. // ФТП. -2003. – Т. 37. -Вып. 1. -С. 77-82.
30. *Avakyan L.P., Bokov P.Yu., Chervyakov A.V., Galiev G.B., Klimov E.A., Vasil'evskii I.S., Kul'bachniskii V.A.* Interband optical transitions in GaAs modulation-doped quantum wells: photoreflectance experiment and self-consistent calculations. // Semicond. Scie. Technol. -2006. -V. 20. -P. 462 – 466.
31. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Колмакова Т.П., Червяков А.В.* Исследование разрыва зон на гетеропереходе напряженных короткопериодных сверхрешеток GaAs/GaAsP методом спектроскопии фотоотражения. // ФТП, –2004. –Т. 38. -Вып. 12. -С.1429-1434.
32. *Авакянц Л.П., Боков П.Ю., Бугаков И.В., Колмакова Т.П., Червяков А.В.* Исследование δ-легированных n-i-p-i-n структур GaAs методом спектроскопии фотоотражения. // Журнал Радиоэлектроники. Твердотельная Электроника [Электронный журнал]. -2010. -№ 1. -С. 1-10. -ISSN 1684-1719.

Подписано к печати 12.05.10  
Тираж 150 Заказ 75

Отпечатано в отделе оперативной печати  
физического факультета МГУ