

## Ионная имплантация пористого фосфида галлия

© В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник, Т.В. Заварицкая, Н.Н. Лойко,  
В.А. Караванский\*, Е.А. Константинова†, В.Ю. Тимошенко†

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

\*Институт общей физики Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

†Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Получена 30 декабря 1997 г. Принята к печати 22 января 1998 г.)

Исследовано влияние радиационного воздействия ионов Ag и термоотжига на свойства пористого фосфида галлия (*por*-GaP), полученного электрохимическими методами. На основе данных комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции показано, что в отличие от пористого кремния *por*-GaP не обладает повышенной радиационной стойкостью, а термоотжиг дефектов в аморфизированных ионной имплантацией слоях затруднен вследствие отсутствия хорошей кристаллической основы для процессов твердотельной эпитаксиальной рекристаллизации. Данные по радиационному дефектообразованию и зондированию материала редкоземельным "люминесцентным зондом" соответствуют представлениям о мезопористой структуре материала.

### Введение

Неубывающий интерес к пористым полупроводникам связан с привлекательностью относительно простых электрохимических методов для получения наноразмерных объектов, а также перспективами создания комбинированных оптомикроэлектронных устройств. Достигнутый в последние годы впечатляющий прогресс в изучении свойств пористого кремния (см. обзоры [1,2]) стимулировал аналогичные исследования для полупроводниковых соединений III–V. Выполненные в этой области еще немногочисленные работы большей частью относились к GaP и фактически имели целью опробование технологических режимов приготовления пористых слоев и получение первоначальных данных об их структуре и свойствах [3–8]. Как и для пористого (*por*-) Si, здесь также намечается дискуссия о роли квантово-размерных и поверхностных эффектов в наблюдаемых явлениях.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния ионной имплантации на свойства *por*-GaP, включая вопросы радиационного дефектообразования, термического отжига дефектов и легирования пористых слоев. На основе экспериментальных данных сделаны выводы о структуре *por*-GaP.

### Методика эксперимента

Исходным материалом служил монокристаллический *n*-GaP, выращенный методом Чохральского. Исследовались два типа пористых слоев, полученных: 1) анодированием пластин (100) *n*-GaP:Te ( $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в водном растворе NH<sub>4</sub>F (0.2 моль/л,  $pH = 3.2$ ), плотность тока при анодировании  $j = 120\text{--}20 \text{ мА/см}^2$ , длительность анодирования  $\tau = 10\text{--}20$  мин, и 2) анодированием пластин (111) *n*-GaP:S ( $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в электролите

NH<sub>4</sub>F (49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1,  $j = 80 \text{ мА/см}^2$ ,  $\tau = 7$  мин. Отметим, что, помимо стандартного электролита на основе HF [3,4], был использован раствор фтористого аммония NH<sub>4</sub>F с контролируемой степенью кислотности  $pH$ . Подобный электролит позволяет получать пористые слои фосфида галлия с высокой оптической однородностью поверхности [8]. Толщины пористых слоев составляли (1) 25–30 мкм и (2) 10–15 мкм, пористость порядка 60%.

Ионное облучение образцов, содержащих пористые и контрольные монокристаллические участки, проводилось на ионном ускорителе "High Voltage Engineering Europa" при комнатной температуре. Для изучения радиационного дефектообразования в пористых слоях использовались ионы Ag с энергиями 700 кэВ и дозами  $5 \cdot 10^{14}\text{--}5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а для исследования особенностей ионного легирования — ионы Yb (350–680 кэВ,  $2 \cdot 10^{13}\text{--}1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). В последнем случае предполагалось также изучение структуры и примесно-дефектного состава пористых слоев с помощью редкоземельного "люминесцентного зонда" (см. далее). Для восстановления кристаллической структуры и активации имплантированной примеси использовался термический отжиг в водороде с дополнительной подсветкой лампой ДКсШ-3000, излучающей в ультрафиолетовой видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Для исследования свойств образцов использовались методы комбинационного рассеяния света (рамановское рассеяние) и фотолюминесценции. Большинство спектров было получено при комнатной температуре на спектрометре U-1000 при нормальном падении возбуждающего излучения аргонового лазера ПЛА-120 на длине волны 488 нм. Примесное излучение Yb регистрировалось на спектрометре ДФС-12 с возбуждением ксеноновой лампой ДКсШ-1000 при  $T = 77 \text{ К}$  в спектральной области 400–600 нм.

## Экспериментальные результаты

Аморфизация и отжиг имплантированных слоев. На рис. 1 представлены рамановские и люминесцентные спектры исходных образцов. В рамановских спектрах кристаллических (*c*-) и *por*-GaP, регистрировавшихся при нормальном падении, наблюдались линии *TO*- ( $365\text{ см}^{-1}$ ) и *LO*- ( $402\text{ см}^{-1}$ ) фононов. Для пористого материала наблюдалась также поверхностная мода  $397\text{ см}^{-1}$  [9]. В спектрах люминесценции представлены красная ( $550\text{ нм}$ ) и "красная" ( $740\text{ нм}$ ) полосы. Ввиду их сильного уширения при  $300\text{ К}$ , точную идентификацию соответствующих излучательных переходов провести затруднительно, однако, несомненна их принадлежность к переходам с участием доноров (S, O) и акцепторов (C, Zn, Si, Cd) [10]. При переходе от кристаллического к пористому материалу наблюдались следующие характерные изменения [3]: увеличение относительной интенсивности рамановских *TO*-фононов, появление поверхностной моды и общее увеличение интенсивностей рамановских линий и люминесценции. Далее на примере этих типичных в своем классе образцов будут рассмотрены вопросы генерации и отжига радиационных дефектов в *por*-GaP. При этом точкой отсчета будут служить данные по ионной имплантации *c*-GaP [11].

Для оценки величины пробегов ионов в *c*- и *por*-GaP проводилось математическое моделирование методом Монте-Карло. Для *por*-GaP в расчетах использовалось значение плотности веществ, пониженной до 40% (в соответствии с указанной пористостью) от величины для *c*-GaP. По результатам этих расчетов имплантированные атомы Ag принимали в *c*-GaP до  $0.9\text{ мкм}$ , а в *por*-GaP до  $2.2\text{ мкм}$ , что очевидно, можно рассматривать как оценку глубины радиационного дефектообразования в данном случае.

При имплантации ионов Ag порог аморфизации GaP составляет  $\sim 2 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ . Ранее [12] нами было обнаружено, что аморфизация *por*-Si наступает при существенно больших (на 1.5–2 порядка) дозах, чем у *c*-Si, что связано с эффективным стоком радиационных дефектов к чрезвычайно развитой внутренней поверхности пористых слоев. Напротив, в данной работе для *por*-GaP, как и для контрольного *c*-GaP, уже при наименьшей из использованных доз  $5 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$  рамановские и люминесцентные спектральные линии не наблюдались, что, очевидно, свидетельствует об аморфизации приповерхностной области исследованного материала. Таким образом, в отличие от *por*-Si исследованный *por*-GaP не обладает повышенной радиационной стойкостью по сравнению с объемными монокристаллами.

Для восстановления кристаллической решетки и отжига радиационных дефектов используются различные виды термоотжига. При этом концентрация термодиффектов, источником которых является сама процедура отжига, должна быть минимальной. Используемая нами методика (отжиг в водороде с дополнительной подсветкой) не требует защитных диэлектрических покрытий

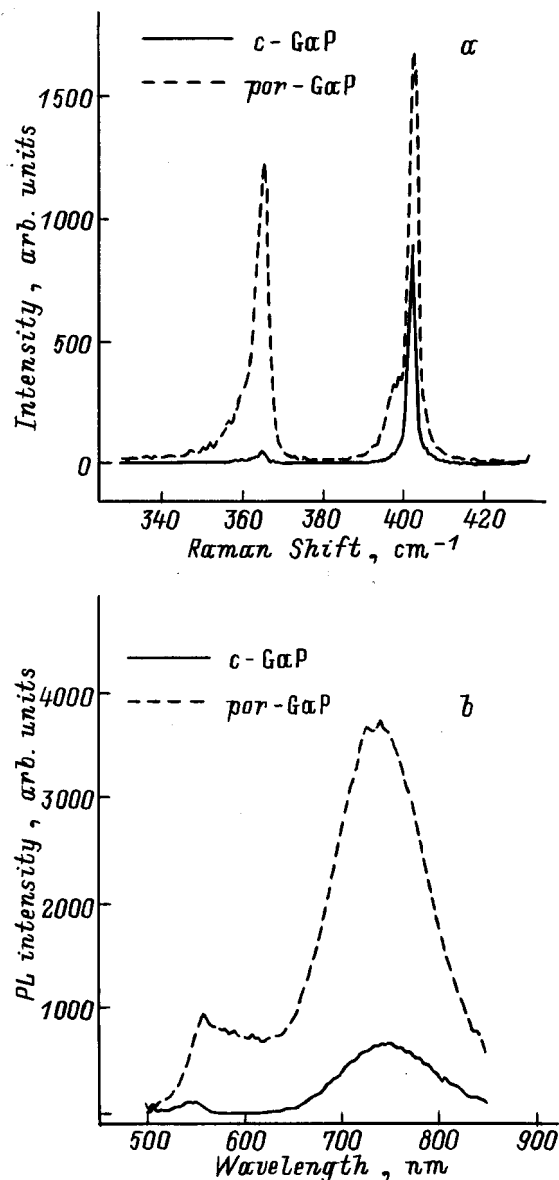
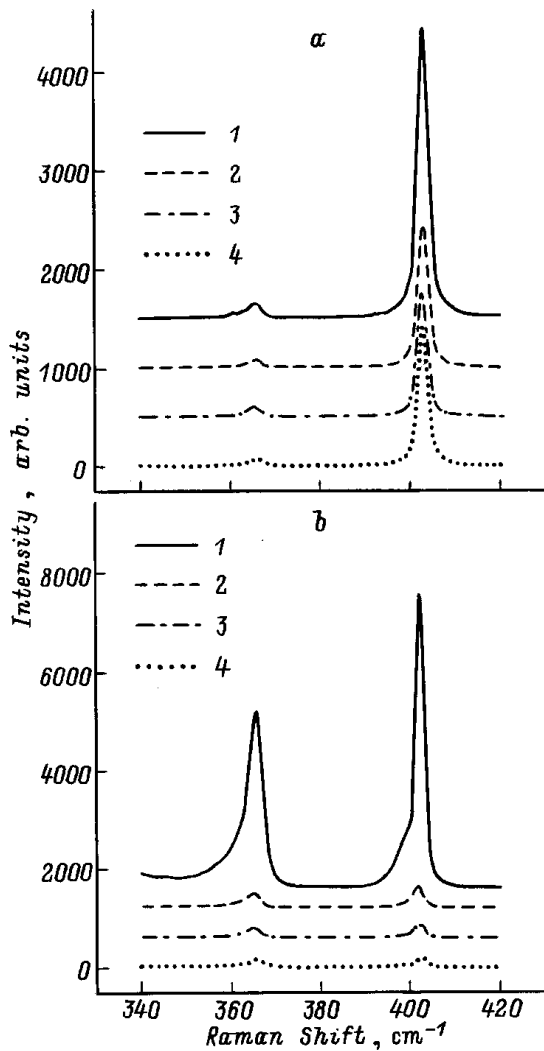


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния света (а) и фотолюминесценции (б) для *c*-GaP (100) и *por*-GaP типа 1.

и с успехом применялась ранее для отжига ионно-имплантированных полупроводников III–V [13,14]. Об ее эффективности в данной работе свидетельствовало то, что при увеличении температуры отжига ( $T_a$ ) до  $720^\circ\text{C}$  интенсивности рамановских линий и краевой полосы люминесценции контрольных (не подвергавшихся ионной имплантации) *c*- и *por*-GaP образцов не только не уменьшались, но даже увеличивались. Последнее имеет место при корректной процедуре термообработки образцов вследствие уменьшения центров безызлучательной рекомбинации в приповерхностных слоях в результате действия поверхностных геттеров.

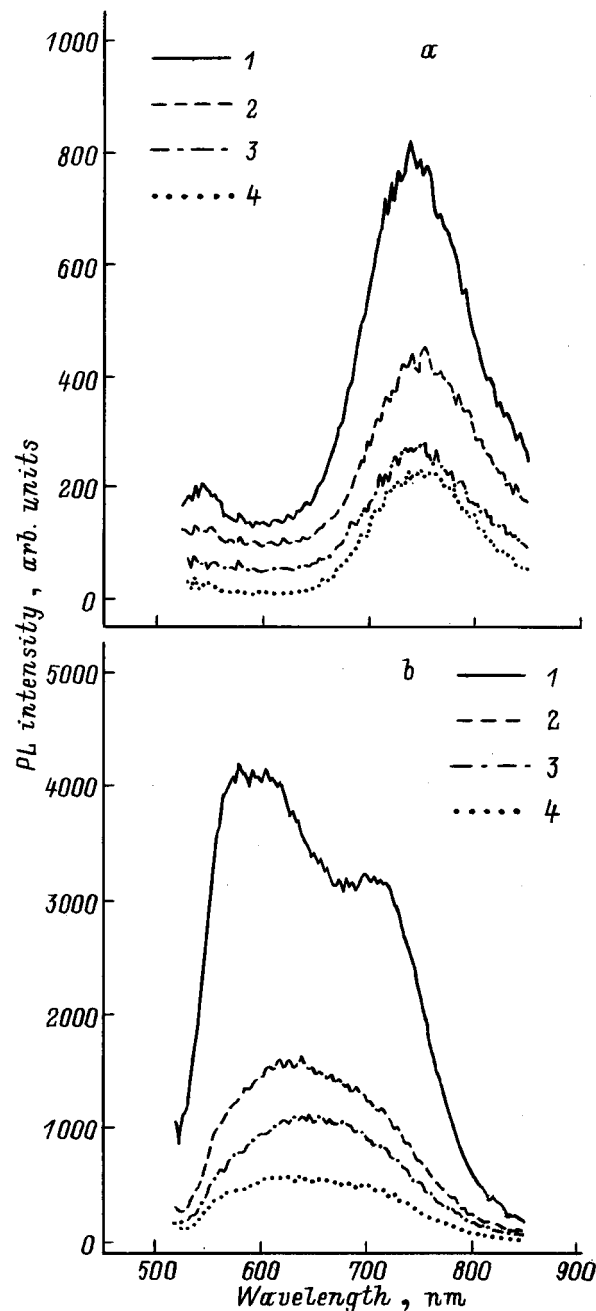
Для исследования особенностей процессов рекристаллизации пористых слоев был проведен изохронный отжиг имплантированных образцов (15 мин) при тем-



**Рис. 2.** Спектры рамановского рассеяния света *c*-GaP (а) и *por*-GaP типа 1 (b), облученных различными дозами ионов Ag и отожженных при 720°C. Дозы облучения, см<sup>-2</sup>: 2 —  $5 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{15}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{15}$ . 1 — спектры исходных образцов.

температурах 350, 550 и 720°C. Эти значения соответствуют определенным стадиям восстановления кристаллической структуры аморфизованного материала. При  $T_a = 350^\circ\text{C}$  в GaP происходит восстановление кристаллической структуры в целом, но образцы содержат большое число протяженных и точечных дефектов.  $T_a = 550^\circ\text{C}$  достаточна для отжига протяженных дефектов. При  $T_a > 700^\circ\text{C}$  минимизируется концентрация дефектов, активируются имплантированные примеси и интенсивности оптических полос достигают максимального значения, определяемого остаточными радиационными и термическими дефектами. В данной работе по мере увеличения температуры отжига интенсивности рамановских линий и люминесцентных полос имплантированных *c*- и *por*-GaP последовательно увеличивались (без изменения спектра), соответственно постепенному отжигу содержащих в них радиационных дефектов. При

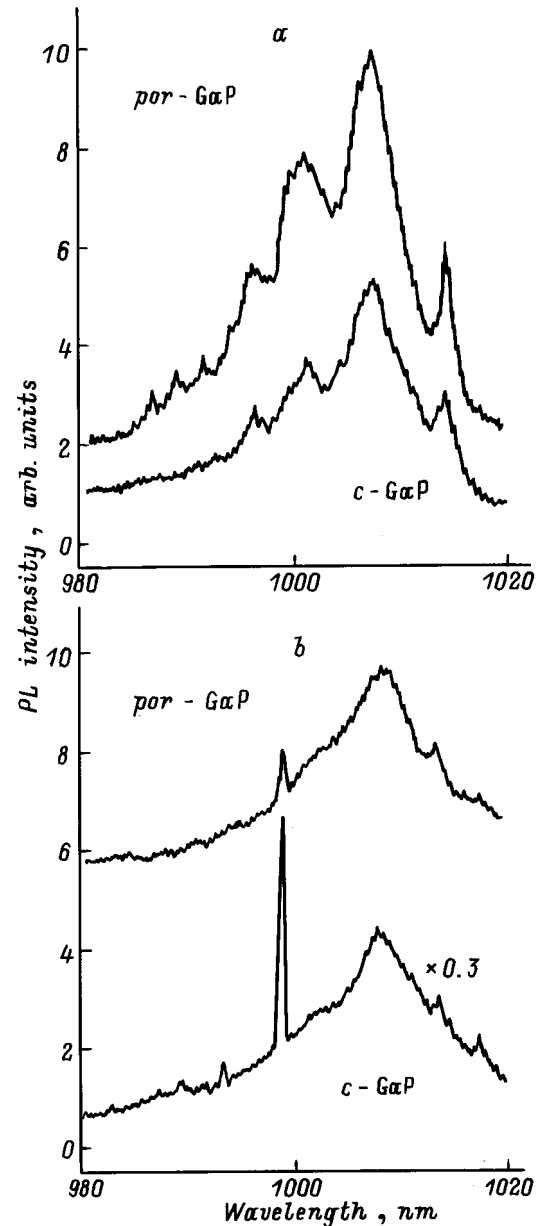
этом данные для контрольного *c*-GaP соответствовали известному порядку отжига этого имплантированного материала. Интенсивности рамановских линий и люминесцентных полос всех имплантированных образцов *c*-GaP при  $T_a = 720^\circ\text{C}$  составляли 40–50% от соответствующих значений для контрольного неимплантированного образца (кроме краевой полосы люминесценции), характеризуя таким образом относительно невысокий уровень неотожженных радиационных дефектов (см. рис. 2, а, 3, а). Пористые образцы на каждой стадии



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции *c*-GaP (а) и *por*-GaP типа 1 (b), облученных различными дозами ионов Ag и отожженных при 720°C. Дозы облучения, см<sup>-2</sup>: 2 —  $5 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{15}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{15}$ . 1 — спектры исходных образцов.

отжига "отставали" от соответствующих контрольных объемных. Как видно из рис. 2, *b*, даже при  $T_a = 720^\circ\text{C}$  интенсивности рамановских полос для *por*-GaP оставались на существенно более низком уровне, свидетельствуя тем самым о значительно большей концентрации остаточных дефектов. Причиной этого, учитывая пористую структуру материала, вероятно, является отсутствие в данном случае хорошей кристаллической основы (подложки) для твердофазных эпитаксиальных процессов восстановления структуры при отжиге аморфизованных слоев. Тем не менее, как показывают данные, приведенные на рис. 3, *b*, при благоприятных условиях отжига все же можно добиться заметного восстановления люминесцентных свойств облученных образцов.

**Ионное легирование.** В этих исследованиях был использован *c*-GaP обоих исходных типов. Легирование образцов *por*-GaP Yb проводилось двумя путями. В первых, использовалась ионная имплантация приготовленного ранее *por*-GaP типа 2 с последующим отжигом при  $720^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Другой путь складывался из 2 этапов. Вначале обычной процедурой ионной имплантации Yb и последующего отжига приготавливался *c*-GaP:Yb. Далее уже из этого материала изготавливались пористые слои типа 1. Проведение ионного легирования *por*-GaP иттербием определялось, с одной стороны, намерением выявить особенности ионной имплантации пористых полупроводников III-V, а с другой — использовать центры Yb в качестве "люминесцентных зондов" для исследования структуры и состава пористых слоев. С учетом характерного вида спектров, узости линий и эффективного взаимодействия резкоземельных ионов с дефектами и фоновыми примесями этот метод успешно использовался ранее для характеристики ионноимплантированных полупроводников [15,16]. На рис. 4 приведено излучение Yb (внутрицентровые  $f-f$  электронные переходы) для различных образцов *c*- и *por*-GaP, полученных в данной работе. Помимо атомов Yb, в состав излучающих центров могут входить также примеси и дефекты, нередко в избытке присутствующие в GaP. В частности, соответственно данным "спектрального анализа" [17,18] в исследованных образцах присутствовали ассоциации Yb с элементами IV, V и VI групп, в том числе легирующими примесями S (1014 нм) и Te (998 нм), а также фоновый Se (1008 нм). Важное для данной работы очевидное заключение, следующее из приведенных на рис. 4 данных, состоит в том, что спектры Yb в *c*- и *por*-GaP идентичны. Следовательно, подавляющее большинство атомов Yb в исследованных объемных кристаллических и полученных различными путями пористых слоях находятся в идентичных условиях. Поскольку, как было подробно исследовано ранее, введенный в GaP методом ионной имплантации Yb не сегрегируется на поверхности, а заполняет объем кристаллов, согласно статистике имплантированных пробегов и условиям послеимплантированного отжига [19], то можно сделать вывод о том, что и в исследованном *por*-GaP основная масса имплантированного Yb не



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции ( $T = 77\text{K}$ ) центров Yb в *c*-GaP и в *por*-GaP для образцов, полученных: *a* — имплантацией Yb в пористый слой (тип 2), *b* — формированием пористого слоя (тип 1) из *c*-GaP:Yb.

"ощущает" поверхности. Последнее, очевидно, должно реализовываться при относительно больших размерах структурных элементов пористых слоев. Об этом уже свидетельствует и то, что редкоземельных "зонд" Yb не обнаружил каких-либо признаков действия квантово-размерных ограничений, влияние которых на свойства сильно локализованных  $d$ - и  $f$ -электронных систем (через усиление гибридизации локальных и зонных состояний) рассмотрено в теории [20].

В целом, таким образом, структуру *por*-GaP по данным оптических измерений и сканирующей электронной

микроскопии [4,8] можно охарактеризовать как промежуточную между нанопористой (характерные размеры пор и непротравленных участков порядка нескольких нанометров) и микропористой (характерные размеры порядка микрометра). Такую структуру можно назвать мезопористой. Менее развита по сравнению с нанопористым *por-Si* внутренняя поверхность мезопористого *por-GaP* не обеспечивает столь же эффективного стока дефектов при радиационном воздействии.

## Заключение

1. Данные по радиационному дефектообразованию и изучению свойств *por-GaP* с помощью редкоземельного люминесцентного зонда Yb указывают на то, что исследованный материал имеет не нано-, а мезопористую структуру. Приведенные в работе рамановские и люминесцентные спектры соответствуют этому заключению.

2. В отличие от нанопористого *por-Si* мезопористый *por-GaP* не обнаруживает повышенной радиационной стойкости.

3. По сравнению с объемным кристаллическим материалом термоотжиг радиационных дефектов в *por-GaP* существенно осложнен ввиду отсутствия в данном случае хорошей монокристаллической основы (подложки) для твердофазных эпитаксиальных процессов восстановления структуры. Несмотря на это, при благоприятных условиях отжига все же можно достичь заметного восстановления люминесцентных свойств облученных образцов.

Авторы благодарны В.М. Коннову и Т.В. Лариковой за содействие в проведении измерений люминесценции Yb.

Работа выполнена по проектам РФФИ 96-02-17219 и 95-02-04510, а также при частичной поддержке МНТП "Твердотельные наноструктуры" (проекты 97-1037 и 1-066/3).

## Список литературы

- [1] Y. Kanemitsu. Phys. Reports, **263**, 3 (1995).
- [2] A.G. Cukkis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [3] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. Письма ЖЭТФ, **60**, 262 (1994).
- [4] Ф.В. Зотеев, П.К. Кашкаров, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **30**, 1473 (1996).
- [5] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V.A. Karavanskii, V.N. Sokolov, Y.S. Raptis, E. Anastassakis. Sol. St. Commun. **97**, 675 (1996).
- [6] A. Aneda, A. Serpi, V.A. Karavanskii, I.M. Tiginyanu, V.M. Ichizli. Appl. Phys. Lett., **67**, 3316 (1995).
- [7] A. Meijerink, A.A. Bot, J.J. Kelly. Appl. Phys. Lett., **69**, 2801 (1996).
- [8] V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, Th. Dittrich. Appl. Surf. Sci., 1998 (в печати).
- [9] S. Hayashi, H. Kanamori. Phys. Rev. B, **26**, 7079 (1982).

- [10] А.Э. Юнович. В сб.: *Излучательная рекомбинация в полупроводниках* (М., 1972) с. 304.
- [11] X. Риссел, И. Руге. *Ионная имплантация* (М., 1983).
- [12] В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник, В.А. Караванский, Е.А. Караванский, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **31**, 1126 (1997).
- [13] А.М. Гукасян, В.М. Коннов, Н.Н. Лойко. КСФ, № 3–4, 44 (1992).
- [14] В.А. Дравин, В.М. Коннов, Т.В. Ларикова, Н.Н. Лойко. КСФ, № 3–4, 18 (1995).
- [15] A.A. Gippius, V.V. Ushakov, V.N. Yakimkin, V.S. Vavilov. Nucl. Instr. Meth. B, **39**, 492 (1989).
- [16] V.V. Ushakov, A.A. Gippius. J. Cryst. Growth, **101**, 458 (1990).
- [17] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко. КСФ, № 9–10, 1997.
- [18] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко, С.Г. Черноок, О.М. Бородин. КСФ, 1998 (в печати).
- [19] В.Н. Якимкин. Автореф. канд. дис. (МГУ, физ. фак., 1988).
- [20] К.А. Кикоин, Л.А. Манакова. ФТП, **29**, 291 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

## Ion implantation of porous gallium phosphide

V.V. Ushakov, V.A. Dravin, N.N. Melnik,  
T.N. Zavaritskaya, N.N. Loyko, V.A. Karavanskii\*,  
E.A. Konstantinova<sup>†</sup>, V.Yu. Timoshenko<sup>†</sup>

P.N. Lebedev Physical Institute of the Academy  
of Sciences of Russia,  
117924 Moscow Russia

\*Institute of General Physics of the Academy  
of Sciences of Russia,  
117924 Moscow Russia

<sup>†</sup>Physics Faculty of M.V. Lomonosov  
Moscow State University,  
119899 Moscow Russia

**Abstract** The effects of ion implantation and thermal annealing on properties of porous gallium phosphide (*por-GaP*) prepared by electrochemical methods were studied. Unlike porous Si, according to Raman light scattering and luminescence it was shown that the radiation stability of *por-GaP* does not exceed that of single crystals. Due to lack of good substrate for solid state recrystallization processes, Thermal annealing of ion implantation defects in amorphosized porous layers is less effective than that in single crystals. The experimental data on radiation defects and rare earth "luminescence probe" studies correspond to a mesoscopic type concept of porous structure.

Fax: (095) 1357880 (Ushakov)  
E-mail: ushakov@sci.Ipi.msk.su