

УДК 538.958, 546.03

## ДИАГНОСТИКА КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Л. П. Авакянц<sup>1</sup>, Т. П. Колмакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра общей физики

<sup>2</sup> ОАО «Оптрон», Москва

Получена 24 января 2010 г.

**Аннотация.** Исследованы особенности спектров комбинационного рассеяния света в тройных соединениях  $n\text{-In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ , при  $n=10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Показано, что поведение высокочастотной моды  $L_+$  может быть описано в рамках модели связанных фонон-плазменных мод в приближении Друде. На основе предложенной теории и экспериментальных данных проведена оценка концентрации свободных носителей.

**Ключевые слова:** комбинационное рассеяние, полупроводники, связанные фонон-плазмон моды.

### Введение

Перспективы развития элементной базы смесительных и детекторных диодов связаны с освоением новых полупроводниковых материалов. Одним из перспективных материалов для изготовления СВЧ-диодов является твердый раствор  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Преимуществами данного материала являются высокая подвижность основных носителей, высокая дрейфовая скорость насыщения, а так же низкое значение высоты барьера Шоттки с большим количеством барьерообразующих металлов. Эти факторы являются решающими для достижения предельной чувствительности диода при меньшей мощности гетеродина.

Требования к составу эпитаксиальных слоев на основе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  определяются условиями сохранения достаточно большой ширины запрещенной зоны и низкого значения высоты барьера Шоттки. Зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  и высоты барьера Шоттки  $\phi_x$  в контакте  $\text{Au-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  показывает, что практический интерес представляет область составов с  $x=0.1\div 0.5$ , для которых  $\Delta E_g=0.8\div 1.0$  эВ и  $\phi_x=0.5\div 0.2$  эВ. Однако анализ экспериментальных данных по таким параметрам как степень структурного совершенства эпитаксиальных слоев, подвижность основных носителей, плотность дислокаций накладывает ограничения на состав тройного соединения. С учетом этих факторов оптимальным является использование слоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с  $x=0.1\div 0.2$ , что подтверждается экспериментальными результатами.

В настоящей работе исследуются возможности метода комбинационного рассеяния света (КР) для неразрушающей бесконтактной диагностики электрофизических параметров эпитаксиальных пленок  $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , при концентрации электронов  $n=10^{17} - 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ . Информативность КР при исследовании легированных полупроводников обусловлена тем, что в полярных полупроводниках взаимодействие продольных оптических (ЛО) фононов с плазмонами свободных носителей приводит к образованию связанных фонон-плазмонных мод (СФПМ), в результате чего фононный спектр легированного кристалла существенно изменяется. Первые экспериментальные исследования СФПМ были выполнены Мурадяном [1], исследовавшим особенности КР в образцах GaAs n-типа с различной концентрацией носителей. В спектрах КР, наряду с поперечными оптическими (ТО) модами, были обнаружены связанные фонон-плазмонные моды  $L_-$  и  $L_+$ , частота и затухание которых существенным образом зависели от концентрации свободных носителей. Возможность использования КР на СФПМ для неразрушающей бесконтактной диагностики электрофизических параметров приповерхностных полупроводниковых слоев стимулировала большое

количество экспериментальных и теоретических работ посвященных исследованию особенностей взаимодействия ЛО-фононов и твердотельной плазмы в GaAs и других двойных соединениях [2].

В то же время, имеются лишь единичные сообщения о наблюдении СФПМ в тройных соединениях. Впервые КР на СФПМ в тройных соединениях  $A^3B^5$  наблюдалось для твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  [3]. В этом случае, помимо низкочастотной СФПМ  $L_-$  и высокочастотной СФПМ  $L_+$ , была обнаружена мода  $L_0$  с промежуточной частотой. Как было установлено ранее, характер поведения СФПМ в твердых растворах  $In_xGa_{1-x}As$  отличается от наблюдаемого в  $Al_xGa_{1-x}As$  [4-7], что связано с попаданием низкочастотных СФПМ  $In_xGa_{1-x}As$  в область затухания Ландау. В случае  $In_xGa_{1-x}As$  на спектр СФПМ может существенно влиять также пространственная дисперсия и непараболичность зоны проводимости. Полный учет влияния на спектр КР отмеченных эффектов возможен в рамках общей теории в приближении Линдхарда-Мермина [2, 6, 7] и связан с трудоемкими численными расчетами многопараметрических интегралов, что приводит к большим трудностям при интерпретации экспериментальных данных. Однако, т.к. для  $In_xGa_{1-x}As$  в диапазоне концентраций свободных носителей  $n \sim 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в область затухания Ландау попадают только низкочастотные СФПМ, в настоящей работе для экспресс-анализа концентрации свободных носителей методом КР предлагается использовать зависимость от  $n$  моды  $L_+$ .

### **Методика эксперимента.**

Эпитаксиальные слои  $In_xGa_{1-x}As$  толщиной 0,5-1 мкм выращивались в хлоридной системе на установке ЭТР-100 с использованием двух различных источников индия и галлия. В качестве подложек использовались пластины GaAs марки АГЧО-1 с ориентацией (100) с отклонением  $3^\circ$  в направлении [110]. Состав твердого раствора задавался соотношением входных давлений трихлорида мышьяка в источниках галлия и индия. Из анализа

термодинамических расчетов по эффективности реакции трихлорида с галлиевым и индиевым источником следует, что с понижением температуры осаждения твердый раствор  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  будет обогащаться индием. В области температур 650-700° С формирование тройного соединения с  $x = 0,1 - 0,2$  происходит при входном давлении трихлорида мышьяка над индиевым источником, превышающим давление трихлорида мышьяка над галлиевым источником в 7 - 10 раз. Для определения состава твердого раствора  $x$  использовалась зависимость от  $x$  частот LO и TO фононов GaAs в спектрах КР  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [8].

Эпитаксиальные слои легировались серой. Источник лигатуры - газовая смесь аргона с шестифтористой серой (0,004% об.) .Концентрация носителей находилась в диапазоне  $10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и для каждого образца была измерена с использованием эффекта Холла. Профиль концентрации основных носителей контролировался методом вольт-фарадных характеристик с помощью ртутного зонда на установке ЕДК-6817.

Спектры КР регистрировались на автоматизированной установке [9] при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения КР использовались линии аргонового лазера в диапазоне длин волн от 488 и 514,5 нм, при мощности излучения на образце около 100 мВт. Спектральная ширина щели спектрометра составляла  $3,5 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектра осуществлялась аппроксимацией методом наименьших квадратов зарегистрированного спектра суммой лоренцианов на экспоненциальном фоне. Пиковая интенсивность, положение и ширина линии, а также амплитуда и показатель степени фона являлись при этом параметрами аппроксимации. Точность определения частоты линии при калибровке спектра по разрядным линиям Ar лазера составляла около 10% от их ширины.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение.

На рис.1 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 фону GaAs. Кроме того, проявляется слабый максимум КР, соответствующий запрещенной в данной геометрии TO моде GaAs. Присутствие этой линии может быть обусловлено нарушением геометрии обратного рассеяния света вследствие конечности входной апертуры спектрометра. В высокочастотной части спектра наблюдается линия, соответствующая рассеянию второго порядка LO-фона GaAs, обозначенная 2LO. При увеличении концентрации носителей до  $n=2\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  (рис.1-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.1-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 плазмон-фононной моде  $L_+$ .

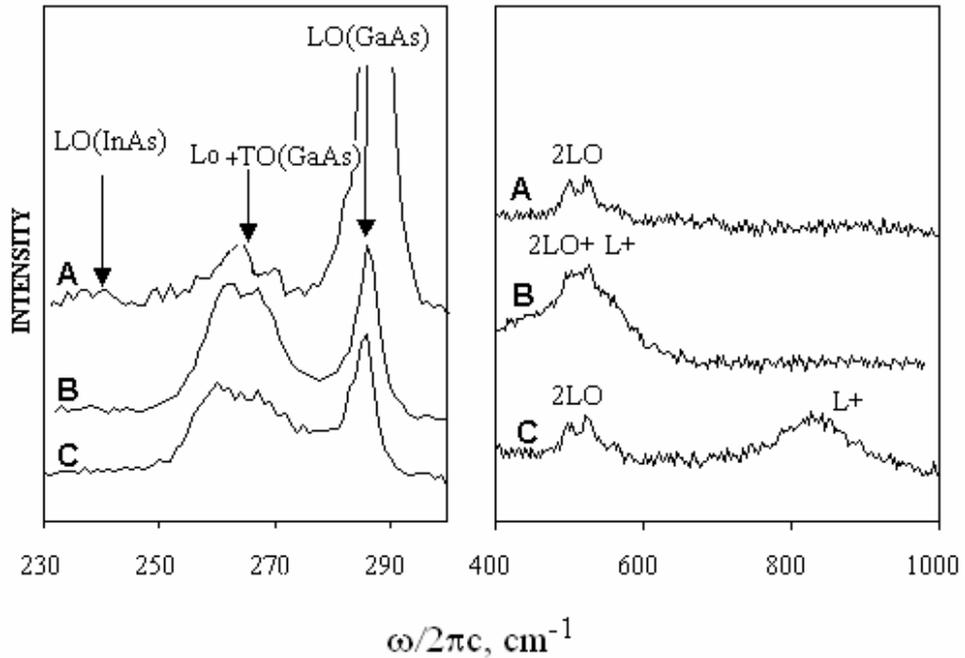


Рис.1. Спектры КР образцов  $n\text{-In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  ( $\lambda=514.5\text{nm}$ )

A:  $n=10^{17}\text{ cm}^{-3}$ , B:  $n=2\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ , C:  $n=5\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ .

Слабые LO (GaAs) максимумы на рис.1 обусловлены рассеянием из области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной свободными носителями. Интенсивность LO компоненты определяется толщиной слоя ОПЗ. При концентрации носителей  $n < 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  толщина обедненной области превышает глубину проникновения света и регистрируется КР на LO фонах, не взаимодействующих со свободными носителями (рис.1-А).

Изменения в спектре InGaAs могут быть объяснены в рамках модели СФПМ [2-7]. Для количественного описания указанных особенностей спектров КР рассмотрим теорию рассеяния света связанными фонон-плазмонными модами [2,3].

Спектр комбинационного рассеяния света на СФПМ в полупроводниковых материалах типа GaAs при достаточно низкой концентрации электронов проводимости хорошо описывается теорией Друде.

Дисперсионная формула Друде обычно используется для определения параметров полупроводниковых материалов, таких как концентрация электронов проводимости и эффективной частоты столкновений, исходя из условия наилучшей экстраполяции экспериментального спектра КР. Однако, использование теории Друде обосновано, если выполняются неравенства:

$$\omega \gg qV_F; \quad q \ll k_F; \quad (1)$$

где  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$  - волновой вектор Ферми,  $V_F = k_F / m^*$  - скорость Ферми,  $m^*$  - эффективная масса электрона,  $q$  - волновой вектор рассеяния,  $\omega$  - частота волны. Справедливость этих условий при КР оптического диапазона нарушается при концентрации электронов проводимости  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В этом случае на спектр фонон-плазмонных мод может существенно влиять пространственная дисперсия, затухание Ландау, а также непараболичность поверхности Ферми зоны проводимости, что не учитывает теория Друде.

Т.к. для тройных соединений 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  $n$  [4-7], 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 плазмоподобной, поэтому для расчета ее частоты будем использовать приближение Друде.

Дифференциальное сечение КР на связанных фонон-плазмонных модах определяется мнимой частью функции диэлектрического отклика [2]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\theta d\omega} \propto \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right) \quad (2)$$

где диэлектрическая функция  $\varepsilon(q, \omega)$  имеет вид:

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon + \chi_L(\omega) + \chi(q, \omega) \quad (3)$$

где  $\chi_L(q, \omega)$  есть вклад полярной решетки в диэлектрическую восприимчивость,  $\chi(q, \omega)$  - вклад плазмонов в диэлектрическую восприимчивость. В случае, когда частоты элементарных возбуждений находятся вне области затухания Ландау ( $\omega_{SPE} = \frac{\hbar q^2}{2m^*} \pm qV_F$ )  $\chi(q, \omega)$  выражается классической формулой Друде:

$$\chi(q, \omega) = -\varepsilon_{\infty} \frac{\omega_P^2(q)}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (4)$$

где  $\omega_P(q)$  - плазменная частота,  $\Gamma$  затухание плазмона. Для малых волновых векторов  $q$ , что обычно имеет место в рассеянии света, она определяется выражением:

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

где  $\omega_P^2(0) = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^*}$ ,  $\varepsilon_{\infty}$  - высокочастотная диэлектрическая

проницаемость полупроводника,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $e$  - заряд электрона. Поведение связанных мод в  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  отличается от поведения в двойных соединениях т.к. в  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  наблюдаются две отдельные ветви оптических фононов. Диэлектрическая функция решетки в этом случае [3]:

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^2 S_j / \left( 1 - \frac{\omega}{\omega_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

где  $j=1$  или  $2$  соответствует GaAs - подобным или InAs - подобным ветвям, затуханием фонона пренебрегаем,  $\omega_{ij}$  - частота ТО-фонона и  $S_j$  - сила  $j$ -

го осциллятора. Силы осцилляторов  $S_1$  и  $S_2$  могут быть найдены как решение системы уравнений:

$$S_1 + S_2 = \varepsilon_\infty \left[ \left( \frac{\omega_{l1}\omega_{l2}}{\omega_{t1}\omega_{t2}} \right)^2 - 1 \right], \quad (7)$$

$$\left( 1 + \frac{S_1}{\varepsilon_\infty} \right) \omega_{t1}^2 + \left( 1 + \frac{S_2}{\varepsilon_\infty} \right) \omega_{t2}^2 = \omega_{l1}^2 + \omega_{l2}^2$$

где  $\omega_{l1}$  и  $\omega_{l2}$  - частоты GaAs -подобных и InAs - подобных LO-фононов соответственно.

Для  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  эффективная масса электронов  $m_0^*$  в  $\Gamma$ -зоне изменяется с составом соединения  $x$  [10]:

$$m_0^* / m_e = 0.071 - 0.063x + 0.017x^2 \quad (8)$$

зависимость  $\varepsilon_\infty$  от  $x$  дается в линейном приближении:

$$\varepsilon_\infty = (1-x)\varepsilon_\infty(\text{GaAs}) + x\varepsilon_\infty(\text{InAs}) = 10.9 + 1.35x \quad (9)$$

Учтем непараболичность зоны проводимости, выбирая зависимость  $m^*$  от  $n$  в виде [11, 5]:

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

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

Частоты оптических фононов  $\omega_{lj}$  и  $\omega_{tj}$  кроме того зависят от состава соединения [8]. Таким образом, если известен состав соединения и волновой вектор (длина волны возбуждения), частоты связанных мод могут быть рассчитаны как функция концентрации носителей. В этом случае параметрами аппроксимации являются такие физические характеристики материала, как

концентрация свободных носителей и затухание плазмона, связанное с подвижностью носителей заряда  $\mu = \frac{e}{m^* \Gamma}$ .

На рис.2 представлен пример расчетных кривых зависимости частот связанных мод от концентрации носителей в n-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>As. Кривые показаны как функции квадратного корня из концентрации носителей для линии 514.5 нм аргонового лазера. Зависящая от волнового вектора плазменная частота  $\omega_p(q)$  представлена пунктирной линией. Граница области затухания Ландау  $\omega_{SPE}$  отмечена на рис 2 штрих-пунктирной линией. Как видно из рис.2 высокочастотная мода L<sub>+</sub> 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<sub>+</sub> носит плазмоноподобный характер, и ее частота практически совпадает с плазменной частотой (5).

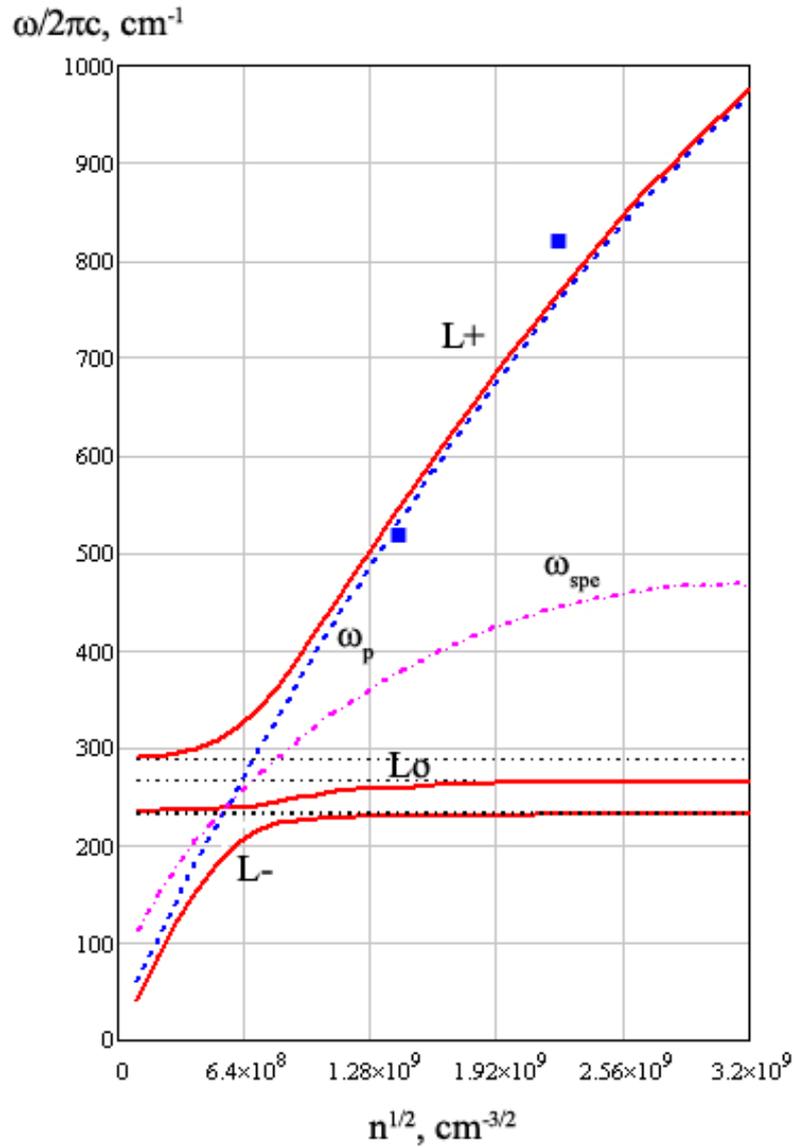


Рис. 2. Зависимости частот СФПМ от концентрации свободных носителей в  $n\text{-In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ , рассчитанные в приближении Друде. Точками показаны частоты ТО и LO фононов GaAs и InAs, квадратики – эксперимент,  $\omega_p$  - плазменная частота,  $\omega_{SPE}$  - область затухания Ландау, ( $\lambda=514.5$  нм).

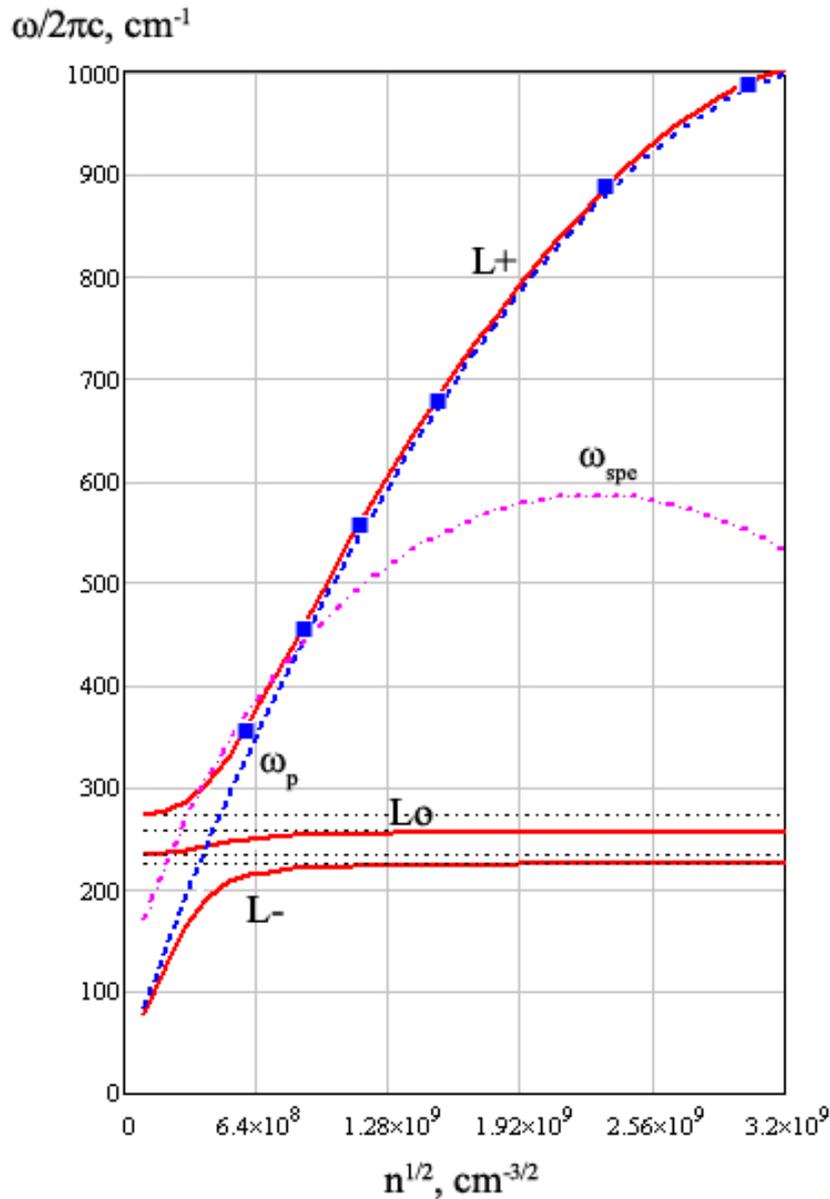


Рис. 3. Зависимости частот СФПМ от концентрации свободных носителей в  $n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , рассчитанные в приближении Друде. Точками показаны частоты ТО и LO фононов GaAs и InAs, квадратики – экспериментальные данные, взятые из [7],  $\omega_p$  - плазменная частота,  $\omega_{SPE}$  - область затухания Ландау, ( $\lambda=514.5$  нм).

На рис.3 представлены рассчитанные таким же образом (для  $x=0.53$ ) зависимости частот СФПМ от концентрации свободных носителей для  $n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , где квадратиками отмечены экспериментальные данные, взятые

из [7]. Из рисунков 2, 3 видно, что теория хорошо объясняет поведение моды  $L_+$  наблюдаемое в эксперименте для различных концентраций твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

Таким образом, для экспресс-анализа концентрации свободных носителей методом КР, при  $n=0.5 \cdot 10^{17} - 10^{19}$  можно использовать зависимость от  $n$  частоты высокочастотной моды  $L_+$ , которая практически совпадает с зависимостью от  $n$  плазменной частоты (5), вычисленной с учетом непараболичности зоны проводимости (10).

В заключение авторы выражают благодарность П.А.Полякову за плодотворные дискуссии.

### Литература

1. *Mooradian A., Wright G.B.* Observation of the Interaction of Plasmons with Longitudinal Optical Phonons in GaAs.// Phys. Rev. Lett. 16, 999, 1966.
2. *Абстрејтер Г., Кардона М., Пинчук А.* Рассеяние света в твердых телах. "Мир", Москва, 1986, вып.4, стр. 12- 182.
3. *Yuasa T., Naritsuka S., Mannoh M., Shinozaki K., Nomura Y., Mihara M., Ishii M.* Raman scattering from coupled Plasmon - LO-phonon modes in  $n$ -type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .// Phys. Rev. B, 33, 1222, 1986.
4. *Китов И.А.* "Особенности комбинационного рассеяния света в легированных соединениях  $n$ -GaAs и  $n$ - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ", диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва, 1994.
5. *Maslar, J.E., et al.,* Electron-phonon interactions in  $n$ -type  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  and  $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  studied by inelastic light scattering. Physical Review B, 1994. **50** p. 17143

6. *Авакянц Л.П., Горелик В.С., Колмакова Т.П, Пономарев А.С.* Комбинационное рассеяние света связанными фонон-плазмонными модами в тройных соединениях InGaAs.// Тезисы докладов научно-технической конференции “Оптика полупроводников”, Ульяновск, 2000 г., стр. 15.
7. *Cuscuy, R., et al.,* Raman scattering by LO phonon-plasmon coupled modes in n-type In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As. *Physical Review B*, 2001. **65** p. 035210.
8. *Emura, S., et al.,* Internal-stress effects on Raman spectra of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As on InP. *Physical Review B*, 1988. **38** p. 3280.
9. *Авакянц Л.П., Китов И.А., Червяков А.В.* Автоматизированная установка для разностной спектроскопии комбинационного рассеяния.//ПТЭ, Т 2, с.145-148, 1988.
10. *Thomas M.B., Wooley J.C.* Plasma edge reflectance measurements in Ga<sub>x</sub>In<sub>(1-x)</sub>As and InAs<sub>x</sub>Sb<sub>(1-x)</sub> alloys.// *Can. J. Phys.*, 49 (1971), 2052.
11. *A Raymond, J L Robert and C Bernard* The electron effective mass in heavily doped GaAs 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 2289-2293.