

文章编号: 1001-4322(2008)04-0671-04

# 用拉曼光谱测量离子注入引起的晶格应变\*

英敏菊<sup>1,2,3</sup>, 董西亮<sup>2</sup>

(1. 北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875;

2. 北京师范大学 低能核物理研究所, 北京 100875; 3. 北京市辐射中心, 北京 100875)

**摘要:** 对于 10 个周期的 AlAs/GaAs 超晶格和 25 个周期的 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格, 在室温下进行 0.28 MeV 的 Zn<sup>+</sup> 注入, 注入剂量为 5 × 10<sup>13</sup> ~ 5 × 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>。通过拉曼光谱测量, 定量地分析了由于离子注入所引起的晶格内应变。实验结果表明: 在所选用的注入剂量下, 由于离子注入引起的应变小于体材料 GaAs 的最大非弛豫应变值 0.038, 说明该注入条件下, 注入区的结晶态仍然保持得比较好。在较高注入剂量下应变达到饱和, 说明缺陷的产生和复合达到了平衡, 从而形成了均衡的应变场分布。

**关键词:** 离子注入; GaAs; 超晶格; 晶格应变; 拉曼光谱

**中图分类号:** O657.37; O47 **文献标识码:** A

离子注入技术是广泛应用的一种材料表面改性高新技术, 已经在半导体材料掺杂以及金属、陶瓷、高分子聚合物等的表面改性上获得了极为广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。近年来离子注入被用来形成异质结构的界面混合。MeV 离子注入能在半导体中形成深 pn 结和掩埋的掺杂区, 可以获得更深的改性深度和掩埋层, 并且对表面的损伤较小。这种技术已经发展成极富前景的材料改性手段, 尤其适用于新的集成光电器件的研制。但是离子束注入会引起材料的辐照损伤, 并在注入层和材料衬底界面产生应力。由于应力会影响器件的各种性能, 所以对应力的检测与评估就显得尤为重要。拉曼散射作为一种分析与测量手段, 近些年来在半导体领域受到人们的广泛重视, 它是一种非破坏性的测量, 可以间接地反映出材料内部晶格振动的信息。文献[3]对 0.8 MeV 的 Si 离子注入 Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As/GaAs 外延膜的弱损伤特征进行了拉曼光谱研究发现, 在 1 × 10<sup>14</sup> ~ 5 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 的注入剂量下, 只引起材料的弱损伤行为。此外作者还测量了样品的卢瑟福背散射和沟道谱, 得到了与拉曼测量结果相一致的结论。本文主要利用拉曼光谱测量, 定量地分析了不同剂量的 Zn<sup>+</sup> 注入 10 个周期的 AlAs/GaAs 超晶格后所引起的晶格应变, 获得了注入层中的应变以及晶格常数随剂量的变化关系。

## 1 基本原理

晶格应力分析是拉曼光谱分析的一大特色<sup>[4]</sup>。由于内部应力的存在影响了光声相互作用的过程, 通过测量 LO 或 TO 声子模式相对于受控样品的频率移动就可以给出相应的平均应力与应变值。Attolini 等人<sup>[5]</sup>给出了 GaAs 晶体(100)面的拉曼声子频移

$$\Delta\omega_{LO} = \frac{1}{\omega_{LO}} [qS_{11} + (p + q)S_{12}] \sigma \quad (1)$$

式中:  $\omega_{LO}$  是 GaAs 的 LO 声子频率;  $\Delta\omega_{LO}$  为 LO 声子频移;  $S_{ij}$  是材料的弹性柔顺系数;  $p, q$  为形变势能;  $\sigma$  为应力。在应力  $\sigma$  作用下, 面内的应变  $\epsilon_p = (S_{11} + S_{12})\sigma$ 。因而, 通过测量声子频移, 可以获得材料的应变情况。

表 1 给出了 GaAs 的晶格常数、LO 声子频率  $\omega_0$  和弹性柔顺系数以及形变势能等参数。

表 1 应变计算中用到的 GaAs 的相关参数

Table 1 Parameters of GaAs used for strain calculation

lattice parameter/nm	$S_{11}/10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$	$S_{12}$	$[(p-q)/\omega_0^2]_{LO}$	$-[(p+2q)/6\omega_0^2]_{LO}$	$\omega_0/\text{cm}^{-1}$
0.565 3 <sup>[6]</sup>	1.175 <sup>[6]</sup>	-0.365 <sup>[5]</sup>	0.7 <sup>[6]</sup>	1.23 <sup>[7]</sup>	292 <sup>[8]</sup>

代入表 1 中的 GaAs 参数, 得出 LO 声子频移与面内应变以及应力的关系为  $\Delta\omega_{LO} = -4.25\sigma = -525\epsilon_p$ 。如果通过拉曼光谱测得了 GaAs 中 LO 的声子频移, 可以很容易地求得应变  $\epsilon_p$ 。

\* 收稿日期: 2007-10-29; 修订日期: 2008-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(10604007); 北京市科技院萌芽计划资助课题; 北京师范大学青年基金资助课题

作者简介: 英敏菊(1975—), 女, 博士, 从事半导体材料及其改性研究; mjyjing@bnu.edu.cn。

## 2 测量结果与分析

实验中选用的样品有两组。一组是 10 个周期的 AlAs/GaAs 超晶格,每一层 AlAs 和 GaAs 的厚度均为 50 nm。外延层的生长是在 GaAs 衬底的(100)面上用金属有机物气相淀积(MOCVD)技术得到的。在室温下进行 0.28 MeV 的  $Zn^{+}$  注入。选用的注入剂量为:  $5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{14}$ ,  $3 \times 10^{14}$ ,  $5 \times 10^{14}$   $cm^{-2}$ ;另一组样品为 25 个周期的 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格,每一层 GaAs 和 GaInAs 的厚度分别为 18.5 和 10 nm。选用的注入离子也是 0.28 MeV 的  $Zn^{+}$ 。注入剂量为:  $5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{14}$ ,  $3 \times 10^{14}$   $cm^{-2}$ 。注入过程中为了防止沟道效应,将样品放置于偏离入射离子束垂直面  $7^{\circ}$  的方向上。拉曼散射测量在 Labman 型显微激光拉曼光谱仪上完成的,采用背散射的配置条件在室温下测量。所用的 He-Ne 激光器发射光子的能量为 1.963 eV (632.817 nm),激光功率为 15 mW。光谱仪的系统误差约为  $1.5$   $cm^{-1}$ 。

图 1 给出了各个注入剂量下以及未注入的 AlAs/GaAs 样品的拉曼光谱。这里用未注入样品的拉曼信号作为比较。在注入  $Zn^{+}$  的样品中,我们观察到了 GaAs 和 AlAs 的 LO 声子峰,这是可以理解的,因为样品是沿 GaAs 的(100)面生长的,所以 GaAs 和 AlAs 的 TO 声子峰被禁止。但是在未注入样品的拉曼光谱图中,虽然看到了明显的 GaAs 的 LO 声子峰,但还观察到了本应被禁止的 GaAs 的 TO 声子峰,而 AlAs 的 LO 声子峰却被湮没在噪声中。我们认为造成这一结果的原因可能是样品生长过程中不是严格按 GaAs 的(100)面方向,而是偏离了一定的角度。但是我们仍然可以利用 GaAs LO 声子峰的频移计算离子注入样品所引起的应变。图 1 还显示出未注入样品的声子信号强度明显高于注入样品的声子信号,这主要是来自离子注入的影响:注入离子在材料中造成的缺陷使本来光洁的表面变暗,由此减弱了散射光的强度。在图中还可以发现,随着注入剂量的增加,声子峰相位对于未注入样品的峰位向低能(低波数)方向移动,移动的具体数据见表 2。表中  $\Delta\omega_{GaAs}$  代表 GaAs LO 相对于未注入样品的声子频移。

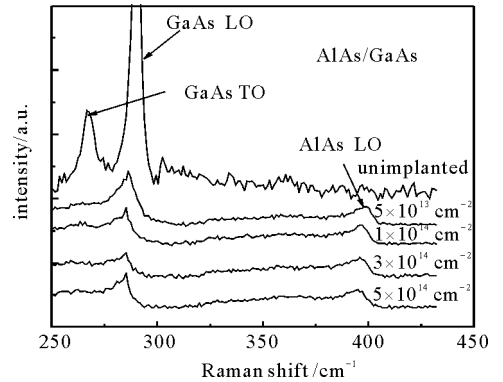


Fig. 1 Raman spectroscopy of AlAs/GaAs superlattice

图 1 背散射配置下注入样品 AlAs/GaAs 超晶格的拉曼光谱

图 1 还显示出未注入样品的声子信号强度明显高于注入样品的声子信号,这主要是来自离子注入的影响:注入离子在材料中造成的缺陷使本来光洁的表面变暗,由此减弱了散射光的强度。在图中还可以发现,随着注入剂量的增加,声子峰相位对于未注入样品的峰位向低能(低波数)方向移动,移动的具体数据见表 2。表中  $\Delta\omega_{GaAs}$  代表 GaAs LO 相对于未注入样品的声子频移。

表 2 GaAs 和 AlAs LO 声子峰的拉曼移动

Table 2 Raman frequency shift of GaAs and AlAs LO phonon

implantation dose/ $cm^{-2}$	$\omega_{GaAs\ LO}/cm^{-1}$	$\omega_{AlAs\ LO}/cm^{-1}$	$\Delta\omega_{GaAs}/cm^{-1}$	$\Delta\omega_{AlAs}/cm^{-1}$
0	290.68		0	
$5 \times 10^{13}$	286.34	398.20	-4.34	-5.80
$1 \times 10^{14}$	285.26	396.07	-5.42	-7.93
$3 \times 10^{14}$	285.26	396.07	-5.42	-7.93
$5 \times 10^{14}$	285.26	395.55	-5.42	-8.45

根据声子峰位移动可以计算材料内部应力和应变,从而反映注入层的变化。利用公式  $\Delta\omega_{LO} = -4.25\sigma = -525\epsilon_p$ ,由于  $\Delta\omega_{LO} < 0$ ,得到应力  $\sigma > 0$ 。应力  $\sigma > 0$  显示了注入层受到拉伸应力的作用,该应力“软化”了这一层。同时还可以从该式中求出晶格的应变。该应变又会引起晶格的畸变,晶格的畸变满足  $\epsilon_p = (a_p - a_0)/a_0$ 。其中  $a_0$  是完美体材料 GaAs 样品的晶格常数, $a_p$  则是注入区的晶格常数。

图 2 中给出了  $\epsilon_p$ ,  $a_p$  随注入剂量的变化曲线。从图 2 可以看到, $\epsilon_p$ ,  $a_p$  随剂量增大而增大,当注入剂量超过  $1 \times 10^{14}$   $cm^{-2}$  时应变以及晶格常数的值达到饱和,随注入剂量的变化很小。 $\epsilon_p$  的最大的应变值为 0.010,比体材料 GaAs 的最大非弛豫应变值 0.038 小。说明在这样的注入条件下,注入区的结晶态仍然保持非常好。

离子注入可以产生应力的释放过程。Partyka 等人<sup>[9]</sup>讨论了离子辐照所引起的应力随注入剂量的演变过程,观察了不同剂量的 1.7 MeV 的  $Ar^{+}$  注入 AlAs 中所产生的应变情况。在相对较低的注入剂量下,应变随注入剂量的升高而增大;在注入剂量为  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$  之间时应变达到饱和;随后应变随注入剂量的升高而降低;在注入剂量达到  $1 \times 10^{17}$   $cm^{-2}$  时,离子辐照所引起的应变接近零。第三个阶段的特征是应变的弛豫和释放。在我们的实验中,所用的注入剂量范围是  $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{14}$   $cm^{-2}$ ,所测得的应变没有变化,说明处于第二个阶段,即饱和阶段。应变的饱和意味着缺陷的产生和复合达到了平衡,从而形成了均衡的应变场分

布<sup>[10]</sup>。

图 3 给出了 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格样品各个注入剂量下的拉曼光谱以及由此计算所得的注入区的晶格应变及晶格常数。在未注入以及注入较低剂量样品的拉曼光谱中发现了类 GaAs LO 声子峰(出现在 291.65 cm<sup>-1</sup>处),由于 GaInAs 中 In 的含量非常低,因而所观察到的类 GaAs 的 LO 声子峰非常接近标准的 GaAs LO 声子峰频率。当注入剂量达到 3×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>时,在类 GaAs 的 LO 声子峰的左侧出现了一宽峰。这可能是由于离子注入引起样品注入区局部非晶化造成的。不同注入剂量下 GaAs LO 声子峰的拉曼移动示于表 3,由此计算所得的注入区的晶格应变及晶格常数示于图 4。由图可见,注入区的应变随注入剂量的增大而增大,当注入剂量达到 3×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>时,应变 ε<sub>p</sub> 取 0.016 5,虽然要小于体材料 GaAs 的最大非弛豫应变值 0.038,但是从测得的拉曼光谱图中可以看出已经发生了局部的非晶化。

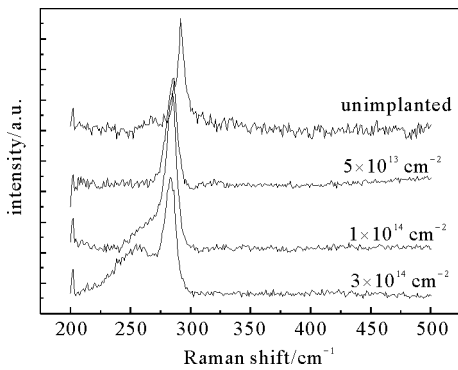


Fig. 3 Raman spectroscopy of GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As with different implantation dose

图 3 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格样品各个注入剂量下的拉曼光谱

表 3 不同注入剂量下 GaAs LO 声子峰的拉曼移动

Table 3 Raman frequency shift of GaAs LO phonon in sample B

implantation dose/cm <sup>-2</sup>	ω <sub>GaAs LO</sub> /cm <sup>-1</sup>	Δω <sub>GaAs</sub> /cm <sup>-1</sup>
0	291.65	0
5×10 <sup>13</sup>	286.23	-5.42
1×10 <sup>14</sup>	285.14	-6.51
3×10 <sup>14</sup>	282.97	-8.68

比较两种样品在相同注入条件下的应变行为,发现室温下 0.28 MeV 的 Zn<sup>+</sup> 注入 AlAs/GaAs 超晶格时,当注入剂量达到 1×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>时,应变 ε<sub>p</sub> 为 0.010,并且达到饱和,提高注入剂量应变值没有变化。但是在同样注入条件下, GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格样品注入区的应变随注入剂量的增加一直在增长,在 3×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 的注入剂量下, GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格样品注入区的应变已经达到 0.016 5,虽然小于体材料 GaAs 的最大非弛豫应变值 0.038,但此时的拉曼光谱表明在注入区已经发生了局部非晶化。由我们的实验可知,在 0.28 MeV 的 Zn<sup>+</sup> 离子注入的情况下, AlAs/GaAs 超晶格非晶化的注入阈值要高于 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格样品的阈值。

### 3 结 论

对于 10 个周期的 AlAs/GaAs 超晶格和 25 个周期的 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格,在室温下进行 0.28 MeV 的 Zn<sup>+</sup> 注入。选用的注入剂量为: 5×10<sup>13</sup>~5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>。通过拉曼光谱测量,定量地分析了由于离子注入所引起的晶格内应变。实验结果表明:在较低的注入剂量下,由于离子注入引起的应变随注入剂量增大而

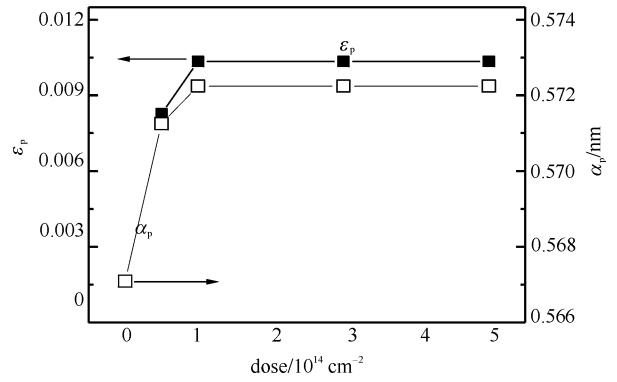


Fig. 2 Variations of lattice parameter and lattice strain with implantation dose in AlAs/GaAs superlattice

图 2 AlAs/GaAs 超晶格注入区的应变与晶格常数随注入剂量的变化

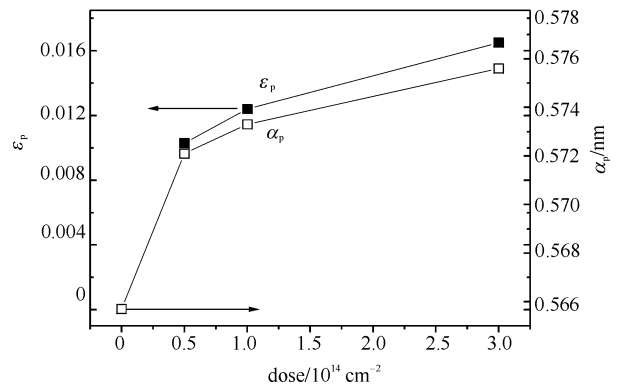


Fig. 4 Variations of lattice parameter and lattice strain with implantation dose in GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As superlattice

图 4 GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As 超晶格样品注入区的应变及晶格常数

变大,在较高注入剂量下应变达到饱和。应变的饱和说明缺陷的产生和复合达到了平衡,从而形成了均衡的应变场分布。在整个注入剂量范围内应变值比体材料 GaAs 的最大非弛豫应变值 0.038 小,说明在这样的注入条件下,注入区的结晶态仍然保持非常好。

### 参考文献:

- [1] 向霞,祖小涛,张传飞,等. 离子注入金红石单晶生成的金属 Ni 纳米晶的磁学性能研究[J]. 强激光与粒子束,2005, **17**(3):473-476. (Xiang X, Zu X T, Zhang C F, et al. Magnetic properties of metal Ni nanoparticles prepared by ion implantation in rutile TiO<sub>2</sub> single crystals. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(3):473-476)
- [2] 袁兆林,祖小涛,薛书文. Zn 离子注入和退火对 ZnO 薄膜光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束,2007, **19**(11):1918-1922. (Yuan Z L, Zu X T, Xue S W. Effects of Zn ion implantation and post-thermal annealing on ZnO thin films. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(11):1918-1922)
- [3] Liu P J, Lu G W, Liu X D, et al. Investigation of weak damage in Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As/GaAs by using RBS/C and Raman spectroscopy[J]. *Phys Lett A*, 2001, **286**:332-337.
- [4] Sinha K, Mascarenhas A, Kurtz S R, et al. Determination of free carrier concentration in n-GaInP alloy by Raman scattering[J]. *J Appl Phys*, 1995, **78**:2515-2519.
- [5] Attolini G, Francesio L, Franzosi P, et al. Raman scattering study of residual strain in GaAs/InP heterostructures[J]. *J Appl Phys*, 1994, **75**:4156-4160.
- [6] Adachi S. GaAs, AlAs, and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As material parameters for use in research and device applications[J]. *J Appl Phys*, 1985, **58**:1-29.
- [7] Wickboldt P, Anastassakis A, Sauer R, et al. Raman phonon piezospectroscopy in GaAs: infrared measurements[J]. *Phys Rev B*, 1987, **35**:1362-1368.
- [8] Liu P J, Xia Y Y, Liu X D, et al. Lattice strain induced by ion implantation in AlGaAs/AlGaInAs quantum well samples[J]. *Chin Phys Lett*, 2002, **19**:599-601.
- [9] Partyka P, Averback R S, Forbes D V, et al. Damage and lattice strain in ion-irradiated AlAs[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **65**:421-423.
- [10] Xiong F L, Tsai C J, Vreeland T Jr, et al. Influence of substrate temperature on lattice strain field and phase transition in MeV oxygen ion implanted GaAs crystals[J]. *J Appl Phys*, 1991, **69**:2964-2969.

## Measurement of lattice strain induced by ion implantation using Raman spectroscopy

YING Min-ju<sup>1,2,3</sup>, DONG Xi-liang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of  
Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

3. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

**Abstract:** The weak damage induced by 0.28 MeV Zn<sup>+</sup> ion implantation was studied in AlAs/GaAs and GaAs/Ga<sub>0.92</sub>In<sub>0.08</sub>As superlattice samples using Raman spectroscopy. The variation of the average strain in the implanted layers with the implantation dose was evaluated. It was found that the strain levels caused by ion implantation in the dose range of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  to  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  were lower than the reported maximum un-relaxed strain of bulk GaAs. It was shown that the lattice strain caused by ion implantation had become saturated at high implantation doses, indicating that the defect emergence and recombination had reached equilibrium and resulted in a uniform strain field.

**Key words:** Ion implantation; AsGa; Superlattice; Lattice strain; Raman spectroscopy