

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ GaAs<Te>, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Андреева В. Д., Анисимов М. И., Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано влияние импульсного лазерного излучения на структуру кристаллов GaAs. Показано, что модифицированный слой составляет (20—30) мкм, в его тонком приповерхностном слое обнаруживаются выделения Ga в глубине — фазы с поликристаллическим и монокристаллическим состояниями GaAs. Выделение Ga в тонком приповерхностном слое свидетельствует о разложении соединений и возгонке As. В результате этого в слое модифицированного кристалла возможно отклонение состава от стехиометрического.

1. В работе [1] сообщалось о модификации кристаллов GaAs после импульсного лазерного воздействия. Обнаружены изменение спектрального состава люминесценции и увеличение ее интенсивности по сравнению с исходной а также изменение скорости травления приповерхностной области кристалла.

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура модифицированного GaAs.

2. Изучались монокристаллы GaAs<Te> ($n=5.32 \cdot 10^{17}$ см⁻³) с внешней поверхностью, параллельной плоскости (111). Для исследования структуры поверхностного слоя кристаллов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с регистрацией монохроматизированного Fe K_{α} излучения с длиной волны 1.93597 Å. Брегговский угол дифракции изменялся в диапазоне от 0 до 50° в режиме ($\theta-2\theta$)-сканирования. Толщина слоя кристалла, участвующая в образовании дифракционной картины, оценивалась из соотношения [2]

$$d = \frac{K_d \sin \theta}{2\mu},$$

где $\mu=1370$ см⁻¹ — линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей в кристалле GaAs; $K_d=1.39$ для 75 % поглощения интенсивности рентгеновского излучения. Оказалось, что глубина этого слоя для плоскости (111) составляет 3 мкм.

Перед лазерной обработкой контролировалась структура исходных кристаллов. Их дифрактограммы содержали отражение от плоскости (111) с максимумом интенсивности при угле скольжения 17.270° и с явно выраженным уширением профиля линии, которое, как оказалось, было следствием поверхностных микронапряжений после механической обработки кристаллов. После травливания в полирующем травителе HNO₃ : HF : H₂O (3 : 1 : 2) слоя толщиной (50—100) мкм на дифрактограммах наблюдается стандартный дублет отражения от плоскости (111) при углах скольжения 17.270 и 17.300° для линий K_{α_1} и K_{α_2} соответственно и отражения от плоскости (222) при угле 36.480°. Появление дублета и минимальная ширина линий свидетельствуют о снятии механических напряжений. Полуширина K_{α_1} линии при этом составляет $3.49 \cdot 10^{-1}$ рад, а параметр решетки GaAs, определенный по этому отражению, равняется 5.6475 ± 0.0005 Å (по данным работы [2], он составляет 5.646 ± 0.001 Å).

Методика лазерной обработки и определение толщины травленного слоя описаны в работе [1]. Изучение структуры модифицированного слоя по глубине проводили путем послойного травливания кристалла.

3. После воздействия серий импульсов суммарной плотностью энергии 80—90 Дж/см² визуально наблюдается изменение морфологии полированной поверхности кристаллов, напоминающее его оплавление. При этом на дифрактограммах наблюдается смещение K_{α_1} -линии в сторону меньших углов дифракций (от 17.270 до 17.265°) и полуширина ее становится в 2 раза больше. Параметр решетки, определенный по положению этой линии, больше, чем у исходного кристалла, и составляет 5.6489 Å. Наряду с этим на дифрактограммах обнаруживаются отражения, соответствующие поликристаллическому состоянию GaAs, а также отражения, характерные для металлического Ga (рис. 1). Травление кристалла в соляной кислоте, которая практически не растворяет GaAs, приводило к уменьшению интенсивностей линий отражения Ga.

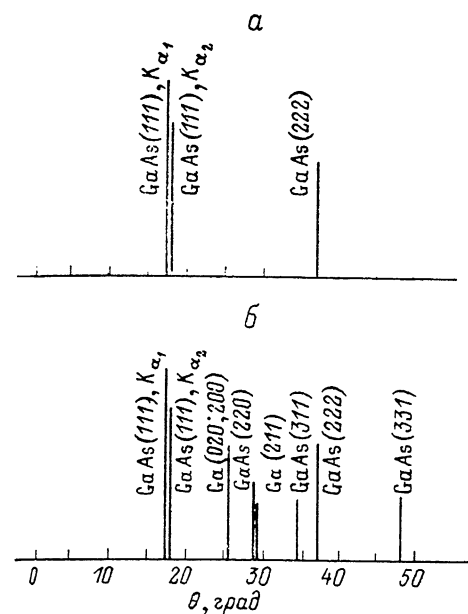


Рис. 1. Штрих-диаграмма фазового состава кристалла GaAs<Te>.

а — до облучения, б — после облучения.

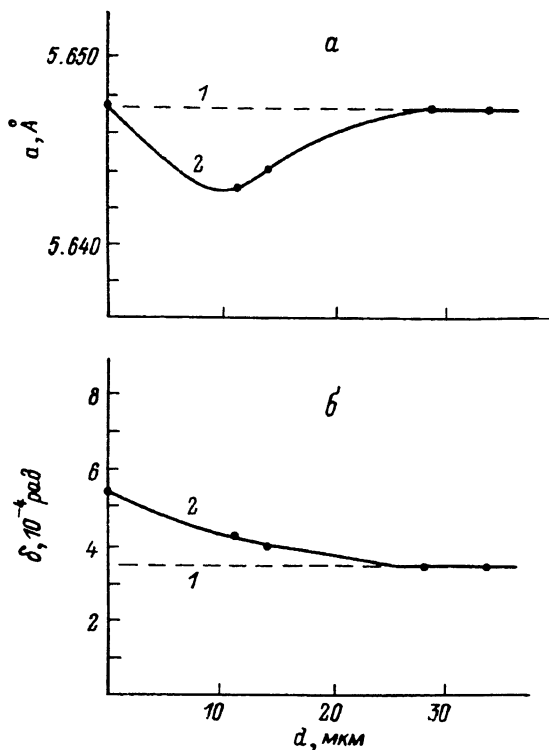


Рис. 2. Изменение параметра решетки (а) и полуширины K_{α_1} -линии (б) по глубине кристалла.

1 — до облучения, 2 — после облучения.

После травления в течение 5 мин на дифрактограммах исчезают отражения Ga, а линии поликристаллического GaAs при этом не изменяются. Стравливание Ga с приповерхностного слоя кристалла приводит также к сужению и смещению линий K_{α_1} в сторону больших углов дифракций (от 17.265 до 17.270°), т. е. происходит возврат к первоначальному его значению. Это означает, что после удаления Ga параметр решетки приповерхностной области кристалла оказывается равным исходному. Однако отметим, что все же полуширина ее остается в 1.5 раза больше исходного значения.

При последнем стравливании кристалла в полирующем травителе отражения Ga не появляются, что свидетельствует об образовании Ga лишь в тонком приповерхностном слое кристалла. Вместе с этим наблюдаются уменьшение интенсивностей линий отражений поликристаллического GaAs, а также сужение и смещение K_{α_1} -линии в сторону больших углов. Смещение линии свидетельствует об уменьшении параметра решетки, характер изменения которого по глубине модифицированного слоя представлен на рис. 2, а. Для всего модифицированного слоя он меньше значения, характерного для исходного кристалла, а наибольшее его отклонение достигается на глубине около 10 мкм. На глубине (20—30) мкм параметр решетки имеет то же значение, что и у исход-

ного кристалла. На этой же глубине происходит восстановление полуширины K_2 -линии (рис. 2, б). При этом дифрактограмма становится такой же, как и у исходного кристалла, т. е. линии поликристаллического GaAs исчезают.

4. Появление выделений Ga в приповерхностной области модифицированного кристалла свидетельствует о разложении GaAs. Предположения о разложении GaAs при импульсном лазерном воздействии высказывались в работах [3-5]. При избыточном содержании Ga в кристаллах GaAs могут наблюдаться следующие собственные дефекты: V_{As} , Ga_{As} , Ga , [6]. Создание таких дефектов приводит к локальным искажениям решетки кристалла. Так, например, согласно [7], появление междоузельных атомов может приводить к увеличению параметра решетки кристалла, а вакансии — к его уменьшению.

Возможно, в результате образования выделений Ga в приповерхностном слое модифицированного кристалла возникают неоднородные локальные напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллитов. Поскольку величина удельного объема Ga больше, чем у GaAs, можно утверждать, что образовавшиеся выделения Ga будут находиться в сжатом состоянии, в то время как по крайней мере приповерхностный слой GaAs оказывается под действием растягивающего напряжения. При этом параметр решетки GaAs оказывается больше своего исходного значения. При растворении выделенного Ga в соляной кислоте это напряженное состояние релаксирует и параметр решетки GaAs уменьшается до исходного значения.

Отклонение параметра решетки по глубине модифицированного кристалла в сторону уменьшения относительно его исходного значения (рис. 2, а), по-видимому, связано с наличием повышенной концентрации вакансий As и их комплексов. Такие дефекты в GaAs подвижны при $T \geq 200^\circ\text{C}$ [8], а следовательно, могут сохраняться при комнатной температуре. Известно также [8], что эти дефекты выступают в роли акцепторов. Это согласуется с тем фактом, что в результате модификации кристалла происходит инверсия типа проводимости с n - на p -тип, которая обнаруживалась методом термозонда. Следовательно, следует полагать, что преобладающими дефектами являются вакансии мышьяка. Их концентрация в атомных долях определяется соотношением [6]

$$[V_{As}] = \frac{\Delta a_0}{a_0},$$

где a_0 — параметр решетки исходного кристалла, Δa_0 — отклонение параметра решетки от исходного. Наибольшее отклонение параметра решетки наблюдается на глубине 10 мкм и составляет 0.0044 \AA . При этом концентрация вакансий мышьяка в атомных долях составляет $7.8 \cdot 10^{-4}$. Тогда концентрация вакансий мышьяка в единице объема будет равна

$$n_V = [V_{As}] n_{At},$$

где n_{At} — концентрация атомов кристалла GaAs. Следовательно,

$$n_V = [V_{As}] \frac{\rho_{GaAs}}{m_0} = [V_{As}] \frac{\rho_{GaAs} N_A}{M_{Ga} + M_{As}}$$

где $\rho_{GaAs} = 5.32 \text{ г/см}^3$ — плотность кристалла GaAs; m_0 — масса одной молекулы; M_{Ga} , M_{As} — массы атомов Ga и As. Согласно расчетам, концентрация вакансий мышьяка составляет $1.72 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ показал, что модифицированный слой составляет (20—30) мкм, в приповерхностной области его обнаруживаются выделения Ga, а в глубине — фазы поликристаллического и монокристаллического состояний GaAs. Образование Ga в тонком приповерхностном слое свидетельствует о разложении соединения и возгонке As. Это может приводить к образованию внутри модифицированного слоя вакансий As и их комплексов, которые в свою очередь приводят к сжатию кристаллической решетки.

Следовательно, следует полагать, что в слое модифицированного кристалла глубиной (20—30) мкм происходит отклонение состава от стехиометрического.

Список литературы

- [1] Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1880—1882.
- [2] Миркин Г. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1960.
- [3] Джаманбалин К. К., Дмитриев А. Г., Сокол-Номоконов Э. Н. // Электрон. техн. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1989. В. 1 (198). С. 73—75.
- [4] Ursu J., Stasiu V., Nanu L. et al. // Phys. St. Sol. 1985. V. A88. N 2. P. 415—419.
- [5] Tokuda Jun, Takai Mikio, Sano Kenji, Namba Susumu // Japan. J. Appl. Phys. 1987. Pt 2. V. 26. N 4. P. 270—272.
- [6] Саморуков Б. Е. Нестехиометрия полупроводниковых соединений. Л., 1984. 94 с.
- [7] Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., 1969. 496 с.
- [8] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 246 с.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Получена 19.10.1989
Принята к печати 23.01.1990