

## ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ КРИСТАЛЛОВ GaAs, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Андреева В. Д., Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г.

Установлено, что термический отжиг модифицированных лазерным излучением кристаллов GaAs, в котором присутствуют поликристаллы GaAs и поверхностные включения металлического Ga, приводит к упорядочению его структуры. Исчезает поликристаллическое состояние GaAs, а поверхностные атомы Ga диффундируют в глубь кристалла, занимая места вакансий мышьяка. При этом в спектрах ФЛ исчезает *D*-полоса и появляется *E*-полоса с энергией максимума 1.32 эВ (77 К). Показано, что природа *E*-полосы связана с антиструктурными дефектами типа Ga<sub>As</sub>.

1. В работах [1, 2] сообщалось о модификации кристаллов GaAs излучением импульсного лазера. Показано, что модифицированный слой составляет 20—30 мкм; в его тонком поверхностном слое обнаруживаются выделения Ga, а в глубине — фазы с поликристаллическим и монокристаллическим состояниями GaAs. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) вместо краевой и примесной полос, характерных для исходного кристалла, после облучения появляется новая *D*-полоса, интенсивность которой на порядок превосходит интенсивность краевой полосы исходного кристалла. Подробно *D*-полоса изучалась в работе [3].

Цель настоящей работы — изучение влияния термического отжига на структуру и люминесцентные свойства модифицированных кристаллов GaAs.

2. Для сравнения изучались структура и спектры ФЛ исходных и модифицированных кристаллов до и после термического отжига. Исходными были кристаллы GaAs<Te> с концентрацией электронов  $(3 \div 6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и ориентацией (111). ФЛ изучалась в интервале температур  $77 \div 220 \text{ К}$ . Методика измерения люминесценции и лазерной обработки описана в работе [1]. Для изучения структуры кристаллов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3; методика исследования описана в работе [2]. Показано, что лазерное воздействие приводит к инверсии типа проводимости исходных кристаллов *n*-типа. Термический отжиг проводили в атмосфере H<sub>2</sub> при  $T=600 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{отж}}=30 \text{ мин}$ ), при этом тип проводимости как исходных, так и модифицированных кристаллов не изменялся.

На дифрактограммах исходных кристаллов в режиме ( $\theta-2\theta$ )-сканирования наблюдались отражения от плоскости (111), что характерно для ориентировки исходного монокристалла. В спектрах люминесценции этих кристаллов при 77 К наблюдались две характерные полосы: краевая полоса с энергией максимума 1.507 и примесная — 1.24 эВ (рис. 1).

На дифрактограммах модифицированных кристаллов наблюдались отражения, соответствующие поликристаллическому и монокристаллическому состояниям GaAs, а также — отражения, характерные для металлического Ga. В спектрах люминесценции модифицированных кристаллов наблюдалась лишь одна асимметричная *D*-полоса с энергией максимума 1.42 эВ и полушириной  $\sim 0.09 \text{ эВ}$  (77 К) (рис. 1).

3. Термический отжиг исходных кристаллов не приводит к изменению его структуры, но вместе с тем в спектрах ФЛ наблюдаются некоторые изменения. Интенсивность в максимуме краевой полосы при 77 К уменьшается на 40 %; изменяется примесная полоса: отчетливо проявляются полосы с энергиями ма-

ксимума 1.47, 1.35 и 1.27 эВ, интенсивности которых сравнимы с интенсивностью краевой полосы (рис. 1).

Полосу 1.47 эВ связывают с излучательными переходами свободных электронов на акцепторные уровни германия [4], а полосы 1.35 и 1.27 эВ обычно связывают с комплексами атома меди соответственно  $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$  [5] и  $\text{CuTe}$  [6].

Термический отжиг модифицированных кристаллов приводит к исчезновению поликристаллического состояния GaAs и металлического Ga. Очевидно,

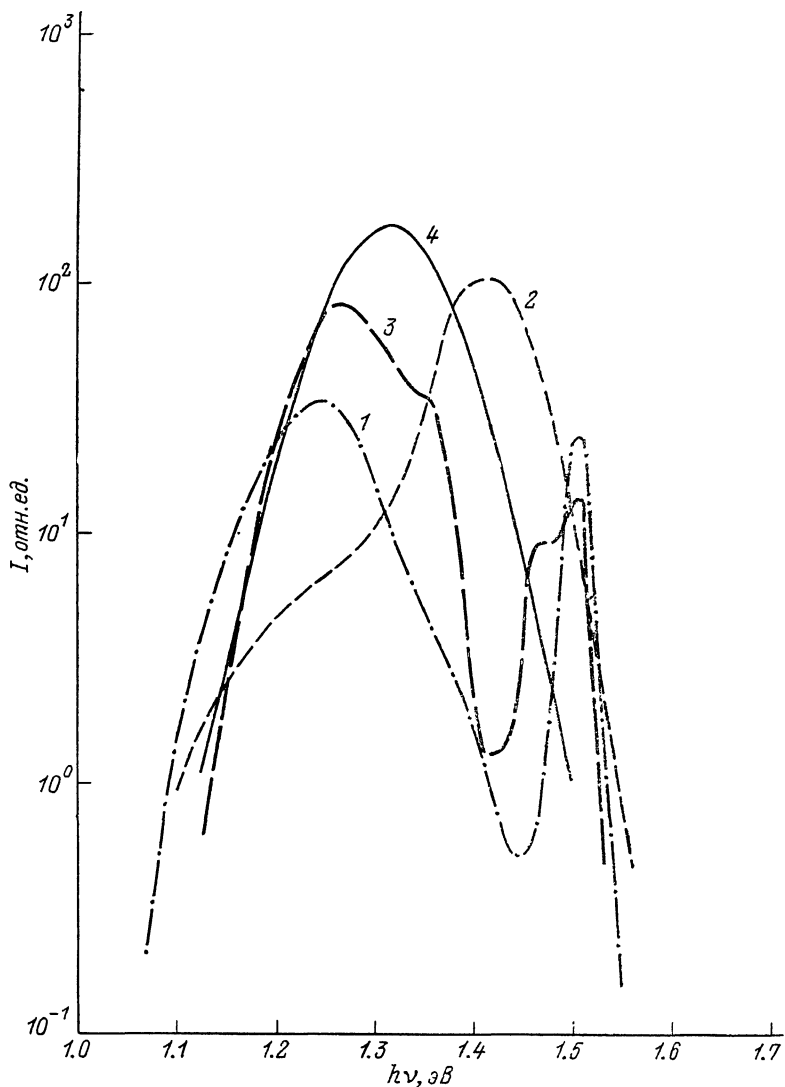


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов (77 К).

1 — исходный GaAs(Te); 2 — модифицированный лазерным излучением; 3 — исходный GaAs(Te) после термического отжига; 4 — модифицированный кристалл после термического отжига.

исчезновение поликристаллического состояния GaAs связано с процессами собирательной рекристаллизации, т. е. мелкие кристаллические образования, полученные в результате лазерного воздействия, переходят в более крупные кристаллы, в то время как исчезновение поверхностных включений металлического Ga может быть связано с диффузией атомов Ga в глубь кристалла.

Термический отжиг модифицированных кристаллов также приводит к изменению спектров ФЛ. При этом в спектрах ФЛ при 77 К исчезает D-полоса, характерная для модифицированного кристалла, и появляется лишь одна сим-

метричная полоса с энергией максимума 1.32 эВ и полушириной  $\sim 0.12$  эВ (рис. 1).

Следует отметить, что изменение последовательности обработки исходного кристалла (первоначально термический отжиг и последующее лазерное воздействие) не приводит к появлению полосы 1.32 эВ. При такой последовательности обработки появляется только  $D$ -полоса, характерная для кристалла,

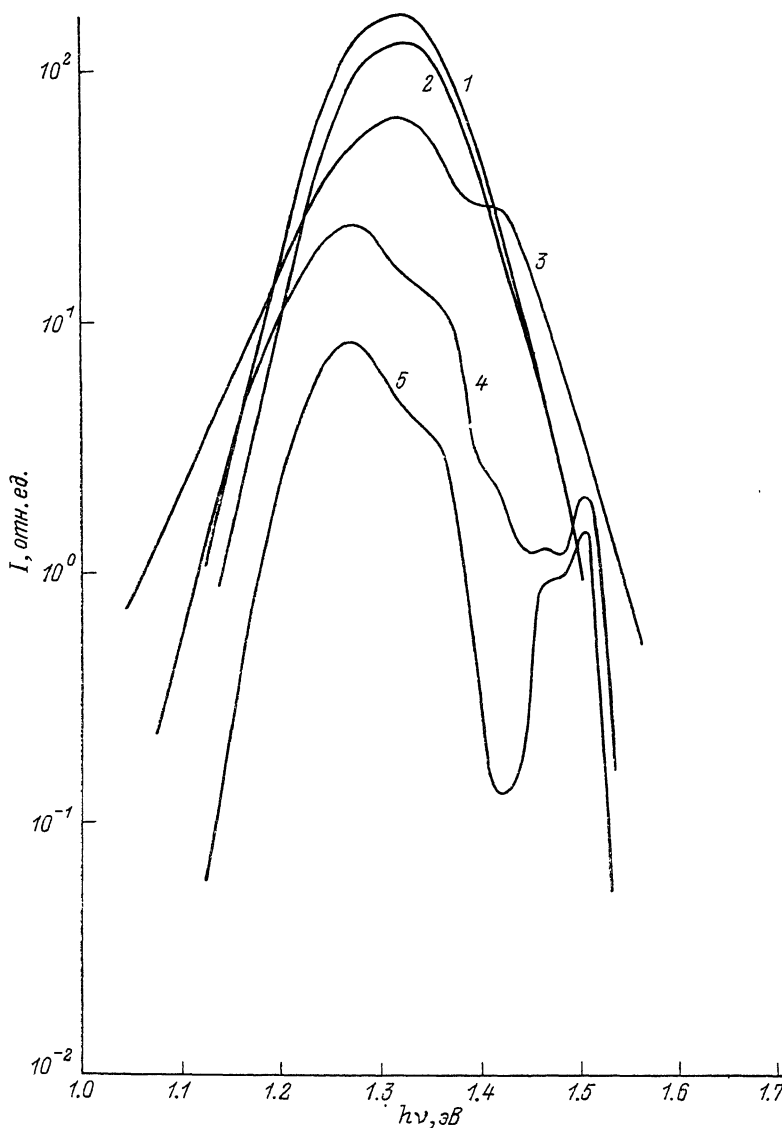


Рис. 2. Спектры ФЛ модифицированных кристаллов GaAs после термического отжига (77 К) на различной глубине  $d$  от поверхности кристалла.

$d$ , мкм: 1 — 0, 2 — 4, 3 — 17, 4 — 30, 5 — 40.

подвергнутого лазерному воздействию без предварительного термического отжига. Это означает, что люминесцентные свойства модифицированных лазерным излучением кристаллов не зависят от того, подвергался кристалл или нет предварительному термическому отжигу. Таким образом, можно считать, что полоса 1.32 эВ появляется только после термического отжига модифицированных кристаллов. В дальнейшем будем называть ее  $E$ -полосой.

Интенсивность в максимуме и интегральная интенсивность этой полосы превышают соответствующие параметры  $D$ -полосы модифицированного кристалла

в 2 и 3 раза, а интенсивность краевой полосы исходного кристалла в 10 и 40 раз соответственно.

Изучение распределения люминесценции по глубине кристалла при послойном стравливании показало, что интенсивность  $E$ -полосы монотонно уменьшается от поверхности в глубь кристалла (рис. 2). При этом, начиная с глубины 15—17 мкм, проявляется  $D$ -полоса, характерная для модифицированного

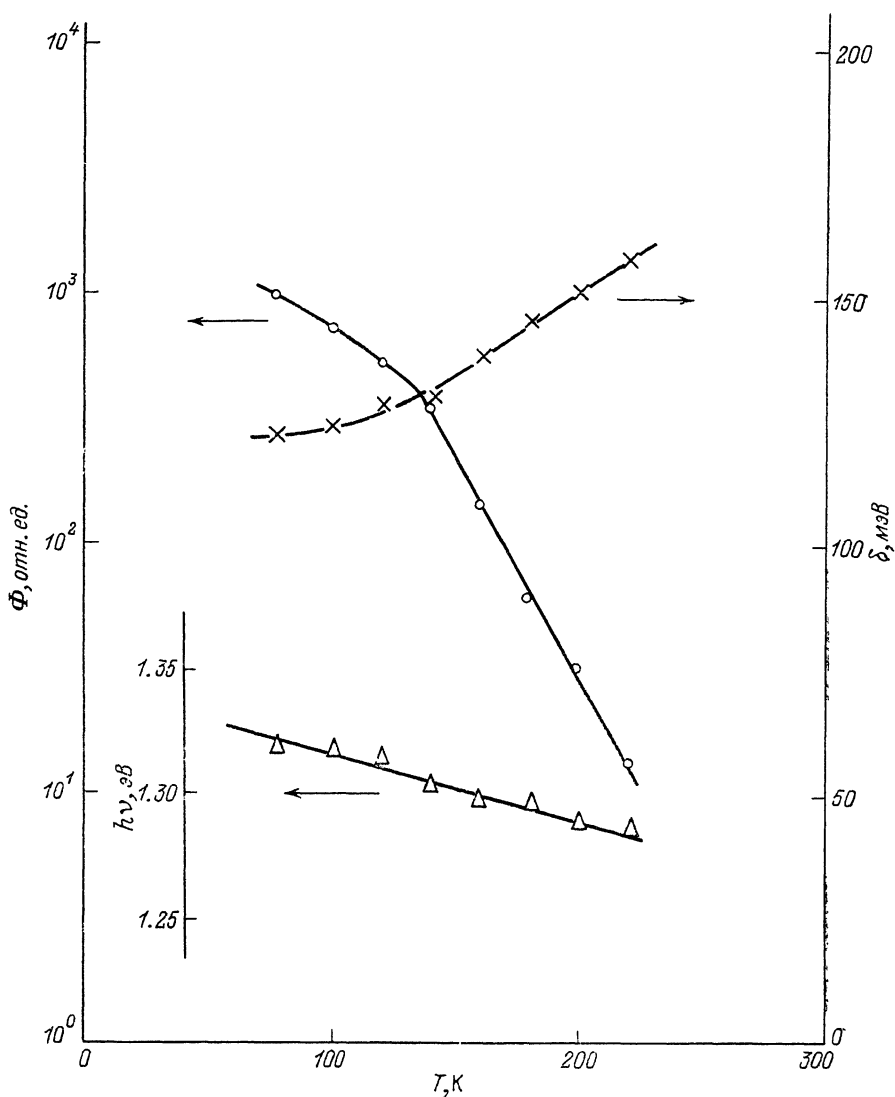


Рис. 3. Температурные зависимости интегральной интенсивности  $\Phi$ , полуширины  $\delta$  и энергии максимума  $h\nu_m$   $E$ -полосы.

кристалла. После стравливания 30 мкм полосы  $E$  и  $D$  не обнаруживаются и появляются полосы, характерные для исходного кристалла, подвергнутого термическому отжигу; на глубине 40 мкм наблюдается их полное восстановление по составу и интенсивности. Дальнейшее стравливание кристалла не приводит к изменениям в спектрах ФЛ.

Интегральная интенсивность этой полосы с ростом температуры уменьшается и при  $T > 220$  К она не обнаруживается. При  $T > 130$  К это уменьшение, как и у  $D$ -полосы модифицированного кристалла, экспоненциальное (рис. 3), но характеристическая энергия  $\varepsilon^* = 2.2$  мэВ оказывается несколько меньше соответствующего значения для  $D$ -полосы модифицированного кристалла (2.4 мэВ) [3].

Полуширина этой полосы с ростом температуры увеличивается (рис. 3), причем в области  $T > 130$  К это увеличение также качественно совпадает с поведением  $D$ -полосы модифицированного кристалла и происходит по линейному закону. При этом температурный коэффициент полуширины ( $\beta = 3.2 \times 10^{-4}$  эВ/К)  $E$ -полосы примерно в 2 раза меньше, а ее параметр  $\delta_0 = 86$  мэВ примерно в 2 раза больше соответствующих параметров  $D$ -полосы модифицированного кристалла.

Однако температурные зависимости  $h\nu_E$  и  $h\nu_D$  качественно различаются. Так,  $h\nu_D$  с ростом температуры изменяется немонотонно и при  $T = 140 \div 150$  К достигает своего минимального значения, в то время как  $h\nu_E$  с ростом температуры монотонно уменьшается по линейному закону с характеристическими параметрами  $h\nu_0 = 1.343$  эВ и  $\alpha = 2.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К (рис. 3).

Сравнение температурных зависимостей параметров люминесценции  $E$ - и  $D$ -полос дает возможность считать, что природа люминесценции их различна, хотя в появлении их определяющую роль играет лазерное излучение.

4. Происхождение  $E$ -полосы, по-видимому, связано с образованием дефектов типа  $\text{Ga}_{\text{As}}$ . В пользу этого предположения говорит, с одной стороны, корреляция между структурными изменениями кристалла и спектрами ФЛ, а с другой — энергетическое положение  $E$ -полосы.

Как показано в работе [2], при лазерной обработке исходных монокристаллов GaAs происходят разложение соединения и возгонка мышьяка. В результате в приповерхностной области образуются вакансии мышьяка, хаотическое распределение которых приводит к появлению в спектрах ФЛ  $D$ -полосы [3]. Непосредственно у поверхности этих вакансий так много, что избыточный Ga образует макроскопические области металла [2].

Как указывалось выше, при термическом отжиге модифицированных кристаллов поверхностные включения металлического Ga исчезают. При этом атомы Ga диффундируют в глубь кристалла, вероятно, по вакансиям мышьяка, образуя дефекты типа  $\text{Ga}_{\text{As}}$ , что приводит к исчезновению  $D$ - и появлению  $E$ -полосы. Изменение интенсивностей этих полос по глубине кристалла согласуется с этими представлениями.

Согласно [7], дефекты вида  $\text{Ga}_{\text{As}}$  в кристаллах GaAs выступают в роли акцепторов, энергетический уровень которых расположен примерно на 200 мэВ выше потолка валентной зоны. Если считать, что  $E$ -полоса обусловлена переходами свободных электронов на акцепторные уровни  $\text{Ga}_{\text{As}}$ , то следует ожидать  $h\nu_E = E_g - E_a$ , что составляет примерно 1.32 эВ (77 К) и согласуется с результатами эксперимента.

Таким образом, предположение о диффузии атомов Ga по вакансиям мышьяка при термическом отжиге, приводящей к образованию дефектов вида  $\text{Ga}_{\text{As}}$ , представляется весьма вероятным.

#### Список литературы

- [1] Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1880—1882.
- [2] Андреева В. Д., Анисимов М. И., Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 1010—1013.
- [3] Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 1. С. 93—98.
- [4] Kressel H. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4383.
- [5] Hwang C. J. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 4307.
- [6] Quesser H. J., Fuller C. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4895.
- [7] Elliott K. R. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. N 3. P. 274—276.

Ленинградский государственный  
технический университет

Получена 18.04.1991  
Принята к печати 14.05.1991