

# Рентгенодифракционное исследование изменения реальной структуры монокристаллов CdTe в результате лазерного облучения

© И.Л. Шульпина, В.В. Ратников, О.А. Матвеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Irene.Shulpina@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2000 г.)

Высокоразрешающими методами рентгеновской топографии и дифрактометрии исследовано изменение реальной структуры монокристаллов CdTe в результате теплового воздействия импульсного лазерного излучения высокой мощности ( $1.6\text{--}1.97\text{ J/cm}^2$ ). Показано, что в этих условиях в области облучения в тонком поверхностном слое формируется ячеистая дислокационная структура с повышенной плотностью дислокаций и с большими микроразориентациями по сравнению с необлученной частью кристалла. Определены ее характеристики, оценена толщина слоя с измененной структурой.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-18309).

Лазерное внедрение примесей в материалы является современной технологической операцией и широко используется при создании приборных структур в оптоэлектронике. Однако оно сопровождается тепловым воздействием, результатом которого может быть изменение реальной структуры материала и связанное с ним изменение электрофизических свойств. Поэтому актуально исследование структуры облученных кристаллов. Особенностью лазерного внедрения примесей в монокристаллы CdTe является разогрев только тонкого поверхностного слоя [1]. Соответственно изменения в структуре затрагивают лишь поверхностный слой. В [2,3] методом рентгеновской топографии было показано, что с увеличением мощности лазера от  $0.3$  до  $16\text{ J/cm}^2$  происходит сначала улучшение структуры поверхностного слоя облученной области, обусловленное отжигом поверхностных дефектов, а затем ухудшение с возникновением, развитием и деградацией упорядоченной сетки тонких двойников и перестройкой ее в ячеистую дислокационную структуру. При этом ячеистая дислокационная структура в области облучения не могла быть разрешена в деталях однокристалльным методом обратного отражения при малых углах падения рентгеновского пучка. Только применение двухкристалльного метода позволило идентифицировать тип структуры. В настоящей работе для повышения разрешения деталей структуры был применен двухкристалльный метод топографии при малой дисперсии падающего пучка с тем, чтобы найти оптимальные условия съемки кристаллов, а затем использовался комплекс методов высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии для получения о данной структуре дополнительных количественных данных и всестороннего ее описания.

Изменение структуры кристаллов CdTe в результате теплового воздействия импульсного лазерного облучения в режиме внедрения примесей при большой мощности пучка связано с явлением рекристаллизации — мгновенным расплавлением и последующей кристалли-

зацией тонкого поверхностного слоя. Толщина расплавленного слоя определяется обычно расчетами исходя из мощности лазера и теплофизических свойств CdTe. В литературе существует большой разброс данных об этой толщине [1,4]. Тем более ничего не известно о толщине слоя, в котором происходит изменение структуры, хотя это представляет несомненный интерес, поскольку без этого невозможно создание различных приборов. Определить толщину этого слоя методами топографии нам не удалось, однако оставалась надежда сделать это на основе высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии [5].

## 1. Описание образцов

Исследовались кристаллы, выращенные из расплава в безградиентном тепловом поле печи [6]. Образцы размером  $8 \times 8 \times 1.5\text{ mm}$  вырезались из монокристаллических пластин, ориентированных по плоскости (111). Поверхность образцов приготавливалась механической шлифовкой и полировкой с последующим длительным химическим травлением для удаления нарушенного слоя. Отбор образцов для исследований производился по оценке их реальной структуры на основе рентгено топографического метода обратного отражения [2]. Отобранные образцы были свободны от блоков и имели наиболее однородную структуру, но содержали субзерна и малоугловые границы. Они характеризовались наличием макронапряжений и средней плотностью дислокаций  $\approx 10^5\text{ cm}^{-2}$ , что типично для лучших кристаллов CdTe, выращенных из расплава.

Для облучения образцов использовался импульсный лазер ОГМ-40 с рубиновой головкой (длина волны  $\lambda = 0.694\text{ }\mu\text{m}$ , коэффициент поглощения  $K = 6 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ ), длительность импульса составляла  $20\text{ ns}$ . Для фокусировки и выравнивания интенсивности излучения по сечению пучка применялся фокон-

**Таблица 1.** Данные расчета угловой дисперсии рабочего пучка  $D$  и полуширины  $\omega$  двухкристальной кривой для определения оптимальных условий съемки кристаллов CdTe

Монохроматор			Образец CdTe, (111)			
Кристалл, ориентация	$hkl$ , геометрия	$\omega_m$ , arcsec	$-m$ , $hkl$	$\omega_0$ , arcsec	$D$ , arcsec	$\omega$ , arcsec
Ge(111)	111, ас.	3.1	620, ас.	1.8	72	72.1
Ge(111)	333, с.	4.2	620, ас.	1.8	10.8	15.4
Ge(211)	422, с.	10.0	620, ас.	1.8	20.0	22.5
Si(100)	400, с.	3.4	620, ас.	1.8	47.0	47.2
Si(211)	422, с.	2.8	620, ас.	1.8	14.4	15.3
Si(111)	331, ас.	1.25	422, ас.	3.5	5.4	6.7

кварцевый усеченный конус, входной конец которого матирован, с выходным диаметром 0.7 см. Образец устанавливался на расстоянии 0.05 мм от выходного конца фокона. Облучение производилось в интервале мощностей 1.61–1.97 J/cm<sup>2</sup>. Область облучения имела вид круга диаметром 0.7 см.

## 2. Методы исследования

Для исследования использовались высокоразрешающие методы топографии и дифрактометрии в геометрии Брэгга. Для топографических исследований применялся двухкристальный метод по схеме  $n, -m$  [5]. Поскольку в этом методе разрешение изображений дефектов улучшается с уменьшением дисперсии рабочего пучка и ширины двухкристальной кривой, с помощью расчета, а потом экспериментальной реализации были определены оптимальные условия съемки кристаллов.

Дисперсия рабочего пучка  $D$  и полуширина двухкристальной кривой отражения  $\omega$  рассчитывались по формулам динамической теории дифракции рентгеновских лучей [7]

$$D = \Delta\lambda/\lambda(\operatorname{tg} \theta_m - \operatorname{tg} \theta_0), \quad (1)$$

$$\omega = (\omega_m^2 + \omega_0^2 + D^2)^{-1/2}, \quad (2)$$

где

$$\omega_{m,0} = 2C\chi_h \sqrt{\sin(\theta + \alpha)/\sin(\theta - \alpha)} e^{-M} / \sin 2\theta. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta\lambda/\lambda$  — дисперсия длины волны для  $K\alpha_1$ -линии,  $\theta_{m,0}$  — угол Брэгга для монохроматора и образца,  $\omega_{m,0}$  — полуширина кривой отражения монохроматора и образца,  $C$  — поляризационный фактор,  $\chi_h$  — Фурье-компонента поляризуемости,  $e^{-M}$  — тепловой множитель,  $\alpha$  — угол между отражающей плоскостью и поверхностью кристаллов. Данные расчетов сведены в табл. 1.

Наилучшие условия для разрешения деталей структуры соответствовали последней строке табл. 1. В эксперименте оказалось, что в асимметричном отражении 331 от совершенного кристалла кремния в ориентации поверхности (111) можно получить рабочий пучок рентгеновских лучей с малой угловой расходимостью и относительно высокой интенсивностью. При использовании асимметричного отражения 422 от образца CdTe не было необходимости сканировать кристалл и фотопластинку в течение экспозиции.

При дифрактометрических исследованиях применялись двух- и трехкристальные методы. Использовались 111- и 333-отражения в симметричной геометрии Брэгга, а также отражение 620 в асимметричной геометрии для  $\text{Cu}K\alpha_1$ -излучения. В трехкристальном методе кривые отражения записывались для  $\theta$ - и  $\theta-2\theta$ -мод сканирования.

## 3. Результаты исследования

1) Необлученные образцы. Исходные необлученные образцы были неоднородны по площади поверхности и характеризовались фрагментарным типом структуры. Размер фрагментов изменялся в пределах 0.4–1 мм. Разориентация фрагментов была порядка 10–20°. Образцы содержали малоугловые границы и отдельные включения (предположительно Te) для них были характерны остаточные макронапряжения. Тип их дислокационной структуры ячеистый. Ячейки имели неправильную форму. Средний линейный размер дислокационных ячеек составлял 40–50 мкм, средняя плотность дислокаций по данным топографических исследований  $\approx 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Двухкристальные кривые качания исходных образцов показывали постоянное изменение формы при смещении вдоль кристалла. Из анализа трехкристальных  $\theta$ - и  $\theta-2\theta$ -кривых следовало, что в образцах отсутствуют градиенты межплоскостного расстояния вдоль нормали к поверхности и форма кривых обусловлена угловыми разворотами фрагментов кристаллов из-за остаточных

**Таблица 2.** Полуширины кривых дифракции ( $\omega_{\theta, \theta-2\theta}$ ) и плотности хаотических ( $\rho$ ) и образующих малоугловые границы ( $\rho^{cl}$ ) дислокаций

Образец CdTe	$\omega_{\theta}^{111}$ , arcsec	$\omega_{\theta-2\theta}^{111}$ , arcsec	$\omega_{\theta}^{333}$ , arcsec	$\omega_{\theta-2\theta}^{333}$ , arcsec	$\rho$ , $10^8$ cm $^{-2}$	$\rho^{cl}$ , $10^6$ cm $^{-2}$
Исходный	21	21	38	14		
№ 1	141	31	110	46	0.5	3.5
№ 2	250	38	119	55	1.6	6.3

макронапряжений и неравномерно распределенных дислокаций. В то же время измерение трехкристалльных кривых в схеме с фиксированным положением образца и вращающимся анализатором, которое позволяет разделить в дифрагированной интенсивности динамическую и некогерентную составляющие, показало, что в рефлексе 111 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, глубина поглощения  $1.7 \mu\text{m}$ ) рассеяние полностью некогерентно. Аналогичный результат для химико-механически полированных образцов CdTe был получен ранее [7] и указывал на наличие разупорядоченного поверхностного слоя в результате недостаточной химической полировки.

2) Облученные образцы. Область облучения диаметром  $0.7 \text{ cm}$  характеризовалась повышенной интенсивностью рентгеновского отражения по сравнению с необлученной областью образцов. Структура ее при исследовании однокристалльным методом обратного отражения не разрешалась. При использовании двухкристалльного метода по схеме  $n, -m$ , в котором роль монохроматора выполнял монокристалл германия в отражении 111 для  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, детали структуры облученной области начали разрешаться, и можно было предполагать мелкочаеистый тип дислокационной структуры. Топограммы высокого разрешения, полученные в условиях использования в качестве монохроматора кристалла кремния в асимметричном отражении 331, подтвердили ячеистый характер дислокационной структуры в зоне облучения. Форма дислокационных ячеек неправильная, их средний линейный размер  $15\text{--}20 \mu\text{m}$ . Это в 2.5 раза меньше, чем размер дислокационных ячеек в объеме кристаллов и за пределами области облучения. Средняя плотность дислокаций в облученной области была оценена в  $\approx 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . За счет более высокой плотности дислокаций и более мелких дислокационных ячеек степень однородности структуры в облученной области выше, чем вне ее и в исходных кристаллах. При малой угловой дисперсии рабочего пучка отдельные фрагменты облученной области образцов выходят из отражения.

Данные дифрактометрического исследования облученных образцов приведены в табл. 2.

В первой строке этой таблицы даны значения полуширины кривых отражения вне области облучения. Рассчитанные по динамической теории рассеяния рентгенов-

ских лучей полуширины для 111- и 333-отражений равны соответственно 20.7 и 4.7'. Во второй и третьей строках приведены значения полуширин кривых отражения для двух мощностей лазерного пучка.

Практически во всех исследованных образцах существует нарушенный поверхностный слой, связанный, по-видимому, с недостаточной химической полировкой.

Лазерное облучение приводит к существенному уширению брэгговских кривых, что отражает возрастание дисперсии вектора обратной решетки, главным образом, из-за разориентации. При этом однородность структуры в целом выше в области облучения, чем вне ее, за счет измельчения областей когерентного рассеяния. Исходные кристаллы, а также облученные образцы вне области лазерного облучения характеризуются фрагментарной структурой с угловым разворотом фрагментов относительно друг друга порядка  $10\text{--}20''$ . Размер фрагментов составляет  $0.4\text{--}1.0 \text{ mm}$ . Параметр решетки не изменяется.

Оценка плотности дислокаций была проведена сначала в предположении их хаотического распределения по [8]

$$\rho = \omega^2 / 4.35b^2, \quad (4)$$

где  $b = 0.458 \text{ nm}$  — вектор Бюргерса дислокаций. В экспериментальные значения полуширин вносилась поправка на собственную полуширину дифракционных кривых и изгиб образцов. На основании модели хаотического распределения дислокаций для структуры всех исследованных образцов следовало возрастание плотности дислокаций до  $0.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  при мощности лазерного излучения  $1.61 \text{ J/cm}^2$  и  $1.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  при мощности  $1.97 \text{ J/cm}^2$ . Однако топографические исследования не подтверждают такой плотности дислокаций ни в исходных, ни в облученных образцах кристаллов и указывают на такой тип структуры, при котором дислокации в основном сосредоточены в стенках дислокационных ячеек. Тогда была использована модель образования дислокациями малоугловых границ в стенках микрозерен или ячеек. В этом случае плотность дислокаций может быть рассчитана по формуле [9]

$$\rho^{cl} = \omega^2 / (2.1b\tau_x), \quad (5)$$

значение расстояния между границами  $\tau_x$  было взято из данных топографических исследований.

Анализ значительного уширения кривых отражения облученных кристаллов по сравнению с исходными привел к заключению, что основной причиной этого являются микроразвороты дифрагирующих плоскостей или областей когерентного рассеяния (ячеек).

При анализе дифракционных данных учитывалась разная глубина поглощения рентгеновских лучей для отражения 111, 333 и 620 ( $1.7$ ,  $5.0$  и  $1.5 \mu\text{m}$  соответственно). Близость значений глубины поглощения и полуширин кривых качения для 111- и 620-отражений, с одной стороны, и резкое уменьшение анизотропии узла обратной решетки для 333-отражения, с другой, давали

нам основание считать, что дифрагированная интенсивность 111- и 620-отражений в основном определяется поверхностным слоем с иной структурой, чем в объеме кристалла, а интенсивность 333-отражения формируется и лежащей ниже его частью образца. Таким образом, толщина слоя кристалла с изменившейся в результате лазерного облучения структурой могла быть оценена как глубина поглощения рентгеновских лучей для отражения 111 и 620, т.е.  $\approx 1.5 \mu\text{m}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Отметим хорошее совпадение данных, полученных методами топографии и дифрактометрии, за исключением оценки плотности дислокаций в предположении хаотического их распределения. Для правильной оценки этой характеристики дислокационной структуры стала необходимой корреляция дифрактометрических и топографических результатов исследования. По нашему мнению, это связано с тем, что в интервале плотностей дислокаций  $5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  хаотическое распределение дислокаций в объемных кристаллах наблюдается редко, и, как правило, характерен ячеистый тип дислокационной структуры с выстраиванием дислокаций в более или менее плотные стенки на границах ячеек неправильной формы. В определенных условиях (при эпитаксии, диффузии примесей и др.) могут образовываться ячейки правильной формы как элементы сетки дислокаций несоответствия, но и в этих случаях распределение дислокаций далеко от хаотического. Это надо иметь в виду при оценке плотности дислокаций на основании исследования реальной структуры кристаллов косвенными (а не прямыми) методами.

Таким образом, в результате импульсного лазерного облучения с мощностью пучка  $1.6 - 2.0 \text{ J/cm}^2$  происходит изменение реальной структуры поверхностного слоя толщиной  $\approx 1.5 \mu\text{m}$ . При этом облученный кристалл представляет собой своеобразный сэндвич, основной объем которого имеет типичную крупноячеистую дислокационную структуру, а тонкий поверхностный слой — мелкоячеистую с повышенной плотностью дислокаций и большими микроразориентациями между ячейками. Такая структура реализуется довольно редко. Поэтому представляет интерес изучение ее проявления в процессах лазерного внедрения различных примесей, а также в оптических и других свойствах образцов [10].

#### Список литературы

- [1] R.O. Bell, M. Touloumonde, P. Siffert. *J. Appl. Phys.* **19**, 313 (1979).
- [2] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. *ФТТ* **40**, 1, 68 (1998).
- [3] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. *ФТТ* **42**, 3, 548 (2000).

- [4] Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Лакеенков, Ю.Н. Сосновский, В.Ю. Тимашенко, Н.Г. Чеченин. *ФТТ* **40**, 2, 209 (1998).
- [5] D.K. Bowen, V.K. Tanner. *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography*. Taylor and Francis, London (1998). P. 252.
- [6] Патент № 143391 от 20.06.86.
- [7] В.В. Ратников, Л.М. Сорокин, В.Н. Иванов-Омский, К.Е. Миронов, И.А. Герко, В.К. Ергаков, В.Н. Меринов. Письма в *ЖТФ* **14**, 15, 1410 (1988).
- [8] P. Gay, P.B. Hirsch, A. Kelly. *Acta Met.* **1**, 2, 315 (1953).
- [9] P.F. Fewster. *J. Appl. Cryst.* **22**, 1, 64 (1989).
- [10] Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. Письма в *ЖТФ* **24**, 11, 1 (1998).