

Тепловое воздействие импульсного лазерного излучения на реальную структуру монокристаллов CdTe

© И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев

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

(Поступила в Редакцию 5 августа 1999 г.)

Изменения в реальной структуре монокристаллов CdTe под влиянием импульсного облучения рубиновым и неодимовым лазерами, связанные главным образом с тепловым воздействием на тонкий поверхностный слой, были изучены методом отражения рентгеновской дифракционной топографии.

В зависимости от энергии излучения наблюдались значительные изменения реальной структуры поверхностного слоя кристаллов: интегральное улучшение структуры поверхностного слоя за счет релаксации микронапряжений (1), образование, развитие и деградация упорядоченной двойниковой структуры рекристаллизации (2), формирование мелкоячеистой дислокационной структуры (3). Эти изменения практически не затрагивали остальной объем кристаллов.

Обсуждаются механизмы этих изменений, а также способы их наблюдения и контроля.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, (гранты № 98-02-18309 и № 97-02-18331).

Различные виды лазерной обработки материалов, в том числе лазерное внедрение примесей, относятся к новейшим технологиям создания современных приборов. Однако сопровождающее облучение тепловое воздействие приводит в той или иной степени к изменению реальной структуры материалов и может оказывать существенное влияние на электрические свойства приборов. Поэтому исследование изменений реальной структуры кристаллов под действием облучения является актуальной задачей [1,2].

В отношении полуизолирующих кристаллов CdTe с высокими временами жизни носителей заряда основным преимуществом лазерного внедрения примесей перед другими способами легирования является разогрев только тонкого поверхностного слоя. CdTe очень чувствителен к нагреву [3], и можно ожидать, что структурные изменения в нем под действием лазерного излучения будут значительными и сосредоточенными в тонком приповерхностном слое. Как было показано в [4], перспективным методом исследования этих изменений является рентгенотопографический метод обратного отражения при малых углах падения.

CdTe является сильно поглощающим материалом, и его дифракционное рентгеновское исследование имеет особенности. Они хорошо изучены [5–7] и позволяют методом обратного отражения при использовании $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения исследовать реальную структуру поверхностного слоя толщиной от 1 до долей μm . В этих условиях объемная дислокационная структура кристаллов CdTe, которая обычно имеет ячеистый характер, практически не выявляется и не мешает исследованию дефектов поверхностного слоя.

В данной работе рентгенотопографический метод обратного отражения в одно- и двухкристальном вариантах является основным методом исследования структурных изменений, происходящих в CdTe под влиянием

теплого воздействия мощного импульсного лазерного излучения в условиях, близких к режимам внедрения легирующих примесей.

1. Условия эксперимента

В работе использовался импульсный лазер ОГМ-40 с двумя головками: рубиновой (длина волны $\lambda = 0.694 \mu\text{m}$) и неодимовой ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$), длительность импульса в обоих случаях составляла 20 ns. При облучении рубиновым лазером поглощение лазерного излучения происходит в приповерхностной области кристалла CdTe (коэффициент поглощения $K = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [8]), осуществляя ее разогрев. Излучение неодимового лазера слабо поглощается кристаллом ($K = 1\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ [8]), поэтому использовались образцы CdTe с нанесенной вакуумным испарением пленкой легирующей примеси (например, Al), которая после облучения химически стравливалась. Облучение проводилось со стороны, обратной нанесенной пленке. При этом, поглощаясь в пленке, лазерное излучение разогревает приконтактную область кристалла.

Использование Nd:YAG-лазера объясняется нашими экспериментами [9] по лазерному внедрению примесей в CdTe. Легирование путем расплавления пленки примеси Nd:YAG-лазером с последующим растворением в ней CdTe и его рекристаллизацией дает хорошие результаты и представляется нам предпочтительней действия рубинового лазера, излучение которого, сильно поглощаясь в CdTe, создает высокую концентрацию неравновесных носителей заряда ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), что способствует сильному дефектообразованию [10], а также приводит к интенсивному испарению поверхностного слоя кристалла.

Особенно четко проявляется целесообразность использования Nd:YAG-лазера в диапазоне энергий 0.2–0.4 J/cm². В этом случае легированный слой тонкий — 200–300 Å, а действие легирования на реальную

структуру слабое, т.е. ожидается, что оно обуславливается главным образом разогревом приповерхностного слоя кристалла. При энергиях облучения $0.4\text{--}1.8\text{ J/cm}^2$ действие легирования на структуру может быть значительным, поэтому для этих энергий использовался в основном рубиновый лазер. Однако в этом случае при энергиях больше 0.6 J/cm^2 на поверхности кристаллов *n*-типа образуется слой *p*-типа проводимости, что объясняется преимущественным испарением Cd. Нарушается стехиометрический состав, поверхностный слой обогащается вакансиями кадмия, являющимися акцепторами. Чтобы предотвратить испарение материала и уменьшить нарушение стехиометрического состава приповерхностного слоя, на некоторые образцы наносились защитные пленки аморфного SiO_2 ($\sim 1400\text{ \AA}$), которые не препятствовали лазерному облучению и рентгенотопографическому исследованию кристаллов.

Для фокусирования и выравнивания интенсивности излучения по сечению пучка использовался фокон — кварцевый усеченный конус, входной конец которого матирован, с выходным диаметром 0.7 cm . Образец устанавливался практически вплотную к выходному концу фокона (рис. 1). Облучение производилось в широком интервале мощностей — $0.2\text{--}1.9\text{ J/cm}^2$.

Исследовались кристаллы CdTe, выращенные из расплава в безградиентном тепловом поле печи [11]. Образцы размерами $8 \times 8 \times 1.5\text{ mm}^3$ вырезались из монокристаллических пластин, ориентированных в основном по плоскости (111). Поверхность образцов готовилась механической шлифовкой и полировкой с последующей длительной химической полировкой для удаления нарушенного поверхностного слоя. В результате длительного химического травления поверхность образцов принимала слабовыпуклую форму (рис. 1).

Реальная структура кристаллов исследовалась рентгенотопографическим методом обратного отражения [4]. Использовались CuK_α (30 kV , 20 mA) и MoK_α (50 kV , 20 mA) излучения и серия как симметричных, так и асимметричных отражений. Расходимость падающего пучка задавалась щелью ($\sim 2\text{ angle min}$) или определялась шириной кривой дифракционного отражения кристалла — монохроматора. В качестве монохроматора использовались монокристаллы Ge в симметричном и асимме-

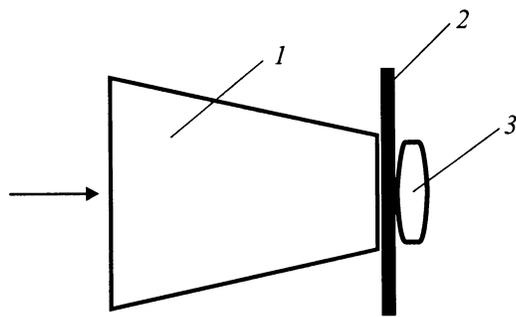


Рис. 1. Схема расположения фокона (1), предметного стекла (2) и образца (3), имеющего слабовыпуклую форму.

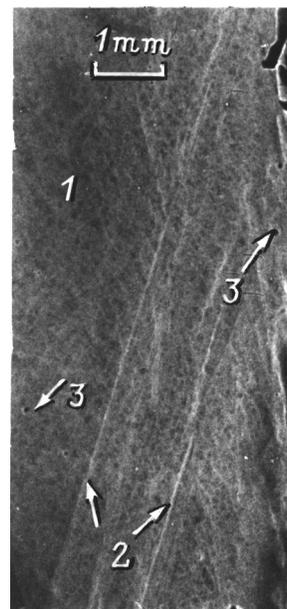


Рис. 2. Исходная (до облучения) типичная реальная структура кристаллов CdTe. Рентгеновская топограмма, полученная однокристалльным методом отражения в MoK_α -излучении, рефлекс 444. Контраст позитивный (белые изображения отвечают повышенной интенсивности дифракционного отражения). 1 — ячеистая дислокационная структура, 2 — малоугловые границы, 3 — включения.

тричном (фактор асимметрии $b = 25$) отражении 111. Оценка степени структурного несовершенства образцов осуществлялась с помощью телевизионной установки типа "Старт". Детальные исследования производились на основе анализа топограмм, регистрируемых на фотопластинках для ядерных исследований с толщиной эмульсии 15 и $50\text{ }\mu\text{m}$ с разрешением ~ 200 линий/mm.

Образцы, отобранные для исследований, были свободны от блоков и имели наиболее однородную структуру, однако в них присутствовали субзерна, малоугловые границы и макронапряжения, что типично для кристаллов CdTe, выращенных из расплава. Плотность дислокаций, оцененная по топограммам в MoK_α -излучении и 444-отражении, была $10^4\text{--}10^5\text{ cm}^{-2}$ (рис. 2). Дислокационная структура имела ячеистый характер. В небольшом количестве кристаллы содержали мелкие включения, предположительно Te [12].

2. Экспериментальная процедура

Реальная структура исходных образцов CdTe с поверхностью (111) могла быть оценена на основе топограмм, полученных в CuK_α -излучении и 444-отражении в однокристалльной установке, поскольку все возможные дефекты, кроме дислокаций в объеме кристалла, которые плохо видны, в этих условиях могли быть выявлены [5]. Однако после лазерного облучения, особенно при малых энергиях $\sim 0.3\text{--}0.5\text{ J/cm}^2$, этот способ был признан

неадекватным из-за недостаточной чувствительности к нарушениям поверхностного слоя кристаллов. В этом случае использовались асимметричные отражения 422, 531, 331, 440, 620 и 711. В этом ряду слева направо быстро уменьшается угол падения рентгеновских лучей. Глубина проникновения рентгеновских лучей, определяемая как глубина, с которой пучок выходит с интенсивностью в 10% относительно падающей, уменьшается для отражений этого ряда от 4 до $0.7 \mu\text{m}$. Более медленно, но также уменьшается и экстинкционная длина. Как было показано в [5,7], в этих условиях первичная экстинкция перестает играть активную роль в формировании изображений дефектов. Контраст дефектов становится преимущественно ориентационным. Преимущество в выявлении по сравнению с объемными дефектами типа единичных дислокаций приобретают дефекты тонкого поверхностного слоя типа царапин, включений, двойников, с которыми связаны локальные разориентации кристаллической решетки, а также детали рельефа поверхности. Как показывает экспериментальный опыт, исследования сильнопоглощающих кристаллов методом отражения при малых углах падения, отличие топограмм, полученных в одном и том же отражении в одно- и двухкристальном вариантах, состоит лишь в несколько лучшем разрешении изображений в последнем случае. Тип контраста дефектов в обоих случаях один и тот же (ориентационный). Чувствительность к дефектам определяется главным образом дисперсией падающего пучка.

Экспериментальным путем было найдено, что наиболее универсальные условия с точки зрения выявления всех возможных дефектов поверхностного слоя кристаллов CdTe после лазерного облучения осуществляются для отражения 620. Для него угол падения рентгеновских лучей близок к 5° , а двойной брэгговский угол — к 90° . В этом случае для получения топограмм со всей поверхности образцов размером $8 \times 8 \text{mm}^2$ не требовалось сканирования образца и фотопластинки, и при установке последней перпендикулярно отраженному пучку масштаб изображения не искажался. Поэтому это отражение в дальнейших исследованиях было выбрано основным.

3. Результаты

Как было показано в [4], лазерное облучение образцов CdTe в интервале энергий $0.2\text{--}0.3 \text{J/cm}^2$ как для рубинового, так и Nd:YAG-лазеров приводило к общему (интегральному) улучшению реальной структуры поверхностного слоя и не изменяло структуру объема кристалла под тонким поверхностным слоем в области облучения. Это свидетельствует об отжиге поверхностного слоя образцов под влиянием лазерного облучения, результатом которого является релаксация микронапряжений, связанных с дефектами поверхности.

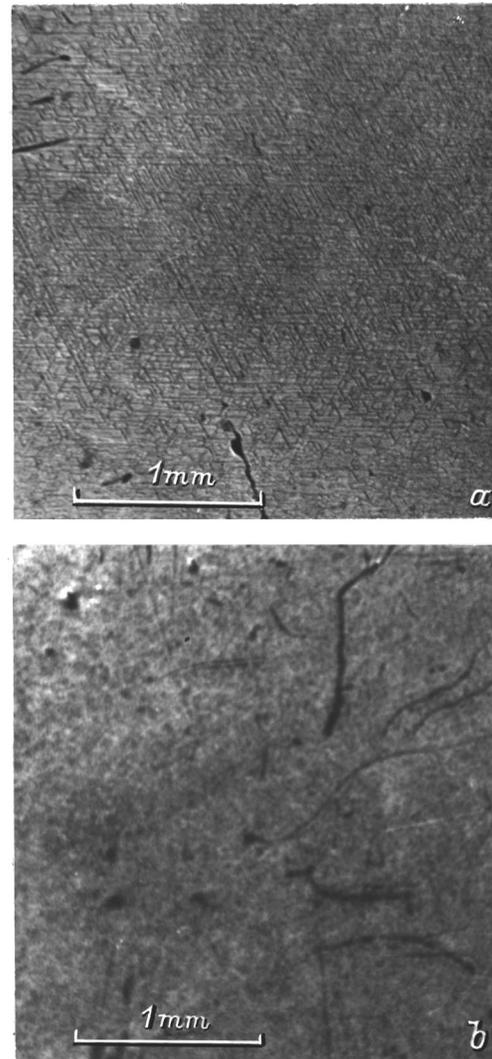


Рис. 3. Типы реальной структуры поверхностного слоя кристалла CdTe в области облучения рубиновым лазером с энергией a — 1.4J/cm^2 , b — 1.8J/cm^2 . Обе рентгеновские топограммы получены методом обратного отражения в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении, рефлекс 620. Контраст позитивный. a — однокристальная, демонстрирующая двойниковую структуру слоя, b — двухкристальная, иллюстрирующая ячеистую дислокационную структуру.

При увеличении энергии облучения рубиновым лазером наблюдалось постепенное образование мозаичной двойниковой структуры поверхностного слоя. Этот эффект был впервые обнаружен при энергии $\sim 0.8 \text{J/cm}^2$ и состоял в появлении сетки тройной симметрии с границами вдоль $\langle 211 \rangle$ -направлений в центре зоны облучения. Длина границ изменялась от 250 до $50 \mu\text{m}$. При увеличении энергии облучения размер ячеек сетки измельчается, сетка распространяется на всю область облучения, за исключением тонкого периферийного кольца шириной $\sim 300 \mu\text{m}$. Одновременно она становится более равномерной (рис. 3, a).

Анализ топограмм, полученных в разных отражениях, в том числе в трех отражениях типа 422, позволил по изменению контраста границ ячеек сетки установить природу границ. Они представляют собой симметричные двойники, пересекающие поверхность образцов (111) по направлениям $\langle 211 \rangle$. В пользу такого заключения говорит отрицательный (ниже фона) контраст, а также закон погасания изображений, типичный для планарных дефектов [13]. Таким образом, мы наблюдаем образование в процессе лазерного облучения мозаичной структуры, сформированной двойниками. По нашему мнению, ее можно рассматривать как специфическую структуру рекристаллизации поверхностного слоя.

Замечено, что образование этого типа структуры зависит не только от энергии облучения, но и от степени структурного совершенства поверхности образцов, определяемой главным образом продолжительностью химического травления. При одной и той же энергии облучения $\sim 1.4 \text{ J/cm}^2$ на нерабочей поверхности образцов, качество химической полировки которой ниже, двойниковая структура не образуется.

Присутствие на поверхности образцов во время облучения Al-пленки (например, при облучении Nd:YAG-лазером), которая может растворяться в CdTe, тоже оказывает влияние на образование двойниковой структуры.

Часть экспериментов с облучением рубиновым лазером была проведена с предварительно напыленной на поверхность образцов аморфной пленкой SiO_2 толщиной 1400 \AA , чтобы предотвратить испарение ингредиентов CdTe.

Было обнаружено, что это несколько изменяет, но полностью не предотвращает процесс испарения. В результате все наблюдавшиеся ранее (без пленки SiO_2) явления изменения реальной структуры поверхностного слоя под действием лазерного облучения сохраняются, но происходит в несколько измененных интервалах энергии. Осаждение пленки SiO_2 в основном не изменило полученные ранее результаты.

При увеличении энергии облучения до 1.6 J/cm^2 наблюдается постепенная деградация правильной структуры сетки, начиная с центра области облучения. Ячейки сетки измельчаются и приобретают неправильную форму, структура сетки в целом разупорядочивается. При энергии облучения 1.8 J/cm^2 в упорядоченном виде она остается лишь у периферии области в тонком кольце. Изображения деталей сетки плохо разрешаются на топограммах, полученных однокристалльным методом. Для улучшения разрешения использовался двухкристалльный метод (так называемая схема $n, -m$ [13]). Первыми кристаллами в схеме, выполняющими роль монохроматора и коллиматора излучения, были кристаллы германия, устанавливаемые в 111-отражение по Брэггу в симметричной или асимметричной геометрии дифракции. В последнем случае это давало возможность получить не только более широкий (в b раз) пучок лучей, но и снизить его расходимость в $b^{1/2}$ раз. Этот прием вместе с тем, что исследуемый кристалл CdTe выводился в

такое отражение 620, при котором меньше сказывалась разориентация отдельных фрагментов его структуры, чем в других отражениях данного типа, позволил добиться достаточного разрешения, чтобы судить о типе дефектов, составляющих неупорядоченную сетку. Таким образом была идентифицирована мелкоячеистая дислокационная структура облученной области поверхностного слоя (рис. 3, *b*). Контраст ее изображения на топограммах положительный (выше фона). За пределами области облучения исходная (обычно крупноячеистая) дислокационная структура кристаллов CdTe не претерпела каких-либо существенных изменений.

Таким образом, при больших энергиях облучения рекристаллизованный поверхностный слой имеет мелкоячеистую дислокационную структуру и сосуществует в кристалле с практически не изменившейся исходной (до облучения) крупноячеистой дислокационной структурой. В результате образуется сэндвич, дислокационная структура верхнего слоя которого отличается от остального объема в первом приближении только размерным фактором. Она может отличаться также строением стенок ячеек и обусловленной им микроразориентацией. Однако чтобы убедиться в последнем, необходимы электронно-микроскопические исследования.

Пока не удалось определить толщину рекристаллизованного слоя в наших условиях облучения. Привлечение для этих целей рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения не дало результата из-за высокого уровня неоднородности исходного материала и связанной с ним невозможности измерений.

Как отмечалось в [4], лазерное облучение кристаллов CdTe в условиях касания кристаллом предметного стекла, разделяющего кристалл и фокус, приводило к образованию периодических контуров интенсивности на топограммах и наблюдалось визуально на стекле и кристалле. Было выяснено, что это явление связано с неплоской (слабо выпуклой) формой поверхности кристалла, получающейся в результате длительного химического травления, и образующимся зазором переменной толщины между этой поверхностью и стеклом. Это приводило к неоднородности светового и теплового полей. В практическом плане это вредное явление. Мы показали, что оно полностью исчезает при увеличении зазора уже до 50 \mu m .

4. Обсуждение

Обсудим материаловедческие и методические аспекты работы. В результате теплового воздействия, сопровождающего мощное импульсное лазерное облучение кристаллов CdTe, в режимах легирования примесями обнаружены несколько стадий структурной перестройки поверхностного слоя.

Уже при небольшой энергии облучения $\sim 0.3 \text{ J/cm}^2$, когда толщина расплавленного слоя в результате нагрева кристалла по расчетам [8] составляет всего $250\text{--}300 \text{ \AA}$,

происходит интегральное улучшение реальной структуры поверхности кристаллов. Однако при этом еще не наблюдается существенного изменения структуры поверхностного слоя. Существенная перестройка структуры поверхностного слоя и четко наблюдаемая рекристаллизация происходят при более высокой энергии $\sim 0.8 \text{ J/cm}^2$, что соответствует глубине расплавленного слоя $\sim 1400 \text{ \AA}$ [8] и более [14]. По нашему мнению, режим облучения с четко выраженной рекристаллизацией расплавленного слоя представляется наиболее целесообразным при лазерном внедрении примесей. Он очень важен при создании ряда приборов и в особенности детекторов ядерного излучения, для работы которых крайне необходимо сохранить высокое структурное совершенство всего объема кристалла. Проведенные исследования позволяют определить этот режим с учетом структуры поверхностного слоя.

Существенная перестройка структуры поверхностного слоя CdTe реализуется путем образования мозаичной двойниковой структуры рекристаллизации. С увеличением энергии облучения она проходит стадию развития и деградации, переходя при энергии $\sim 1.6 \text{ J/cm}^2$ из упорядоченной в виде сетки с ячейками правильной формы к менее упорядоченной в виде мелкоячеистой дислокационной структуры. При этом структурная перестройка поверхностного слоя практически не затрагивает объем кристалла.

Наблюдаемая динамика структурных изменений поверхностного слоя кристаллов CdTe под действием лазерного облучения, по нашему мнению, в немалой степени обусловлена особенностью физических (главным образом тепловых) свойств CdTe в сочетании с импульсным характером облучения. Нагрев под действием излучения может быть настолько интенсивным, что вызывает расплавление поверхностного слоя и испарение Cd. В условиях испарения Cd происходит очень интенсивный отток тепла, и кристаллизация расплавленного слоя происходит чрезвычайно быстро [14]. Первыми дефектами, способными образоваться при высокой скорости кристаллизации, оказываются симметричные двойники, а не дислокации, поскольку энергия их образования в CdTe ниже, чем дислокаций. Только тогда, когда более высокая энергия облучения приводит к расплавлению более толстого слоя, двойниковая структура перестраивается в мелкоячеистую дислокационную структуру.

Наблюдаемая картина периодических замкнутых контуров как на поверхности образцов и стекле, так и на топограммах [4], является, по нашему мнению, отражением макрокартины интерференционного светового поля, формирующегося в зазоре переменной толщины между предметным стеклом и слабовыпуклой поверхностью образцов (рис. 1). Интенсивности света в пучностях и во впадинах могут отличаться весьма значительно, что приводит к соответствующему распределению температуры на поверхности кристалла, обеспечивая локальное расплавление, испарение и осаждение продуктов испарения как на поверхности кристалла, так и на предметном

стекле. Видимость контуров невооруженным глазом на стекле и образце обусловлена их цветностью и различной рассеивающей способностью разных участков поверхности образца. Механизм формирования изображений контуров на рентгеновских топограммах более сложен. Ориентационная природа контраста изображений дефектов в используемых нами методах наблюдения предполагает, что в основе образования контуров интенсивности лежит периодическая деформация кристаллической поверхности и связанное с ней периодическое изменение углового диапазона дифрагированных лучей. Наблюдающееся явление интересно с точки зрения формирования рентгеновского изображения, и его изучение будет продолжено. Однако ясно, что наблюдаемая нами картина в виде контуров не имеет ничего общего с картинками рентгеновского муара, а также известными узорами типа спекл и рипплз, описываемых в [15]. В пользу первого заключения свидетельствует прежде всего отсутствие зависимости рентгеновских изображений контуров от величины дифракционного вектора, а в пользу второго — масштаб контуров на кристалле.

Список литературы

- [1] Ф.Х. Мирзоев, В.Л. Панченко, Л.А. Шелепин. УФН **166**, 1, 3 (1996).
- [2] C. An, H. Tews, G. Cohen-Solal. J. Cryst. Growth **59**, 1, 289 (1982).
- [3] А.Т. Ақобирова, О.А. Матвеев, С.М. Рывкин, А.Х. Хусаинов. ФТП **10**, 11, 2127 (1976).
- [4] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. ФТТ **40**, 1, 209 (1998).
- [5] И.Л. Шульпина. Кристаллография **39**, 2, 270 (1994).
- [6] И.Л. Шульпина, Т.С. Аргунова, В.В. Ратников. ЖТФ **65**, 4, 180 (1995).
- [7] I.L. Shulpina, T.S. Argunova. J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, A47 (1995).
- [8] R.O. Bell, M. Toulermonde, P. Siffert. J. Appl. Phys. **19**, 313 (1979).
- [9] Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. Письма в ЖТФ **24**, 1, 1 (1998).
- [10] В.И. Емельянов, П.К. Кашкаров. Поверхность **2**, 1, 77 (1990).
- [11] Патент № 1431391 от 20.06.86; Бюллетень изобретений — 09 (1996).
- [12] J. Shen, D.K. Aidun, L.L. Regel, W.R. Wilcox. J. Cryst. Growth **132**, 1, 250 (1993).
- [13] В.К. Tanner. X-ray diffraction topography. Pergamon Press (1976). P. 174.
- [14] Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Лаксенков, Ю.Н. Сосновских, В.Ю. Тимошенко, Н.Г. Чеченин. ФТТ **40**, 2, 209 (1998).
- [15] J.F. Young, T.E. Sipe, H.M. van Driel. Phys. Rev. **B30**, 2001 (1984).