

06;07;11

## Деградация арсенида галлия при воздействии эксимерного лазера

© А.В. Градобоев, А.И. Федоров

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
634055 Томск, Россия  
E-mail: lfmi@asd.tomsk.su

(Поступило в Редакцию 12 июня 1999 г. В окончательной редакции 29 марта 2000 г.)

Представлены результаты исследования механизма деградации поверхности арсенида галлия в результате воздействия мощного эксимерного лазера с плотностью мощности в диапазоне от пороговой до плотности мощности, приводящей к локальному плавлению поверхности. Выявлено два механизма деградации поверхности, первый из которых связан с формированием тонкого приповерхностного слоя нестехиометрического модифицированного арсенида галлия при плотности мощности лазерного излучения более  $1 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ , а второй — с образованием отдельной фазы галлия. Образование отдельной фазы галлия может происходить как при воздействии одиночного импульса лазерного излучения с плотностью мощности более  $2.7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , так и при воздействии нескольких импульсов с меньшей плотностью мощности. Установлено эмпирическое соотношение между плотностью мощности и количеством воздействующих импульсов, приводящих к формированию отдельной фазы галлия. Установлено также, что в результате воздействия лазерного излучения на границе "холодный" арсенид галлия—"горячий" арсенид галлия формируются периодические структуры дефектов в виде блочных структур, ориентированных по направлениям [100].

### Введение

К настоящему времени выполнено достаточно большое количество работ по исследованию деградации поверхности GaAs при воздействии импульсного лазерного излучения с различной длиной волны [1–3]. При этом основное внимание уделяется исследованиям при плотности мощности, приводящей к расплавлению поверхности полупроводника. В [4,5] нами представлены результаты исследования деградации поверхности GaAs в результате воздействия импульсного лазерного излучения УФ диапазона в области пороговой плотности мощности. Под пороговой плотностью мощности излучения в данном случае понимается такая плотность мощности, начиная с которой обнаруживается деградация поверхности полупроводника. Целью данной работы является исследование механизмов деградации поверхности арсенида галлия в результате воздействия мощного эксимерного лазера с плотностью мощности в диапазоне от пороговой до плотности мощности, приводящей к локальному расплавлению поверхности арсенида галлия.

### Методика проведения исследований

В качестве источника импульсного излучения использовали импульсно-периодический XeCl лазер с длиной волны 308 nm, апертурой излучения  $1 \cdot 2.5 \text{ cm}^2$ , длительностью импульса от 10 до 50 ns, частотой следования импульсов от 1 до 10 Hz и мощностью излучения от 0.01 до 1 MW [6,7]. Энергия излучения измерялась колориметром ИМО-2Н. С целью повышения однородности распределения энергии по сечению пучка в большинстве случаев использовались различные диафрагмы. Форма импульсов излучения регистрировалась осциллографом

ИИ-7 и С8-14 путем использования фотоприемника ФЭК-22СПУМ.

Таким образом, импульс лазерного излучения характеризовали плотностью мощности за один импульс, величину которой определяли расчетным путем по результатам измерения мощности импульса и его формы. Изменение импульсной плотности мощности осуществлялось как за счет изменения электрических режимов работы лазера, так и за счет применения фокусировки излучения кварцевой линзой. Результат действия лазерного излучения на поверхность арсенида галлия характеризовали плотностью мощности за один импульс и количеством воздействующих импульсов. При этом количество воздействующих импульсов определялось по результатам регистрации времени воздействия излучения и частоты следования импульсов.

В качестве объекта исследований нами использовались излучающие диоды, активные элементы которых представляют собой слои AlGaAs, сформированные методом жидкофазной эпитаксии на арсенидогаллиевой подложке. Диоды изготавливались путем использования стандартных методов фотолитографии, скрайбирования на отдельные кристаллы и термокомпрессионной сборки в металлопластиковые корпуса. Воздействие лазерного излучения осуществлялось на арсенидогаллиевую подложку диодов, при этом площадь пучка лазерного излучения существенно превышала площадь подложки. Это позволяет в данном случае исключить из рассмотрения краевые эффекты, возникающие на границе "горячий" арсенид галлия в зоне действия излучения—"холодный" арсенид галлия вне зоны действия излучения. Исследуемые диоды характеризовали интегральной мощностью оптического излучения, выводимого через подложку, и спектром оптического излучения. Указанные характеристики измерялись для каждого индивидуального диода на различных стадиях исследований. Следует особо под-

черкнуть, что с целью упрощения обработки экспериментальных данных во всех случаях мощность излучения диодов нормировалась на значение мощности до начала испытаний.

Для оценки и контроля температуры активной области излучающего диода в процессе воздействия лазерного излучения осуществлялся контроль прямого напряжения смещения при заданном рабочем токе. Это было необходимо для исключения дополнительной деградации мощности излучения диода вследствие повышения температуры его активной области в результате воздействия лазерного излучения, так как нас интересует деградация мощности излучения, обусловленная появлением нестехиометрического слоя вблизи поверхности арсенида галлия. Кроме того, измерялись вольт-амперные характеристики диодов до и после воздействия с целью исключения случаев деградации активной области диода вследствие воздействия излучения.

Каждый экспериментальный результат, представленный в данной работе, является средним значением результатов испытания партии диодов в количестве не менее 5 штук. Все исследования выполнены при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре.

Исследования также проводились на эпитаксиальных слоях арсенида галлия, концентрация электронов в которых изменялась в диапазоне от  $2 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , выращенных методом газовой фазной эпитаксии в хлоридной системе на сильнолегированных подложках. В этом случае площадь пучка лазерного излучения была существенно меньше площади эпитаксиальной структуры, что приводило к проявлению отмеченных выше краевых эффектов, которые более подробно будут рассмотрены ниже при анализе результатов исследований.

Для исследования нарушенных слоев арсенида галлия, формируемых вблизи обрабатываемой поверхности вследствие воздействия УФ лазерного излучения, нами использовались следующие методы. Измерение спектра оптического излучения диода, выводимого через арсенидогаллиевую подложку, производилось для исследования природы дефектов в нарушенном нестехиометрическом слое арсенида галлия. Для определения толщины нарушенного слоя использовались две независимые методики. Первая из них заключается в том, что измеряют мощность излучения диода, подвергнутого воздействию лазерного излучения, удаляют часть нарушенного слоя в полирующем травителе на основе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  [8] и повторяют измерение мощности излучения диода. Указанная процедура повторяется циклически до полного восстановления мощности излучения диода. Это свидетельствует о том, что нарушенный нестехиометрический слой модифицированного лазерным излучением арсенида галлия удален полностью. Данная методика позволяет определять толщину нарушенного слоя с погрешностью 3–5  $\mu\text{m}$ .

Вторая методика определения толщины нарушенного слоя заключается в проведении измерений профиля распределения микрокатодолуминесценции по сколу

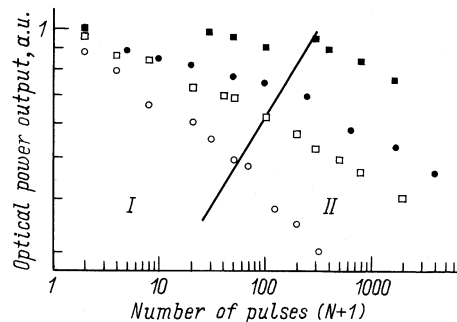
арсенидогаллиевой структуры, подвергнутой лазерному воздействию. Эти измерения проводились с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-202, оборудованного специальной микрокатодолуминесцентной приставкой. Разрешение по сколу в данном случае варьировалось от 0.8 до 1  $\mu\text{m}$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Используемое нами лазерное излучение УФ диапазона находится вне окна прозрачности арсенида галлия, что приводит к поглощению мощности в тонком приповерхностном слое. Неизменная величина прямого напряжения излучающего диода в процессе воздействия свидетельствует как об отсутствии дополнительной генерации носителей тока в активной области, так и о том, что развивающийся вблизи поверхности градиент температуры ее не достигает.

На рис. 1 представлены экспериментально установленные результаты исследования деградации мощности излучения диодов в зависимости от количества воздействующих импульсов лазерного излучения с различной плотностью мощности. Анализ результатов позволяет выдвинуть предположение о существовании двух механизмов деградации приповерхностного слоя арсенида галлия в результате воздействия лазерного излучения (области I и II на рис. 1).

Воздействие лазерного излучения на поверхность арсенида галлия в области I приводит к его разложению, которое сопровождается уходом мышьяка в окружающую атмосферу [1–5]. При этом формируется приповерхностный нестехиометрический слой модифицированного арсенида галлия, который содержит большое количество вакансий мышьяка  $V_{\text{As}}$  и галлия в подрешетке мышьяка  $\text{Ga}_{\text{As}}$ . Указанные выше дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации для собственного излучения активной области излучающего диода, что подтверждается результатами исследования спектров излучения до и после воздействия лазерного излучения.

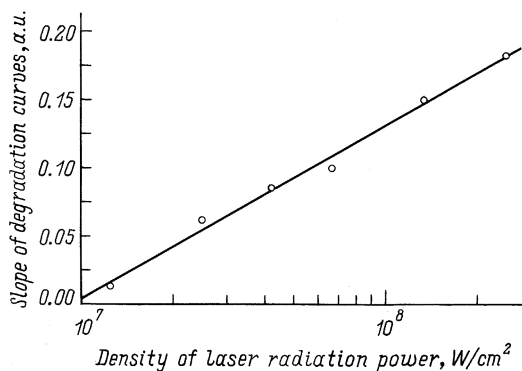


**Рис. 1.** Деградация мощности излучения диодов в результате воздействия импульсного лазерного излучения. Плотность мощности лазерного излучения,  $\text{W}/\text{cm}^2$ : ■ —  $1.25 \cdot 10^7$ , ● —  $2.5 \cdot 10^7$ , □ —  $6.7 \cdot 10^7$ , ○ —  $2.5 \cdot 10^8$ , прямая линия разделяет области проявления двух механизмов деградации.

Введение этих центров безызлучательной рекомбинации в приповерхностном слое арсенида галлия (через который выводится излучение активной области диода) приводит к деградации мощности излучения диода. Таким образом, зависимости мощности излучения диодов от плотности мощности лазерного излучения позволяют исследовать динамику деградационных процессов в приповерхностном слое арсенида галлия. Зависимости, установленные для области  $I$ , позволяют определить пороговую плотность мощности лазерного излучения, начиная с которой развиваются деградационные процессы в приповерхностном слое арсенида галлия. На рис. 2 представлена зависимость наклона кривых деградации мощности излучения диодов от плотности мощности лазерного излучения для области  $I$  (рис. 1). Эти результаты позволяют определить величину пороговой плотности мощности лазерного излучения, равную  $9.6 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ , которая согласуется с ранее опубликованными результатами [1–5].

Далее рассмотрим результаты исследования толщины нарушенных слоев, формируемых лазерным излучением с плотностью мощности в области  $I$  вблизи поверхности арсенида галлия. В табл. 1 представлены типичные результаты измерения мощности излучения диодов до и после полного или частичного химического удаления нарушенного слоя. Как видно, полное удаление нарушенного слоя приводит к полному восстановлению мощности излучения диода. Таким образом, используемая нами методика контроля мощности излучения диодов при контролируемом удалении нарушенного слоя химическим травлением позволяет установить как толщину нарушенного слоя, так и зависимость параметров нарушенного слоя от энергетических характеристик лазерного излучения.

В табл. 2 представлены результаты измерения толщины нарушенных слоев, формируемых лазерным излучением вблизи поверхности арсенида галлия, которые получены как методом химического травления, так и методом измерения профиля микрокатодолюминесценции по сколу. Полученные нами результаты совпадают с известными литературными данными [9]. Анализ результа-



**Рис. 2.** Зависимость наклона кривых деградации мощности излучения диодов в области  $I$  от плотности мощности импульсного лазерного излучения.

**Таблица 1.** Восстановление мощности излучения диодов в результате удаления нарушенного слоя химическим травлением

Плотность мощности лазерного излучения, $\text{W/cm}^2$	Мощность излучения диода, а.е.					
	$1.25 \cdot 10^7$	0.90	0.93	0.97	0.98	1.00
$6.7 \cdot 10^7$	0.46	0.48	0.52	0.63	0.87	0.98
$2.5 \cdot 10^7$	0.29	0.30	0.47	0.51	0.73	0.78
Толщина удаленности слоя, $\mu\text{m}$	0	5	10	15	20	25

**Таблица 2.** Толщина нарушенного слоя для различных плотностей мощности лазерного излучения, определенная различными способами

Плотность мощности лазерного излучения, $\text{W/cm}^2$	Толщина нарушенного слоя, $\mu\text{m}$	
	химическое травление	микрокатодолюминесценция
$1.25 \cdot 10^7$	20	24
$2.5 \cdot 10^7$	23	30
$6.7 \cdot 10^7$	27	34
$2.5 \cdot 10^8$	30	40

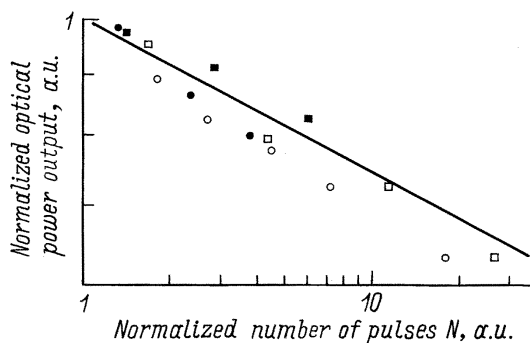
тов оценки толщины нарушенного слоя показывает, что существует слабая зависимость между плотностью мощности лазерного излучения и толщиной нарушенного слоя. Существование подобной зависимости отмечалось ранее в работе [10], в которой использовалось лазерное излучение видимого диапазона.

Измерение профиля микрокатодолюминесценции в приповерхностных слоях после воздействия лазерного излучения дает толщину нарушенного слоя на 5–10  $\mu\text{m}$  больше по сравнению с толщиной нарушенного слоя, определяемой послойным химическим травлением. Выявленное расхождение в толщине нарушенных слоев свидетельствует о том, что метод микрокатодолюминесценции по сколу более чувствителен к нарушенному слою по сравнению с методом, который основан на контролируемом удалении нарушенного слоя химическим травлением и регистрации восстановления мощности излучения диодов. Также следует отметить, что полное удаление нарушенного слоя приводит к полному восстановлению мощности излучения диода, а это подтверждает механизм деградации, связанный только с деградацией приповерхностного слоя модифицированного лазерным излучением арсенида галлия.

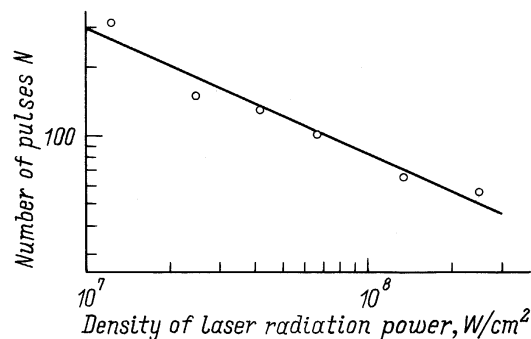
Таким образом, представленные выше исследования позволяют сделать следующие выводы о механизме деградации поверхности арсенида галлия в области  $I$  в результате воздействия импульсного УФ лазерного излучения с плотностью мощности вблизи пороговой происходит разложение арсенида галлия вследствие теплового разогрева, сопровождающегося уходом мышьяка в окружающую атмосферу и обогащением приповерхностного слоя галлием. Согласно имеющимся литера-

турным данным [11], температура поверхности арсенида галлия при пороговой плотности мощности лазерного излучения составляет около 900 К, что существенно ниже его температуры плавления. Данный механизм не зависит от длины волны, а зависит только от плотности мощности используемого лазерного излучения, при этом пороговая плотность мощности составляет величину порядка  $1 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ . Сопоставление полученных нами результатов (табл. 2) с известными литературными данными [9,10] свидетельствует о том, что толщина нарушенного слоя, формируемого вблизи поверхности арсенида галлия, слабо зависит от плотности мощности лазерного излучения. Также было установлено, что толщина нарушенного слоя, определяемая послойным химическим травлением, несколько меньше, чем толщина, определяемая по микрокатодолуминесцентным измерениям, что свидетельствует о более высокой чувствительности последнего метода.

Дальнейшее увеличение плотности мощности лазерного излучения и/или количества воздействующих импульсов приводит к другому механизму деградации поверхности арсенида галлия (область II на рис. 1). Рассмотрим более подробно экспериментальные результаты, относящиеся к данной области. Прежде всего необходимо удостовериться в том, что в этой области работает один механизм деградации. На рис. 3 представлена зависимость нормированного изменения мощности излучения диода в области II (рис. 1) от нормированного количества воздействующих импульсов для различных значений плотности мощности лазерного излучения. Нормирование производилось на значения уровня деградации мощности излучения диодов и количество воздействующих импульсов лазерного излучения, начиная с которых работает второй механизм деградации. Начало проявления второго механизма деградации определялось как точка пересечения прямой линии на рис. 1 с соответствующими деградационными зависимостями области I. Из представленных результатов видно, что деградация мощности излучения диодов в области II может быть описана одной и той же зависимостью, а это свидетельствует об идентично-



**Рис. 3.** Зависимость нормированного изменения мощности излучения диодов в области II от нормированного количества воздействующих импульсов. Плотность мощности лазерного излучения,  $\text{W/cm}^2$ : ■ —  $1.25 \cdot 10^7$ , □ —  $2.5 \cdot 10^7$ , ○ —  $6.7 \cdot 10^7$ , ● —  $2.5 \cdot 10^8$ .



**Рис. 4.** Зависимость количества импульсов лазерного излучения, при котором проявляется второй механизм деградации, от плотности мощности излучения.

сти механизма деградации в области II для различных плотностей мощности лазерного излучения и различных значений количества воздействующих импульсов.

Далее необходимо определить энергетические условия, начиная с которых проявляется второй механизм деградации модифицированного слоя. На рис. 4 представлена зависимость количества воздействующих импульсов, при котором начинает проявляться второй механизм деградации, от плотности мощности лазерного излучения. Эта зависимость позволяет определить граничное значение плотности мощности лазерного излучения, равное  $2.7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , начиная с которой на поверхности обнаруживается галлий в отдельной металлической фазе после однократного воздействия.

Таким образом, действие импульсного лазерного излучения на поверхность арсенида галлия можно характеризовать двумя характеристическими значениями плотности мощности: пороговая — плотность мощности порядка  $1 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ , начиная с которой разлагается поверхность, что соответствует температуре в приповерхностном слое около 900 К; граничная — плотность мощности порядка  $2.7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , начиная с которой происходит образование отдельной металлической фазы галлия на поверхности полупроводника после однократного воздействия лазерного излучения.

Далее рассмотрим физическую сущность выявленного механизма деградации поверхности арсенида галлия в области II. Электронно-микроскопические исследования показали, что вблизи границы начала проявления данного механизма деградации наблюдается появление галлия в отдельной фазе в виде капель. Дальнейшее повышение плотности мощности приводит к тому, что отдельные капли сливаются в одно сплошное образование. Появление отдельной металлической фазы галлия приводит к отражению излучаемого диодом света на металлических включениях, что и является основой механизма деградации мощности излучения диода (область II на рис. 1).

Одновременно с этим обнаруживается образование периодических структур дефектов на поверхности арсенида галлия по периферии пучка лазерного излучения в виде блочных структур прямоугольной формы, стороны

которых ориентированы по направлениям [110], т.е. эти блочные структуры появляются на границе "горячий"—"холодный" полупроводник. О существовании подобных блочных структур сообщалось в [12,13]. Можно предположить, что формирование таких блочных структур обусловлено действием больших градиентов температуры, наблюдаемых вблизи указанной выше границы.

Формирование отдельной металлической фазы галлия в результате лазерного разложения поверхности, так же как и появление указанных выше блочных структур, может быть вызвано однократным воздействием лазерного излучения с граничной плотностью мощности и в результате многократного воздействия излучения с более низкой плотностью мощности. Результаты, представленные на рис. 1 и 4, позволяют установить следующее эмпирическое соотношение между плотностью мощности лазерного излучения и пороговым значением количества воздействующих импульсов:

$$N_{\text{thr}} = (W_{\text{plim}}/W_p)^{0.56},$$

где  $N_{\text{thr}}$  — пороговое количество воздействующих импульсов для данного значения плотности мощности  $W_p$ , начиная с которого проявляется образование отдельной фазы галлия и блочных структур;  $W_{\text{plim}} = 2.7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  — граничное значение плотности мощности, при котором наблюдается образование отдельной фазы галлия при воздействии одного импульса излучения.

## Основные результаты и выводы

1. Начиная с пороговой плотности мощности импульсного лазерного излучения, величина которой составляет  $1 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ , происходит разложение приповерхностного слоя арсенида галлия вследствие тепловое разогрева, приводящее к уходу мышьяка в окружающую атмосферу и обогащению его галлием. Температура поверхности арсенида галлия оценивается при этом на уровне 900 К. Эти процессы приводят к формированию тонкого приповерхностного модифицированного арсенида галлия.

2. Толщина такого модифицированного слоя слабо зависит от плотности мощности лазерного излучения и составляет величину порядка 20–40 мкм. Микрока-тодолюминесцентные измерения более чувствительны к нарушениям, формируемым в модифицированном слое, по сравнению с химическим травлением и дают значение толщины нарушенного слоя на 5–10 мкм больше.

3. Дальнейшее повышение плотности мощности лазерного излучения и/или количества воздействующих импульсов приводит к тому, что галлий образует отдельную металлическую фазу. Однократное воздействие лазерного импульса с плотностью мощности  $2.7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  приводит к формированию отдельной фазы галлия на поверхности арсенида галлия.

4. Установлено эмпирическое соотношение между плотностью мощности лазерного излучения и количе-

ством воздействующих импульсов, приводящих к проявлению второго механизма деградации, связанного с появлением отдельной фазы галлия.

5. В результате воздействия лазерного излучения на границе "холодный" арсенид галлия—"горячий" арсенид галлия формируются периодические структуры дефектов на поверхности полупроводника по периферии пучка лазерного излучения в виде блочных структур, ориентированных по направлениям [100]. Это явление наблюдается в том случае, если апертура пучка лазерного излучения меньше площади объекта воздействия. Данные блочные структуры могут быть следствием действия больших градиентов температуры, формируемых лазерным излучением вблизи указанной границы.

## Список литературы

- [1] Гусаков Г.М., Кондратова Т.Н. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. № 3. С. 152.
- [2] Ефимова А.И., Кашкаров П.К., Петров В.Н., Тимошенко В.Ю. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. № 8. С. 94–100.
- [3] Птащенко А.А., Цап Б.В. // Фурн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 6. С. 987–901.
- [4] Gradoboev A.V., Fedorov A.I. // Proc. IV Intern. Conf. "Pulsed Lasers on Atomic and Molecular Transition". Tomsk, 1999.
- [5] Градобоев А.В., Федоров Ф.И. // Оптика атмосферы и океана. 1989. Т. 2. № 7. С. 772–775.
- [6] Федоров А.И., Бричков С.А. // Оптика атмосферы и океана. 1989. Т. 2. № 7. С. 772–775.
- [7] Федоров А.И. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. № 11. С. 1274–1284.
- [8] Iida S., Ito K. // J. Electrochem. Soc. 1971. Vol. 118. N 5. P. 768–769.
- [9] Джумамухамбетов Н.Г., Дмитриев А.Г. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 4. С. 83–84.
- [10] Грибов Б.Г., Гусаков Г.М., Кондратова Т.Н. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 314. № 3. С. 618–621.
- [11] Дмитриев А.Г. // ФТП. 1993. Т. 27. Вып. 4. С. 583–587.
- [12] Кашкаров П.К., Петров В.И., Птицин Д.В., Тимошенко В.Ю. // ФТП. 1989. Т. 24. Вып. 1. С. 2080–2082.
- [13] Захарова А.А., Рыжый В.И. // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 10. С. 1898–1900.