

# 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 19 июня 1997 г.)

Метод обратного отражения рентгеновской дифракционной топографии использовался для изучения изменений реальной структуры поверхностного слоя монокристаллов CdTe в результате воздействия импульсного излучения рубинового и неодимового лазеров. Обнаружено, что структурные изменения зависят главным образом, от мощности излучения, от присутствия легирующей примеси, а также от ориентации и формы поверхности образца. Обсуждаются три ярко выраженных эффекта: интегральное улучшение реальной структуры поверхностного слоя, периодический рельеф поверхности кристаллов и ячеистая двойниковая структура.

Различные виды лазерной обработки материалов, в том числе лазерное внедрение примесей, относятся к новейшим технологиям создания современных приборов. В применении к кристаллам Si, GaAs, CdTe лазерное внедрение примесей используется для создания омических и выпрямляющих контактов и этот способ легирования приобретает все большее распространение [1,2]. Однако возникающие при облучении структурные дефекты могут оказывать существенное влияние на электрические характеристики приборов [3,4]. В этой области еще много неисследованного; особенно мало информации о структурных изменениях в кристаллах CdTe, который весьма чувствителен к нагреву [5]. В отношении полупроводящих кристаллов CdTe основным преимуществом лазерного внедрения перед другими способами легирования является разогрев только тонкого поверхностного слоя. Ожидается, что основные структурные изменения будут протекать в CdTe также в тонком слое и будут значительными. Есть надежда, что их можно фиксировать с помощью рентгенотопографического метода обратного отражения [6,7].

CdTe является сильно поглощающим материалом, и его дифракционное рентгеновское исследование имеет особенности. Они хорошо изучены [7–9] и позволяют использовать  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение для изучения структуры поверхностного слоя толщиной в несколько микрон, практически не учитывая вклада его обычно ячеистой дислокационной объемной структуры, которую можно наблюдать в  $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучении. Поэтому рентгенотопографический метод отражения был выбран основным при исследовании структурных изменений, происходящих в CdTe под влиянием мощного импульсного излучения в условиях, близких к режимам внедрения легирующих примесей.

## 1. Условия эксперимента. Характеристика образцов

В работе использовался импульсный лазер ОГМ-40 с двумя головками: рубиновой (длина волны  $\lambda = 0.694 \mu\text{m}$ ) и неодимовой ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ),

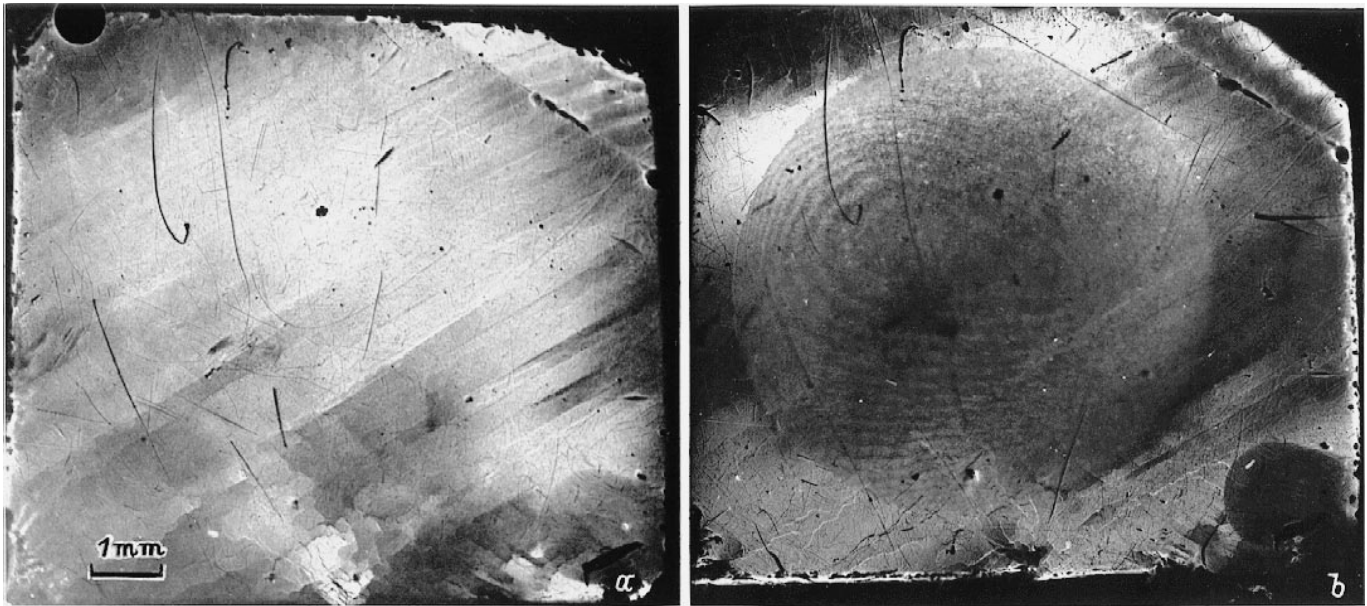
длительность импульса в обоих случаях составляла 20 ns. При облучении рубиновым лазером поглощение лазерного излучения происходит в приповерхностной области кристалла CdTe (коэффициент поглощения  $K = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [10]), осуществляя ее разогрев. Излучение неодимового лазера слабо поглощается кристаллом ( $K = 1-3 \text{ cm}^{-1}$  [10]), 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.

Для фокусирования и выравнивания интенсивности излучения по сечению пучка использовался фокус с выходным диаметром 0.7 см. Образец устанавливался практически вплотную к выходному концу фокуса. Облучение производилось в широком интервале мощностей —  $(0.2-1.8) \text{ J/cm}^2$ .

Исследовались кристаллы CdTe, выращенные из расплава в безградиентном тепловом поле печи [11]. Образцы размером  $8 \times 8 \times 1.5 \text{ mm}$  вырезались из монокристаллических пластин, ориентированных в основном по плоскости (111). Поверхность образцов готовилась механической шлифовкой и полировкой с последующей химической полировкой.

Для исследования реальной структуры кристаллов применялся метод отражения рентгеновской дифракционной топографии. Использовалось  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение и серия отражений. При этом вывод кристаллов в отражение и оценка степени их структурного несовершенства (например, блочности, присутствия макронапряжений, крупных включений и т.п.) производились в камере УРТ или КРС с помощью телевизионной установки "Старт", а подробные исследования выполнялись на фотопластинках для ядерных съемок типа МК с толщиной эмульсии 15 и 50  $\mu\text{m}$ .

Для проведения исследований отбирались кристаллы, не содержащие блоков и обладающие наиболее однородной реальной структурой. Однако субзерна, малоугловые границы и макронапряжения в образцах присутствовали.



**Рис. 1.** Изменение структуры поверхностного слоя образца CdTe в результате облучения неодимовым лазером с энергией  $\sim 0.3 \text{ J/cm}^2$ . *a* — до облучения, *b* — после облучения,  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, отражение 620, в правом нижнем углу — круглая метка.

Плотность дислокаций, оцениваемая по дополнительной съемке в отражении 444 в  $\text{Mo K}\alpha$ -излучении, была в пределах  $10^{-4} - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Характер дислокационной структуры типично ячеистый. Характерной особенностью реальной структуры образцов является наличие в них мелких и редких включений округлой формы, предположительно  $\text{Te}$  [12]. Единичные и наиболее крупные из них генерировали дислокации вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ . На топограммах они видны, как звездочки.

## 2. Методика исследований

Реальная структура исходных образцов вполне могла быть охарактеризована на основании топограмм, полученных в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении и отражении 444 в однокристалльной схеме съемки, поскольку в этих условиях выявились практически все важные структурные дефекты, кроме дислокаций, (которые в этих условиях видны слабо или вовсе не видны). Однако после лазерного облучения, особенно при невысокой мощности  $\sim 0.3 - 0.5 \text{ J/cm}^2$ , этого оказывалось недостаточно, и был осуществлен поиск более чувствительных условий съемки кристаллов.

Для кристаллов с поверхностью (111) опробовались асимметричные отражения 422, 531, 331, 440, 620, 711. Для них по формуле

$$t = 2.3 / \left\{ \mu [\text{cosec}(\theta + \alpha) + \text{cosec}(\theta - \alpha)] \right\},$$

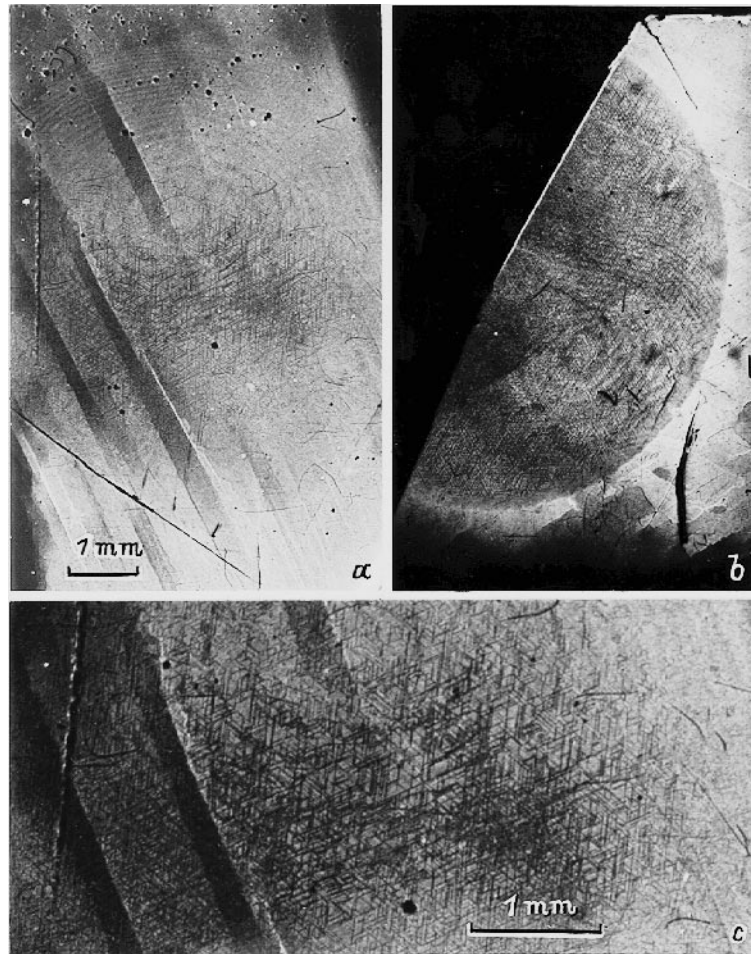
где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей,  $\theta$  — угол Брэгга,  $\alpha$  — угол наклона отражающей плоскости к поверхности образца, рассчитывалась

глубина проникновения лучей  $t$ . Она уменьшалась для них от 4 до  $0.7 \mu\text{m}$ . Для 444-отражения  $t = 6.7 \mu\text{m}$ . Эта толщина поверхностного слоя кристалла, которая в принципе может дать вклад в формирование дифракционных изображений дефектов.

Отражениями, наиболее чувствительными к слабым поверхностным нарушениям, возникающим в результате лазерного облучения, в наших условиях оказались последние в приведенном ряду. Из соображений удобства съемки рабочим отражением было выбрано 620. Для него угол падения лучей на кристалл составляет  $5.6^\circ$  (для 711 —  $2.6^\circ$ ) при точной ориентации поверхности кристалла (111). Для съемок топограмм в этих отражениях в наших условиях не требовалось сканирования кристалла и фотопластинки (для других отражений оно необходимо). Для выяснения физической природы картин, наблюдающихся на топограммах (см. далее) применялась съемка по двухкристалльной схеме. В этом случае монохроматором служил кристалл Ge.

## 3. Результаты

После лазерного облучения в интервале энергий  $(0.2 - 0.3) \text{ J/cm}^2$  происходит интегральное улучшение структуры поверхностного слоя, что проявляется на топограммах тройко (рис. 1, *a, b*). Во-первых, уменьшается интегральная интенсивность отражения в области облучения в сравнении с необлученной поверхностью образцов, что отвечает увеличению структурного совершенства кристаллов. Во-вторых, заживают мелкие царапины, привнесенные в технологическом процессе облучения. В-третьих, увеличивается контраст отдель-



**Рис. 2.** Изменение структуры области, облученной рубиновым лазером. Проявление структуры рекристаллизации: *a* — локальное при  $E = 0.8 \text{ J/cm}^2$ , *b* — по всей площади при  $E = 1.37 \text{ J/cm}^2$ , *c* — увеличенный фрагмент топограммы *a*.  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение. *a, c* — отражение 440, *b* — 620.

ных дефектов, в том числе включений, число которых увеличивается, а размеры существовавших до облучения растут. Последнее явление объясняется релаксацией напряжений вокруг включений, что способствует лучшей их выявляемости за счет генерации ими дислокаций. Соответственно, дислокации вокруг крупных включений разбегаются дальше. Этому явлению безусловно способствует нагрев поверхностного слоя кристаллов.

При энергии больше  $0.3 \text{ J/cm}^2$  на топограммах наблюдается периодическая картина, напоминающая интерференционную, в виде колец или контуров с уменьшающимся к периферии периодом (рис. 2, *a, b*). Видимость этой картины явно зависит от энергии облучения. При припороговых значениях энергии  $\approx 0.3 \text{ J/cm}^2$  она видна лишь в отражениях 620 и 711, а при больших — в 440, 531 и даже 422.

Вид картин различается для разных образцов, что заставляет предполагать зависимость типа картины от формы поверхности образца, которая не является идеально плоской, а приобретает некоторую выпуклость в результате длительной химической полировки.

С точки зрения формирования дифракционного рентгеновского изображения картина может быть обязана либо периодической деформации кристалла (типа упругих волн, возникающих, например, в результате сильного импульсного воздействия), либо периодическому рельефу его поверхности.

Чтобы приблизиться к объяснению физической природы наблюдаемой картины, было сделано следующее. Во-первых, мы попытались выяснить, связана ли данная картина с изменением исходной дислокационной структуры кристаллов. К сожалению, разрешения топограмм, снятых в  $\text{Mo K}_\alpha$ -излучении, не достаточно, чтобы уверенно говорить об этом, но, по нашему мнению, заметной перестройки исходная дислокационная структура кристалла не претерпевает.

Во-вторых, была использована двухкристальная схема съемки топограмм с уменьшенной дисперсией рентгеновского излучения, которая практически не повлияла на видимость контуров и склонила наше мнение в пользу периодического рельефа поверхности кристаллов как физической причины наблюдаемой картины.

Здесь следует сказать, что картина периодических контуров обнаруживается на кристаллах визуально. Кроме того, периодическая структура видна на предметном стекле, отделяющем кристалл от фокона, и, по-видимому, обязана своим происхождением продуктам испарения CdTe, образующимся при нагреве.

В связи с тем что по нашим наблюдениям эта картина зависит от зазора стекло–образец, который определяется кроме прочих условий, формой поверхности образца, она может быть связана с поведением паробразных продуктов в малом зазоре. Этот вопрос продолжает активно изучаться, и результаты его выяснения будут опубликованы позже.

В работе проводилось изучение структурных изменений CdTe при последовательном увеличении энергии лазерного излучения. При этом был обнаружен третий интересный эффект облучения — образование ячеистой двойниковой структуры.

Впервые она была выявлена локально при облучении рубиновым лазером с энергией  $0.8 \text{ J/cm}^2$ . На топограммах она проявляется в виде треугольной сетки с границами вдоль направлений  $\langle 211 \rangle$  (рис. 2, *a, c*). Длина границ изменяется в пределах  $250\text{--}50 \text{ }\mu\text{m}$ .

Центр области с такой структурой не совпадает с центром периодических контуров, но совпадает с центром области облучения. Протяженность области в двух взаимно перпендикулярных направлениях относится, как 1:2.

При облучении с энергией  $1.37 \text{ J/cm}^2$  такой тип структуры наблюдается по всей площади облученной области диаметром  $7 \text{ mm}$ , за исключением тонкого обода у периферии, шириной  $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ , но сама структура значительно мельче, особенно в центре области (рис. 2, *b*). Длина границ ячеек здесь  $\sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ , к периферии она увеличивается до  $150 \text{ }\mu\text{m}$ . При более высоких значениях энергии ( $1.81 \text{ J/cm}^2$ ) такой тип структуры наблюдается отчетливо только у периферии области облучения, а в центре приобретает неупорядоченный характер.

Описанный тип структуры наблюдается на фоне картины периодических контуров и с этой картиной кажется не связанным.

Была предпринята попытка выяснить строение границ ячеек. В частности, определена их кристаллографическая ориентировка по  $\langle 211 \rangle$ , что говорит в пользу двойников, а не дислокаций, для которых характерны направления  $\langle 110 \rangle$ . Далее выяснялась выявляемость трех систем направлений границ  $\langle 211 \rangle$  в разных отражениях. Лишь в одном рефлексе (444) видна ячеистая структура без фона изображений периодических контуров (последние в этом отражении не видны). В разных отражениях 422 видны две, а не три системы границ ячеек, что подтверждает двойниковую природу границ.

К сожалению, из-за низкого разрешения не удалось наблюдать взаимодействия двойниковой ячеистой структуры, наведенной лазерным облучением, с исходной дислокационной ячеистой структурой кристаллов. В целом нам представляется, что наблюдаемую структуру

можно рассматривать как структуру рекристаллизации, несколько расширив это понятие [13], распространив его на двойники особого вида, которые часто встречаются в полупроводниковых материалах. Как известно, в металлах рекристаллизация приводит к формированию большеугольных границ. По-видимому, в полупроводниках при рекристаллизации ячеистая дислокационная структура может быть преобразована в ячеистую двойниковую. Возможно, что это преобразование структуры должно сопровождаться и изменением свойств поверхностного слоя CdTe, что характерно для рекристаллизации вообще [12,13].

В процессе работы при облучении неодимовым лазером использовалось покрытие поверхности CdTe слоем Al, которое осуществлялось способом вакуумного напыления. При структурных исследованиях было замечено, что присутствие Al в поверхностном слое CdTe определенным образом влияет на процесс рекристаллизации и формирование ячеистой двойниковой структуры. Al, растворяясь в большой концентрации в CdTe, может способствовать образованию более мелкомасштабной двойниковой ячеистой структуры. Исследования в этом направлении продолжаются.

#### 4. Обсуждение результатов

В работе описаны предварительные результаты изучения структурных изменений в приповерхностных слоях CdTe под влиянием лазерного облучения в режимах легирования примесями. Обнаружены явные признаки структурной перестройки, что не является неожиданным, поскольку лазерное облучение сопровождается нагревом поверхностного слоя CdTe. Этот нагрев может быть настолько значительным, что происходит расплавление поверхностного слоя. Интересно отметить, что при энергии облучения  $\sim 0.3 \text{ J/cm}^2$ , когда становится заметной обнаруженная нами картина периодических контуров, толщина расплавленного слоя по расчетам [10] составляет  $\sim 250\text{--}300 \text{ \AA}$ . При этом происходит интегральное улучшение реальной структуры поверхности кристалла. Однако при этом мы не наблюдаем значительного изменения структуры поверхностного слоя. Четко наблюдаемая рекристаллизация и существенная перестройка структуры поверхностного слоя происходит, по нашему мнению, при более высокой энергии  $\geq 0.8 \text{ J/cm}^2$ , что по тем же расчетам [10] отвечает расплавлению  $\sim 1400 \text{ \AA}$ . Возможно, этим процессом можно управлять не только изменяя энергию облучения, но и с помощью соответствующих покрытий, предотвращающих испарение полупроводника. По нашему мнению, режим облучения с четко выраженной рекристаллизацией представляется наиболее целесообразным при лазерном внедрении примесей.

Следует отметить, что масштаб структурных изменений в CdTe под действием лазерного облучения может быть мельче, чем тот, который можно наблюдать с помо-

шью рентгеновской топографии. Известно, что лазерное воздействие многообразно [14], но исследование CdTe в этом плане только начинается.

Работа частично поддерживается Российским Фондом фундаментальных исследований, грант № 97-02-18331.

## Список литературы

- [1] T. Tokuyama. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials / Ed. C.W.White and P.S.Peercy. Academic Press, N.Y. (1980). P. 608.
- [2] C.An, H. Tews, G. Cohen-Solal. J. Cryst. Growth **59**, 1, 289 (1982).
- [3] J. Narayan. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials / Ed. C.W.White and P.S.Peercy. Academic Press, N.Y. (1980). P. 397.
- [4] M. von Allmen, S.S. Lau. In: Laser and Electron Beam Processing of Materials / Ed. C.W.White and P.S.Peercy. Academic Press. N.Y. (1980). P. 524.
- [5] А.Т. Акобиров, О.А. Матвеев, С.М. Рывкин, А.Х. Хусаинов. ФТП **10**, 11, 2127 (1976).
- [6] A.R. Lang. In: Diffraction and Microscopic Methods in Material Science (in Russian). Metallurgiya, M. (1984). P. 364.
- [7] И.Л. Шульпина. Кристаллография **39**, 2, 270 (1994).
- [8] И.Л. Шульпина, Т.С. Аргунова, В.В. Ратников. ЖТФ **65**, 4, 180 (1995).
- [9] I.L. Shulpina, T.S. Argunova. J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, A47 (1995).
- [10] R.O. Bell, M. Toulermonde, P. Siffert. J. Appl. Phys. **19**, 313 (1979).
- [11] О.А. Матвеев, Д.В. Нахабцев. А.С. № 1431391 от 15.06.1988.
- [12] J. Shen, D.K. Aidun, L.L. Regel, W.R. Wilcox. J. Cryst. Growth **132**, 1, 250 (1993).
- [13] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. Металлургия, М. (1988). С. 574.
- [14] Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. УФН **166**, 1, 3 (1996).