

МЕТОДИ І ЗАСОБИ НЕРУЙНІВНОГО КОНТРОЛЮ

УДК 538.935

НЕРУЙНІВНИЙ КОНТРОЛЬ ПОВЕРХНІ ФОСФІДУ ГАЛІЮ

**В.Г. Воробйов, О.В. Конорева, О.С. Литвин, І.В. Петренко, М.Б. Пінковська,
В.П. Тартачник**

*Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки 47, м. Київ 03028,
тел.: (044)525-37-49, e-mail: myrglory@yahoo.com*

Випромінювальні характеристики фосфіду галію як матеріалу оптоелектроніки значною мірою залежать від стану поверхні. У роботі зроблено спробу за допомогою атомного силового мікроскопа проконтролювати виникнення порушень структури на поверхні кристалів GaP, підданих впливу різних видів радіації (швидкі електрони, протони та альфа-частинки). Виявлено, що на поверхні опромінених зразків виникають виступи конічної форми (nano-hills). Форма і розміри нанотворень залежать від маси і енергії частинок. Максимальна густина таких утворень спостерігається у зразках із високою концентрацією точкових дефектів (опромінення електронами). Формування специфічного рельєфу поверхні може бути обумовлене дифузією найпростіших порушень структури та їхнім накопиченням у приповерхневому шарі напівпровідника.

Ключові слова: фосфід галію, опромінення, радіаційний дефект, атомний силовий мікроскоп.

Излучательные характеристики фосфида галлия в качестве материала оптоэлектроники главным образом зависят от состояния поверхности. В работе сделана попытка с помощью атомного силового микроскопа проконтролировать возникновения нарушений структуры на поверхности кристаллов GaP, подверженных воздействию различных видов радиации (быстрые электроны, протоны и альфа-частицы). Выявлено, что на поверхности облученных образцов возникают выступления конической формы (nano-hills). Их форма и размеры зависят от массы и энергии частиц. Максимальная плотность таких образований наблюдается в образцах с высокой концентрацией точечных дефектов (облучение электронами). Формирование специфического рельефа поверхности может быть обусловлено диффузией простейших нарушений структуры и их накоплением в приповерхностном слое полупроводника.

Ключевые слова: фосфид галлия, облучение, радиационный дефект, атомный силовой микроскоп.

Radiative recombination of gallium phosphide as the material of modern optoelectronics is sensitive to the surface state, which in turn is strongly dependent on internal action. GaP-based devices operate often in the fields of ionizing radiation, therefore it appears actual studding the changes of GaP microrelief after treatment. In work the attempt is made to trace the appearing of surface defects of crystals irradiated by accelerated particles: electrons, protons and alpha-particles. Atomic force microscope (AFM) was used to analyze the surface morphology. It was discovered conical nanohills on the surface of irradiated crystal, and the form and size of them depend on the particle mass and energy. The maximal density of such creations was observed in samples with high concentration of point defects (electrons). Specific relief might be formed by the diffusion of the simple defects and their accumulation in near surface region.

Key words: gallium phosphide, irradiation, radiation defect, atomic force microscope.

Головним рушієм зміни поверхневого рельєфу та часткового його вирівнювання між виступами опромінених кристалів фосфіду галію GaP є самоорганізація дефектної системи. Ефекти самоорганізації властиві кристалічним об'єктам, які перебувають у нерівноважному стані. В основі процесу самоорганізації лежить властивість нерівноважних фізичних систем при

наближенні до термодинамічної рівноваги переходити в стан, у якому вільна енергія, тобто та частина енергії системи, що може бути перетворена в роботу, є мінімальною. При цьому релаксаційний процес переважно багатостадійний із різними характеристичними параметрами.

Кристал, що містить радіаційні дефекти – це

нерівноважна структура, яка проявляє тенденцію до зниження енергії шляхом взаємоперетворення різних видів пошкоджень. У фосфіді галію такі переходи спостерігалися при відпалі зразків, опромінених значними дозами електронів різних енергій ($E_{ел.} = 4 \div 12$ MeV, $\Phi = 5 \times 10^{17} - 10^{17}$ см⁻²), а також α -частинками ($E = 80$ MeV, $\Phi = 10^{17}$ см⁻²) [1]. Якщо при невисоких температурах відпалу (до 300°C) найпростіші радіаційні дефекти анігілюють між собою та дифундують до стоків, то вже при $T > 500^\circ\text{C}$ формуються вакансійні дефекти більшого розміру, що проявляється у зростанні середнього часу життя позитронів [1].

У поданій роботі зроблено спробу проконтролювати виникнення порушень структури на поверхні фосфиду галію, попередньо опроміненого різними видами радіації. Застосовано атомний силовий мікроскоп (АСМ), який дає зображення морфології поверхні з роздільною здатністю до 0,1 нм. Атомно-силова скануюча зондова мікроскопія – це новітня методика, застосовуючи яку можна отримати наглядну інформацію про розміри, форму та концентрацію макродефектів у приповерхневій області кристала та виявити вплив різних факторів на видимі порушення структури.

Досліджувались зразки фосфиду галію, вирощені методом Чохральського і леговані *Te* до концентрації $n = 10^{17}$ см⁻³. Поверхня пластин піддавалась багатоступеневій механічній та хімічній обробці в заводських умовах і готувалась до одержання на їхній базі світлодіодних структур. Опромінення здійснювалось електронами з $E = 1$ MeV, $\Phi = 10^{18}$ см⁻², α -частинками з $E = 80$ MeV, $\Phi = 10^{17}$ см⁻² та протонами з енергією $E = 6,8$ MeV, $\Phi = 10^{17}$ см⁻² при температурі, не вищій за кімнатну. Протонне опромінення відбувалось в умовах, коли половина зразка була екранована від пучка. Порівняння рельєфу опроміненого та неопроміненого зразка проводилось шляхом співставлення двох частин поверхні, котрі належали одній пластині. Морфологію поверхні досліджено з допомогою АСМ.

Стан поверхні напівпровідникових кристалів методом АСМ досліджувався у роботах [2-4]: у перших двох досліджувався вплив лазерної обробки на структуру поверхневих шарів *Si*, *CdTe* та *InSb*. Як випливає з результатів [2], силовий мікроскоп дає можливість виявити на поверхні зразків *CdTe* окремі виступи у вигляді утворень конічної форми, які в роботі [3] одержали назву „nano-hills” (наногорби). Лазерна обробка кристала з інтенсивністю

$I = 2,0$ MW/см² вирівнює цю структуру, що проявляється у відсутності будь-яких видимих нерівностей при однаковому збільшенні зображення. Ефект упорядкування – пороговий; зростання інтенсивності лазерного пучка спричиняє погіршення стану поверхні.

Автори [2] вважають, що ефект самовпорядкування досягається завдяки дії сил поверхневого натягу. Максимальні значення нерівностей при цьому становлять 10 нм.

У роботі [3] застосовано сфокусований лазерний пучок інтенсивністю 5 MW/см², спрямований на поверхню 6 *H-SiC* кристала; виявлено виникнення „nano-hills” на периферії опроміненої області. Спектри люмінесценції обробленої лазером поверхні свідчили про зростання концентрації домішки азоту в конічних виступах. Виникнення специфічної форми „nano-hills” автори пов’язують із витісненням рідкофазної частини кристалу за межі зони опромінення вздовж дислокацій. За цих умов зменшення енергії нерівноважної області відбувається шляхом формування „nano-hills”.

У роботі [4] досліджувались якісно схожі до виявлених у [2, 3] куполоподібні горби, які виникають у процесі вирощування методом молекулярно-променевої епітаксії гетероструктури *Ge-Si*. Починаючи з товщини плівки у 5 моношарів, формуються тривимірні кластери *Ge*, що забезпечує зменшення вільної енергії системи за рахунок падіння енергії пружних напруг. Вершини кластерів складаються переважно з атомів германію; їх можна розглядати як квантові точки із радіусом заокруглення ~ 1 нм і відповідно з електричними полями $E > 10^7$ В/см, котрі можуть забезпечувати польову емісію електронів.

Аналогічні дослідження морфології поверхні гетероструктур на основі арсеніду галію *GaAs* та його твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}As$ і $In_xGa_{1-x}As$ різного складу із квантовими ямами і квантовими точками проводилось у роботі [5]. Автори акцентують увагу на факті, що відмінність сталих кристалічних ґраток гетеропари, яка звично вважалася недоліком, виявилась унікальною у технології отримання так званих самоорганізованих квантових точок (СКТ).

Якщо на поверхню монокристалу з матеріалом *A* нанести тонкий однорідний шар матеріалу *B*, то при установленні термодинамічної рівноваги в шарі *B* виникає атомна структура і він прийме форму з мінімальною вільною енергією. Важливими факторами, котрі визначатимуть напрям і

кінцевий результат процесу самоорганізації, є розбіжність сталих ґраток A і B , товщина шару, вільна енергія підкладки, границі поділу і осаджуваного шару та інші. При певних значеннях параметрів може утворитися однорідний епітаксійний шар. Для інших значень параметрів енергетично більш вигідний випадок, коли матеріал утворює масив напружених кластерів певної форми та розмірів, або збереться в один великий кластер. Форма СКТ залежить від способу та умов вирощування структури. Так, аналізуючи АСМ зображення шару $GaAs$, вирощеного методом газозафазової епітаксії, автори [5] встановили, що його поверхня вкрита характерними виступами; розміри СКТ становлять 40 нм в основі, 6 нм заввишки, а їхня поверхнева густина $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Вважається, що основне технічне застосування КРС такого типу матимуть у розробці світлопроміньовальних приладів.

GaP та тверді розчини на його основі використовуються переважно в оптоелектронній галузі приладобудування, і визначальною характеристикою цього напівпровідника є інтенсивність випромінювальної рекомбінації. Остання в значній мірі залежить від стану поверхні. Поглинання енергії при опроміненні швидкими частинками підвищує енергію кристала і її зниження відбувається шляхом формування з первинно-введених радіаційних пошкоджень дефектів складнішого виду – полівакансій, комплексів, скупчень і т.д. Мігруючи до приповерхневої області зразка, дефекти можуть проявлятися у вигляді видимих утворень різноманітної форми, що слід трактувати як результат процесу самоорганізації дефектної системи кристала. Тому дослідження

морфології поверхні важливе для кристалу фосфіду галію, підданому впливу зовнішніх факторів, зокрема, опроміненню.

У даній роботі проводилось вивчення стану поверхні GaP , опроміненого зарядженими ядерними частинками різної маси та енергії: від легких електронів, протонів і до α -частинок (іонів гелію), застосовуючи АСМ.

Виявлено, що поверхня вихідного GaP має вигляд хаотично розташованих виступів, впадин, макродефектів, що виникають при механічній обробці та в процесі травлення; їхній розподіл за висотою в межах квадрата зі стороною 1 мкм відносно умовної середньої лінії показано на рис.1. Поруч - характеристики цих нерегулярностей в межах трьох реперів.

Видно, наприклад, що наймасштабніша нерівність у виділеній області поверхні має заглиблення та виступ відносно нульового рівня близько 10 нм з поверхневою протяжністю ~ 91 нм; середнє значення кута нахилу поверхні виступу $\sim 6,51^\circ$. Аналогічні параметри для сусіднього меншого виступу становлять $\sim 5,36$ нм; 31,82 нм; $9,74^\circ$. Топографія поверхні всього виділеного квадрата доволі різноманітна.

На рис.2 поряд із зображенням поверхні неопроміненого зразка в АСМ показана світло – тіньова шкала, де різним оптичним густинам (різним відтінкам) співставлено висоту нерівності. Поряд із горизонтальними подряпинами, залишеними шліфувальним інструментом, виділяється структура із близько розташованих виступів із заокругленими вершинами, які подекуди зливаються, утворюючи суцільний масив. Їхня висота ~ 20 нм, що складає декілька десятків моношарів матеріалу.

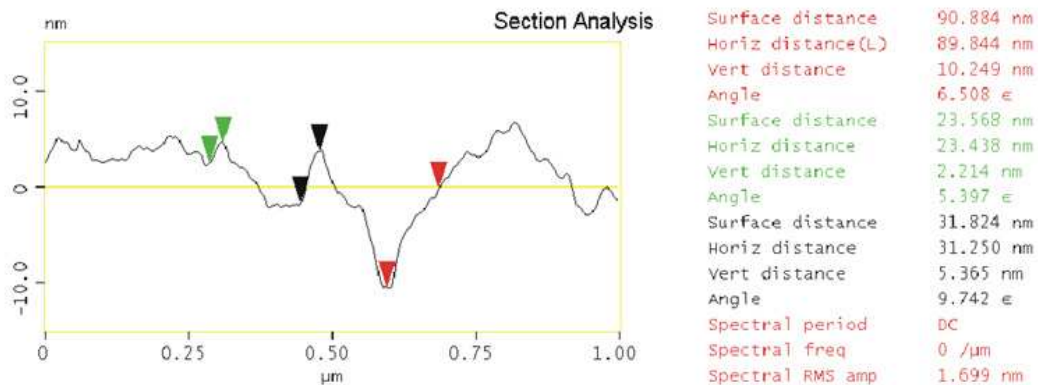


Рисунок 1 – Поверхневий розподіл вихідних дефектів кристала GaP

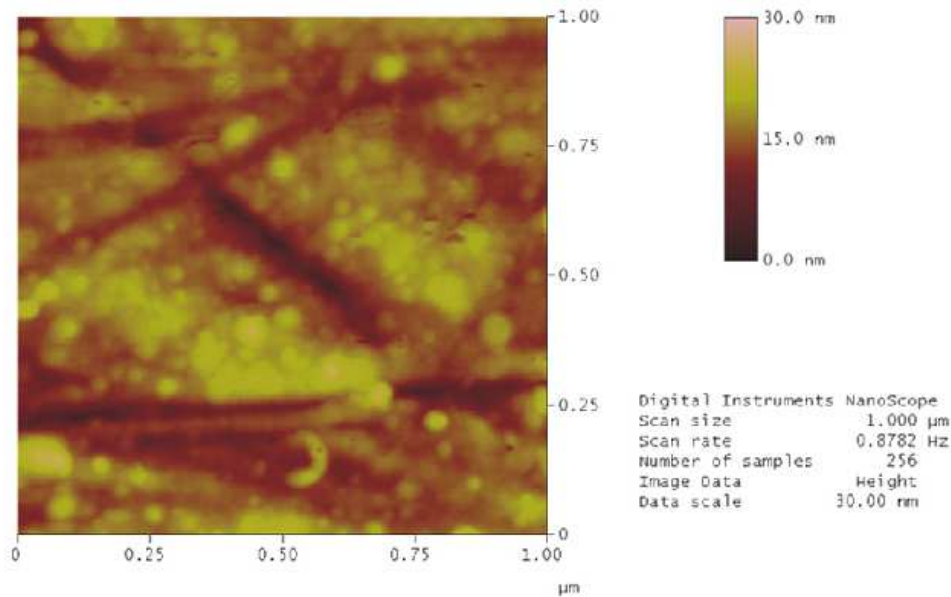


Рисунок 2 – Мікрорельєф поверхневих дефектів вихідного *GaP*

Відомо, що опромінення кристалу *GaP* електронами з $E = 1$ MeV супроводжується виникненням точкових дефектів: вакансій та міжвузловинних атомів. Первинні радіаційні дефекти, мігруючи по кристалу, можуть потрапляти на стоки – границі зерен структури, дислокації і т.д. Лише при великих дозах можливе утворення скупчень первинно введених порушень.

Порівняння АСМ зображення поверхні вихідного та зразка, опроміненого електронами ($E = 1$ MeV, $\Phi = 10^{17}$ cm^{-2}) подано на рис.3.

Видно, що після опромінення вся поверхня кристала всіяна характерними виступами

конічної форми, які спостерігалися в роботах [2-5], причому виступи майже однакові за розміром, розміщені рівномірніше, рельєф між горбами стає одноріднішим. Оцінка середніх розмірів виступів показує, що їхня висота 20 - 30 нм, поверхнева густина становить $1 - 1,6 \times 10^8$ cm^{-2} .

Порівняння середніх значень параметрів, які характеризують рельєф поверхні опроміненого та неопроміненого кристалів, свідчить, що після опромінення він частково вирівнюється, що особливо помітно при великому збільшенні, коли в полі зору мікроскопа знаходиться один „nano-hills”.

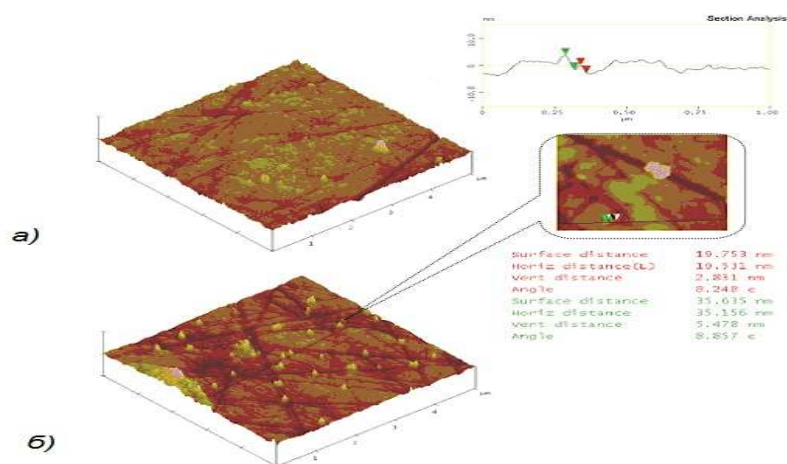


Рисунок 3 – АСМ зображення рельєфу поверхні вихідного (а) та опроміненого електронами (б) зразків *GaP*

На рис. 4 показано фрагмент зразка в околі окремого виступу.

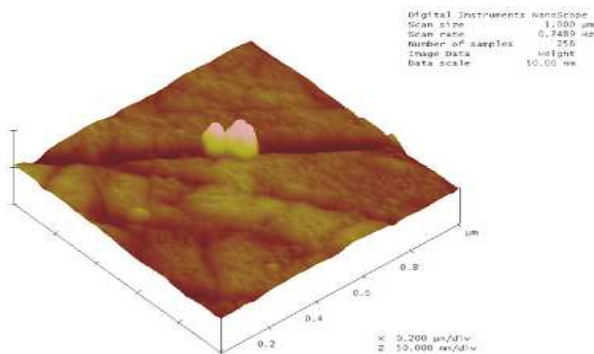


Рисунок 4 – Структура великомасштабного дефекту "nano-hill" у GaP, опромінену електронами з $E = 1$ MeV

Підсумовуючи вищевказане, можна відмітити, що в результаті електронного опромінення на поверхні напівпровідника формуються виступи приблизно однакового профілю, специфічні для кристала, який попередньо знаходився у екстремально-нерівноважному стані, пов'язаному з рідкофазним нарощуванням епітаксійних шарів. При цьому мінімізація вільної енергії опроміненого зразка здійснюється за рахунок зменшення концентрації поверхневих дефектів, котрі на завершальному етапі дифузійного процесу приймають активну участь в утворенні масштабних „nano-hills”.

Подібну тенденцію до об'єднання простих дефектів з утворенням вакансійних пустот виявлено в опроміненому фосфіді галію методом анігіляції позитронів [6].

Відомо, що при опроміненні протонами можливе виникнення різних типів дефектів – від простих точкових до найскладніших. Специфічною особливістю високоенергетичного протонного опромінення є утворення великомасштабних пошкоджень з малою густиною точкових дефектів.

Як показано у роботі [7], протонне опромінення кристалів GaP спричиняє нерівномірне виникнення радіаційних пошкоджень, профіль яких характеризується малим градієнтом дефектів у приповерхневій області та піком пошкоджень наприкінці пробігу частинок. Так, при опроміненні протонами з енергією $E=0,3 - 1,4$ MeV при різних температурах виявлено залежність параметра ґратки Δd від дози протонів (і, відповідно, від рівня радіаційних дефектів). Характерно, що при зростанні температури опромінення зміни менші. Автори приводять

значення товщини пошкодженого шару 1 мкм, тоді як шлях пробігу протонів, наприклад для $E = 1$ MeV, становить 12 мкм [7]. Дані Резерфордівського оберненого розсіяння підтвердили пропорційну залежність напруженості досліджуваного шару від густини дефектів. Ця кореляція зберігається також для залежності параметра ґратки [7]. Зміна параметра ґратки Δd в результаті введення значної концентрації радіаційних дефектів неминуче повинна привести до деструкції поверхневого шару, яку можна виявити з допомогою АСМ.

Ми провели дослідження топології поверхні на зразках GaP, опромінені з $E=6,8$ MeV протонами флюенсом 10^{17} см⁻². Про складність дефектоутворення у приповерхневих шарах матеріалу свідчить стан поверхні опроміненого зразка. Рис. 5 отримано при великому збільшенні у АСМ. На відміну від поверхні зразка, опроміненого електронами (рис. 4), при протонному опроміненні поверхня значно неоднорідніша, із безліччю окремих виступів, котрі зливаються в суцільні масиви, які розділені між собою глибокими впадинами.

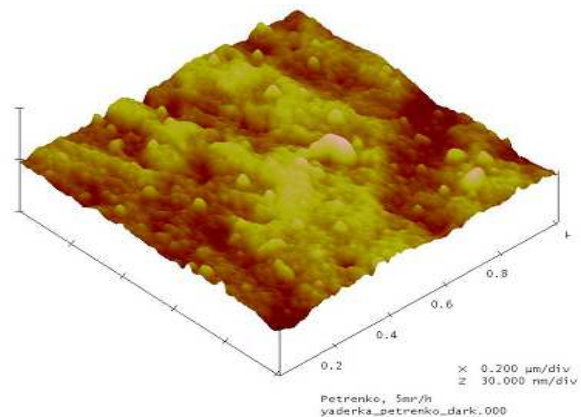


Рисунок 5 – АСМ зображення рельєфу поверхні монокристала GaP, опроміненого протонами з $E = 6,8$ MeV

При невеликій кількості виступів на поверхні опроміненого зразка виникає багато хаотично розміщених дрібних утворень заокругленої форми (поверхнева густина дрібних дефектів $\sim 3 \times 10^7$ см⁻²), які відсутні на поверхні кристала, опроміненого електронами.

Зображення АСМ поверхні монокристала GaP, опроміненого α -частинками з енергією 80 MeV, подано на рис. 6.

Головною відмінністю поверхні зразка, опроміненого α -частинками, є менше число окремих нано-горбів ($< 10^8$ см⁻²), більший їхній розмір (до 50 нм) та хаотичність розташування.

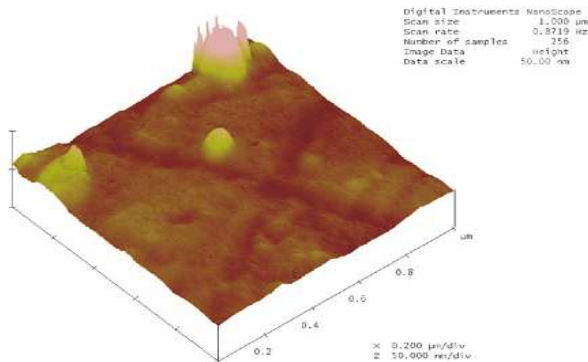


Рисунок 6 – АСМ зображення поверхні монокристалу GaP, опроміненого α -частинками з $E=80$ МеВ

Окремі з них мають ускладнену поверхневу структуру (рис.6).

Порівняння результатів впливу опромінення фосфіду галію різними енергетичними частками різних мас дає можливість зрозуміти механізм формування специфічно-поверхневих дефектів – нано-горбів. Опромінення GaP α -частинками високих енергій супроводжується виникненням переважно областей розупорядкування, котрі у фосфіді галію починають руйнуватися при $T > 500^\circ\text{C}$ [8]. Це великомасштабні утворення ($R \approx 600 \text{ \AA}$), котрі, володіючи високою термостабільністю, не можуть служити джерелом точкових дефектів як при температурі опромінення, так і при температурі зберігання (300°K). Тому число новоутворень виду „nano-hills” у таких зразках – незначне. Вони можуть існувати лише як наслідок міграційного процесу невеликого числа точкових порушень структури до розупорядкованих областей, або в результаті взаємної коагуляції. Очевидно, що виступи складної конфігурації виникають в областях, де у приповерхневому шарі локалізовані розупорядковані області.

Основні ж масиви „nano-hills” формуються у кристалах із великою концентрацією нерівноважних точкових дефектів. Їхнє виникнення обумовлене накопиченням найпростіших порушень структури, що спостерігалось також у роботі [4].

Отже, як видно з приведених результатів, головним стимулюючим фактором у процесі виникнення наногорбів є ефект самоорганізації, коли зменшення вільної енергії опроміненого кристала супроводжується перебудовою структури дефектів.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що в результаті опромінення кристалів фосфіду галію високоенергетичними

частинками на поверхні виникають виступи кінчної форми, специфічні для кожного виду радіації. Максимальна густина таких утворень спостерігається у зразках, які містять високу концентрацію точкових дефектів (опромінення електронами). Формування специфічного рельєфу поверхні може бути обумовлене дифузєю найпростіших порушень структури та їхнім накопиченням у приповерхневому шарі напівпровідника. Головним рушієм зміни поверхневого рельєфу та часткового його вирівнювання між виступами є ефект самоорганізації дефектної системи кристала.

1. Тартачник В.П. Радіаційні дефекти в напівпровідникових фосфідах $A3B5$ та $A2B52$: Автореферат дис. на здобуття наук. ступення доктора фіз.-мат. наук : спец. 01.04.10 “Фізика напівпровідників і діелектриків” / Тартачник Володимир Петрович ; Чернівецький держ. ун-т. – Чернівці, 1993. – 30 с.
2. Medvid A. Redistribution of Point Defects in the Crystalline Lattice of a Semiconductors in an Inhomogeneous Temperature Field / A. Medvid // Defect and Diffusion Forum. Sciences Publications, Switzerland. – 2002. – Vol.210-212. – P.89-102.
3. Medvid A. Nanostructure Formation on a Surface of 6H-SiC by Laser Radiation / A. Medvid, L. Fedorenko, P. Lytvin, N. Yusupov // Materials Science Forum. Trans. Tech. Publications, Switzerland. – 2003. – Vol.433-436. – P.595-598.
4. Дядькин А.А. Полевая электронная эмиссия из Ge – Si наноструктур с квантовими точками / А.А. Дядькин, Ю.Н. Козырев, А.Г. Наумовец // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т.76, В.7. – С.550 – 552.
5. Карпович И.А. Квантово-размерные гетеронаноструктуры на основе GaAs. / И.А. Карпович // Труды 1-го совещания по проекту НАТО SFP-973799 Semiconductors. Нижний Новгород. – 2001. – С.48-62.
6. Кудин А.П. Особенности поглощения света монокристаллами GaP, облученными частицами больших энергий / А.П. Кудин, В.С. Манжара, В.П. Тартачник // УФЖ. – 1985. – Т.30, №.7. – С.986 –990.
7. Geist V. The Kossel Effect and its Application. In Diffraction of Characteristic X-Rays Excited in the Irradiated Crystals / V. Geist, C. Ascheron // www.uni-leipzig.de/~minkrist/pdf/IMKM.
8. Немец О.Ф. Радиационные нарушения в фосфиде галлия, облученном α -частицами и электронами / О.Ф. Немец, Н.Е. Григорян, П.Г. Литовченко [и др.] // ДАН УССР. – 1988. В. – 9. – С.54 –56.

Поступила в редакцію 05.09.2011 р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Маєвський С. М.