

Формирование наноструктур, стимулированное поверхностными акустическими волнами при наносекундном лазерном облучении CdTe

© А.И. Власенко, А. Байдуллаева, В.П. Велещук[†], П.Е. Мозоль, Н.И. Бойко, О.С. Литвин

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева
Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

(Получена 29 октября 2013 г. Принята к печати 16 июня 2014 г.)

Выявлено и исследовано образование наноразмерных структур в необлученной части поверхности кристалла *p*-CdTe при облучении наносекундным рубиновым лазером. Показано, что их образование обусловлено эффектом дальнего действия лазерного импульса интенсивностью $I = 20 \text{ МВт/см}^2$ и объясняется влиянием градиента давления поверхностной акустической волны, в частности, в рамках механизма „вакансионного насоса“ на поверхности.

1. Введение

Формирование наноразмерных структур на поверхности кристаллов при импульсном лазерном облучении является актуальной проблемой в физике и технике полупроводников [1–4]. Особенный интерес вызван возможностью селективного облучения отдельных слоев полупроводниковых материалов путем подбора соответствующих параметров лазерного излучения (длины волны, энергий, длительности и т. д.), что не достижимо при традиционной термообработке.

Изучение процессов, происходящих при лазерном облучении, в частности формирование и самоорганизации наноразмерных островков и структур и их физических свойств, позволяет разработать физические модели формирования поверхностных наноразмерных структур рельефа и создание новых материалов для современной электроники. В связи с этим является актуальным установление механизмов образования нано-, микро- и макродефектов в полях температуры, деформации, акустических и ударных волн, индуцированных лазерным излучением.

В данной работе исследовалось влияние импульсного лазерного облучения в условиях проявления так называемого эффекта дальнего действия на модификацию поверхности кристаллов CdTe, когда наноструктурирование происходило в необлучаемой зоне.

2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы CdTe, выращенные методом Бриджмена. Размеры образцов были $5 \times 5 \times 2 \text{ мм}$ и удельное сопротивление составляло $\sim 1 \times 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Кристаллы подвергались воздействию излучения рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности с длительностью импульса $2 \times 10^{-8} \text{ с}$.

Плотность мощности излучения в импульсе составляла $I = 20 \text{ МВт/см}^2$, что превышает порог плавления поверхности, $I_{\text{melt}} = 8 \text{ МВт/см}^2$. Излучение лазера фокусировалось в квадратное пятно размером $\sim 1 \text{ мм}$. Однородность лазерного излучения осуществлялась с помощью кварцевого диффузора. На рис. 1 приведена схема облучения поверхности CdTe одиночным импульсом рубинового лазера, кристалл облучался по горизонтали. После облучения одной области поверхности прикрепленный образец на сканирующем столике смещали на 1 мм и облучали следующую зону поверхности образца. Так получали повторяющиеся зоны облученного и необлученного материала по всей поверхности образца.

Морфологию поверхности кристаллов до и после облучения исследовали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NanoScope IIIa фирмы Digital Instruments в режиме периодического контакта (tapping mode — TM).

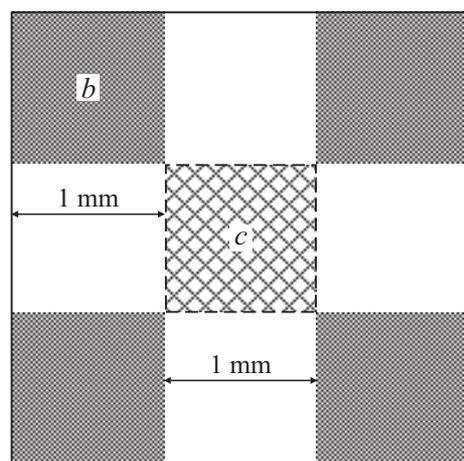


Рис. 1. Схема облучения поверхности CdTe одиночным импульсом рубинового лазера при $I = 20 \text{ МВт/см}^2$. Серые области (b) — непосредственно облученные участки. Заштрихованная область (c) — вне зоны облучения.

[†] E-mail: vvvit@ukr.net

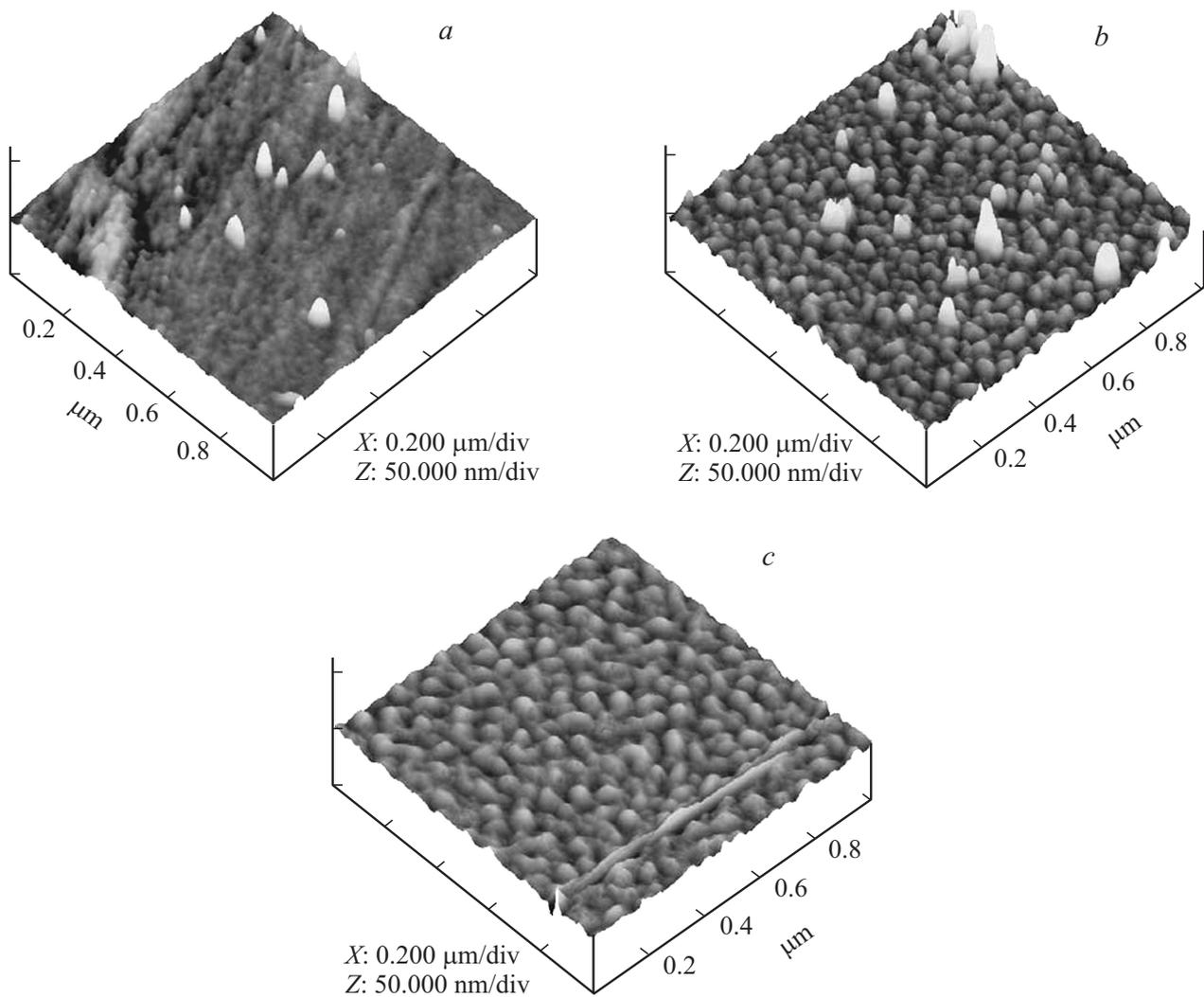


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности CdTe до (a) и после облучения (b, c) одиночным импульсом рубинового лазера при $I = 20 \text{ МВт/см}^2$. b — в зоне облучения, c — вне зоны облучения.

Для измерений в АСМ были применены кремниевые зонды с номинальным радиусом острия 10 нм.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены АСМ изображения поверхности CdTe $1 \times 1 \text{ мкм}$ до (a) и после (b, c) облучения. АСМ изображения поверхности, приведенные на рис. 2, a и b, соответствуют зоне b на рис. 1. АСМ изображение необлученной зоны (рис. 2, c) соответствует зоне c на рис. 1. Исходные поверхности кристаллов CdTe являются шероховатыми со средней арифметической шероховатостью $R_a = 0.445 \text{ нм}$. При однократном облучении поверхности плотностью мощности в импульсе лазерного излучения $I = 20 \text{ МВт/см}^2$ образуются наноразмерные куполообразные островки как в зоне непосредственного воздействия лазерного излучения, так и вне зоны облучения поверхности (рис. 1, 2). Распределение островков

по поверхности показывает почти идентичность во всех областях измерения.

4. Обсуждение

Образование упорядоченного ансамбля кластеров в кристаллах *p*-CdTe непосредственно в облученной зоне поверхности образца описано в [1–3]. В работах [3,4] изложены результаты плазменно-деформационной (ПД) модели образования ансамбля кластеров в CdTe, основанной на представлении о генерации в процессе лазерного облучения полупроводника электронно-дырочной (э-д) плазмы и ее самоорганизации с образованием локальных скоплений плазмы в экстремумах самосогласованного рельефа поверхности. В этом случае механизм образования э-д пары является совокупное воздействие процессов, происходящих при лазерном облучении, т. е. фотоэффект, возникновение акустической

волны (в том числе поверхностной — ПАВ) и ударной волны (УВ) в кристаллической решетке, нагрев и т. д.

Проанализируем результаты эксперимента, полученные вне зоны облучения поверхности образца, где произошло наноструктурирование за счет эффекта дального действия. Влияние ударной волны, генерированной от импульса лазерного излучения, исключается в силу того, что такая волна должна распространяться в глубь образца. При этом УВ в кристалле при импульсном лазерном облучении формируется в отсутствие сферического или радиального распространения и соответственно затухания (волна должна быть плоская). В нашем случае при импульсном лазерном облучении эффект дального действия на поверхности CdTe наблюдается при радиальном распространении поверхностных волн от места их возбуждения, соответственно по данному критерию поверхностная УВ не может образоваться. С укрупнением фронта должно происходить резкое затухание ПАВ и расплывание без опрокидывания фронта и соответственно без образования поверхностной УВ [5,6]. Для CdTe при $E = 0.4 \text{ Дж/см}^2$ ($I = 20 \text{ МВт/см}^2$) глубина УВ составляет $\sim 15.6 \text{ мкм}$. Как показывают экспериментальные результаты, глубина изменения свойств материала ($3\text{--}5 \text{ мкм}$ [7]) меньше, чем глубина образования ударной волны.

Появление наноструктур вне зоны лазерного облучения поверхности образца не может быть объяснено также нагревом облучаемой части кристалла, поскольку распространение интенсивного нагрева за время $2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ происходит в нашем случае в пределах $L = 0.35 \text{ мкм}$, т. е. на расстояния, намного меньшие, чем длина исследуемой зоны образца. Кроме того, проведенное в [8] исследование фотолюминесценции по поверхности показывает, что эффект лазерной обработки распространяется вдоль поверхности образца на расстояние, превышающее 50 мкм . Авторы работы исключают распространение теплового потока от наносекундного лазерного импульса на столь большое расстояние, а предполагают, что причиной может быть диффузия вакансий кадмия. Вакансии кадмия, образующиеся в приповерхностном слое, диффундируют как в глубь образца, так и вне зоны лазерного излучения поверхности образца. Как показывают результаты вышеупомянутой работы, вне зоны лазерного облучения поверхности CdTe в спектре ФЛ доминирует полоса 804 нм , что характерно для материала p -типа проводимости [8].

Причиной образования дефектов, приводящей к формированию нанокластеров вне зоны лазерного облучения поверхности кристалла, возможно, является возникновение механических напряжений, которые порождают акустические волны широкого диапазона частот с разнообразными пространственными характеристиками [6,9]. Акустические волны могут переносить энергию лазерного излучения на расстояния, существенно превышающие размеры области ее поглощения. Если плотность переносимой энергии достаточно велика, то акустические волны могут быть одним из источников так называемых

эффектов дальнего действия, возникающих при лазерном облучении, в частности, генерации дефектов вне области лазерного воздействия.

Первоочередной задачей здесь является выяснение причины и механизма структурной перестройки (массопереноса) в необлученной зоне и соответственно образования наноструктур.

При создании на поверхности кристалла напряжений $\sigma(t)$ концентрация вакансий на поверхности меняется. Поскольку поверхность является источником и стоком дефектов бесконечной мощности, на ней практически мгновенно устанавливается равновесная концентрация вакансий, которая соответствует уровню действующих в данный момент времени напряжений. В условиях всестороннего сжатия или растяжения равновесная относительная концентрация вакансий на поверхности определяется как [9,10]

$$C_V = C_0 \exp\left(\pm \frac{P\Omega}{kT}\right), \quad (1)$$

где C_0 — равновесная концентрация вакансий без приложения напряжения (знак „–“ (минус) относится к сжатию, знак „+“ (плюс) — к растяжению); Ω — дилатационный объем; P — напряжение сжатия или растяжения. В работе [9] было показано, что после ультразвуковой обработки (с частотой $f = 20 \text{ кГц}$) в поверхностном слое закаленной инструментальной штамповой стали 4X5MФ1С толщиной $15\text{--}20 \text{ мкм}$ формируется мелкозернистая структура с размером зерна $5\text{--}10 \text{ нм}$ по вышеописанному механизму.

При приложении упругого осциллирующего напряжения с давлением P вакансия приобретает дополнительную потенциальную энергию $-P\Delta V$, где ΔV — ее активационный объем. При периодическом сжатии–растяжении происходит возникновение направленных диффузионных потоков вакансий и межузельных атомов за счет изменения их химического потенциала [10].

С другой стороны, в работе [11] предложена модель ускоренного массопереноса в твердых телах под влиянием импульсных нагрузок, основанная на выполнении принципа пропорциональности между величиной прироста объема и соответствующим увеличением потенциальной энергии при упругом деформировании. При этом коэффициент диффузии возрастает за счет „эффективной температуры“ $T_\sigma = \varepsilon/\alpha_T$:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{k(T + T_\sigma)}\right), \quad (2)$$

ε — деформация, α_T — коэффициент линейного термического расширения. Созданные упругие напряжения могут приводить к изменению D за счет временного изменения T_σ соответственно — к направленному переносу и перераспределению вакансий и межузельных атомов поверхностной акустической волной. Атом при приближении фронта упругой волны (сжатая решетка)

стремится перейти в область растянутого по отношению к импульсу напряжений материала, т. е. по направлению движения фронта. Скорость движения фронта упругой волны значительно выше скорости диффузии атома, тем не менее атом успевает осуществить несколько перескоков в направлении движения волны (возрастает вероятность перескока в определенном направлении). В результате импульсного облучения частота прыжков атомов в сторону движения волны выше, чем частота прыжков навстречу волне.

При размере пятна 1 мм расстояние от 0 до 1 мм, где образовались наноструктуры, соответствует ближней акустической зоне, поскольку доминирующей частоте 50 МГц лазера ($1/\tau$) отвечает длина возбуждаемой акустической волны $\lambda = v/\tau = 40$ мкм, здесь v — скорость поверхностной волны CdTe. К сожалению, на сегодня отсутствуют данные о параметрах акустического поля в „ближней“ акустической зоне поверхностных волн Релея при импульсном лазерном облучении, где есть значительные переменные градиенты упругих волн [12, 13]. Это связано со сложностью решения задачи акустического поля для смещений и напряжений для ближней зоны. Тем не менее в ближней зоне образуются максимумы напряжений в локальных областях, которые намного больше, чем напряжения в „далекой“ (геометрически волновой, лучевой) области. До границы ближней зоны функция давления имеет осциллирующий характер [12].

Рассчитанное нами максимальное значение компоненты напряжения σ_{zz} в „дальней“ зоне равно 3.7 МПа при 20 МВт/см² согласно выражению [13, с. 187], где рассчитаны характеристики поверхностных волн Релея при лазерном возбуждении в далекой области при допороговых интенсивностях (действует только фото-термоакустический механизм генерации напряжений). В то же время по порядку величины напряжение, генерированное при испарении, значительно превосходит напряжения, создаваемые термическим расширением вещества (приблизительно в 10 раз) [13]. В нашем случае при облучении $I = 20$ МВт/см² можно воспользоваться такой оценкой, поскольку значительное разрушение поверхности кристалла CdTe отсутствует и действует испарительный механизм — с поверхности CdTe испаряются преимущественно атомы кадмия [1,2]. Соответственно генерированные напряжения релеевской волны будут в 10 раз больше (37 МПа). Учитывая наличие значительных градиентов в „ближней“ зоне, этого достаточно для перераспределения точечных дефектов (массопереноса), при этом согласно модели, предложенной в работе [14], взаимодействие упругих волн с $P > 0.06$ МПа с исходными дефектами монокристалла может вызвать структурную перестройку областей. Лазерно-индуцированный поверхностный акустический импульс переносит достаточную энергию для активации процесса дефектообразования в необлученной отдаленной части монокристалла (в ближней зоне). Отметим, что определенное по смещению экситонной линии фотолуминесценции

напряжение в плоскости [111] облученного кристалла CdTe равно 6 МПа [15].

Диффузия вакансий и атомов из зоны облучения исключается, поскольку длина их диффузии из зоны облучения за время действия лазерного импульса или время существования ПАВ в необлученную зону намного меньше длины, где происходит возникновение наноструктур или структурная перестройка. В частности, длина диффузии вакансий кадмия, атомов кадмия и теллура за время импульса 20 нс, за время терморелаксации 110 нс или за время импульса ПАВ (время пробега ПАВ расстояния 1 мм) $\Delta\tau \approx r/c_R = 500$ нс равна нескольким нанометрам; c_R — скорость волны Релея.

В [16] обнаружено образование в тонком приповерхностном слое полупроводника вне области облучения не связанных в кристаллической решетке GaAs атомов Ga и As. На расстояниях 1–5 мм от зоны многократного облучения происходит изменение стехиометрии на поверхности, что на 3 порядка величины превосходит длину диффузии тепла в полупроводнике. Здесь эффект дальнего действия связывается с распространением по GaAs акустических волн с уровнем напряжений несколько МПа. Процесс геттерирования за счет „эффекта дальнего действия“ при воздействии лазерного излучения на GaAs $n^+ - n^-$ -структуры (что ведет к изменению их электрических характеристик) объясняется генерацией упругих волн, приводящих к модификации границ раздела эпитаксиальный слой–подложка и металл–полупроводник [17].

В работе [14] рассмотрен и предложен механизм дальнего действия при ионном облучении, а именно изменение структуры полупроводников происходит при влиянии упругих высокочастотных (ГГц) волн на расстоянии 100 мкм и больше при их суперпозиции и взаимодействии результирующей волны с дефектно-примесными атмосферами с генерацией, в частности, дефектов Френкеля.

На локальный массоперенос в эффекте дальнего действия импульсного лазерного облучения за счет упругих волн указывает изменение микротвердости. В работе [18] обнаружено, что ультразвуковая обработка бездислокационного кремния p -типа (111) приводит к выходу на поверхность скоплений точечных дефектов типа вакансионных и вакансионно-примесных кластеров и образованию приповерхностного укрепленного слоя толщиной до 100 мкм. Частота ультразвуковой обработки 0.4–4 МГц, длительность облучения 0.5–6 ч, максимальная амплитуда относительной деформации 10^{-4} . Напряжения в локальных областях дефектов (поверхность) при геометрическом совпадении с градиентом амплитуды механических напряжений приводят к структурным перестройкам, в частности за счет диффузионных процессов вакансий и межузельных атомов в поле ПАВ. В местах максимумов напряжений ПАВ на поверхности происходят структурные преобразования, при этом поверхность имеет другие (локальные) характеристики —

модуль упругости, коэффициент термического расширения и т. д. [19].

Дефектная подсистема исходных кристаллов играет важную роль при атермических воздействиях [20]. Изначальные дефекты при образовании наноструктур при импульсном лазерном облучении являются „затравками“ для массопереноса. При данной схеме облучения действует эффект накопления — формирование структур происходит на дефектах, последующее облучение и генерация поверхностной волны ведет к дальнейшему формированию наноструктур на том же самом участке.

Таким образом, причиной эффекта дальнего действия при лазерном облучении CdTe является поверхностная акустическая волна, которая за счет значительных градиентов упругих напряжений, временных и стоячих максимумов и минимумов упругого поля на поверхности в „ближней“ волновой зоне стимулирует массоперенос и дефектообразование и, возможно, их самоорганизацию.

Расчет давления релеевской волны в ближней зоне показывает, что его достаточно для дефектообразования и локального массопереноса и соответственно для перестройки структуры материала на поверхности в ближней волновой зоне на поверхности CdTe при вышепороговом лазерном облучении. На это указывает формирование рельефных структур и образование дефектов на поверхности, где присутствует только акустическая поверхностная волна, и объясняется, в частности, в рамках механизма „вакансионного насоса“ на поверхности и модели эффективной температуры.

Остается открытым вопрос взаимосвязи параметров акустического поля и параметров наноструктур, что является предметом нашего дальнейшего исследования.

Список литературы

- [1] А. Байдуллаева, М.Б. Булах, А.И. Власенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль. ФТП, **38**, 26 (2004).
- [2] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Л.Ф. Кузан, О.С. Литвин, П.Е. Мозоль. ФТП, **39**, 1064 (2005).
- [3] В.И. Емельянов, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Л.Ф. Кузан, О.С. Литвин, П.Е. Мозоль. Письма ЖТФ, **32**, 90 (2006).
- [4] В.И. Емельянов, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, П.Е. Мозоль. Квант. электрон., **38** (3), 245 (2008).
- [5] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Ю.В. Власенко, Б.К. Даулетмуратов, П.Е. Мозоль. ФТП, **30**, 1438 (1996).
- [6] В.И. Наянов, И.А. Васильев. ФТП, **25**, 2490 (1983).
- [7] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Э.И. Кузнецов, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль, А.Б. Смирнов. ФТП, **35**, 960 (2001).
- [8] В.Н. Бабенцов, Н.И. Тарбаев. ФТП, **32**, 32 (1998).
- [9] Ю.Н. Степанов. ФиХОМ, № 3, 67 (2008).
- [10] В.П. Алехин. *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов* (М., Наука, 1983).
- [11] Ю.Я. Мешков, Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко. *Металлофизика и новейшие технологии*, **18** (4), 52 (1996).
- [12] И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин, А.И. Потапов. *Неразрушающий контроль. Акустические методы контроля*. Кн. 2 (М., Высш. шк., 1991).
- [13] В.Е. Чабанов. *Лазерный ультразвуковой контроль материалов* (Л., ЛПИ, 1986).
- [14] П.В. Павлов, Ю.А. Семин, В.Д. Скупов, Д.И. Тетельбаум. ФТП, **20**, 503 (1986).
- [15] В.Н. Бабенцов, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, С.Н. Горбань, Б.К. Даулетмуратов, П.Е. Мозоль. ФТП, **27**, 1618 (1993).
- [16] А.Г. Барсков, С.В. Винценц, Г.Г. Дворянкина, З.М. Лебедева, В.Е. Любченко, А.Б. Ормонт, А.Г. Петров. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 3, 79 (1995).
- [17] С.В. Оболенский. *Микроэлектроника*, **33** (2), 148 (2004).
- [18] И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.Б. Надточий. ФТП, **34**, 257 (2000).
- [19] А.Б. Надточий, О.В. Ляшенко, И.В. Островский. *Вісник Київського ун-ту, сер. фіз.-мат. науки*, № 4, 343 (1998).
- [20] А.С. Алялькин, П.Н. Крылов, М.В. Шинкевич. *Вестн. Удмурт. ун-та. Физика*, № 4, 141 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Formation of nanostructures, stimulated by superficial acoustic waves under nanosecond laser irradiation of CdTe

A.I. Vlasenko, A. Baidullaeva, V.P. Veleschuk, P.E. Mozol', N.I. Boiko, O.S. Litvin

Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03680 Kyiv, Ukraine

Abstract Formation of nano-dimensional structures on the non-irradiated part of the *p*-CdTe crystal surface under nanosecond ruby laser irradiation were detected and investigated. It was shown that their formation is caused by the effect of long-range action of the laser pulse with intensity $I = 20 \text{ MW/cm}^2$. Such formation was explained by the influence of pressure gradient of the superficial acoustic wave, in particular, within the „vacancy pumps“ mechanism on the surface.