

Атомно-силовая микроскопия и рамановское рассеяние света лазерно-индуцированного структурного разупорядочения на поверхности p -CdTe

© В.В. Артамонов, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Н.В. Вуйчик, О.С. Литвин, П.Е. Мозоль, В.В. Стрельчук

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

E-mail: baidulla@yahoo.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 декабря 2003 г.)

Методами атомно-силовой спектроскопии и рамановского рассеяния света исследована структурная модификация поверхности p -CdTe (111) под действием многомодового рубинового лазерного излучения наносекундной длительности с плотностью мощности ниже порога плавления и разрушения материала. Показано, что облучение кристаллов приводит к образованию наноразмерных квазиупорядоченных поверхностных нанокластеров с латеральным размером (41–336) nm и высотой (1–11.3) nm. Обсуждаются возможные механизмы их образования.

1. Введение

Лазерное облучение твердых тел приводит к образованию как изолированных точечных (вакансий и междоузлий), так и протяженных дефектов. Процессы накопления и взаимодействия этих дефектов сложным образом зависят от локальных температурных эффектов, дозы облучения, концентрации дефектов, физической природы материала и других факторов. Взаимодействие дефектов с полем упругих деформаций может приводить к образованию поверхностных упорядоченных структур: периодических структур и кластеров с линейными размерами от микронного до нанометрового диапазонов [1–5]. Образование таких структур микронных размеров под действием лазерного облучения на полупроводниковые кристаллы Si объяснялось двумя механизмами: внутривещными типом упорядочения дислокационно-деформационных неустойчивостей и перераспределением дислокаций между различными атомными плоскостями за счет деформационно-индуцированного дрейфа вакансий [3,4].

В работах [1,2] предложена дефектно-деформационная теория процессов лазерно-индуцированной структурной модификации поверхности полупроводников, вызванной взаимодействием дефектов друг с другом через поле деформации упругого континуума. Согласно этой теории, при превышении внешне контролируемой концентрации лазерно-индуцированных дефектов порогового значения на поверхности твердых тел происходит образование периодических структур или кластеров нанометровых размеров.

Для бинарных соединений, в частности CdTe, образование таких нанометровых структур при лазерном облучении не наблюдалось. В связи с этим актуальным является поиск таких режимов лазерного облучения кристаллов CdTe, которые приводили бы к образованию низкоразмерных упорядоченных поверхностных структур, что является перспективным для развития современной оптоэлектронной техники.

В настоящей работе приведены результаты исследований методами атомно-силовой спектроскопии и рамановской спектроскопии лазерно-индуцированной структурной модификации приповерхностных слоев кристаллов CdTe, полученных методом синтеза из паров исходных элементов [6].

2. Методика эксперимента

Образцы облучались при комнатной температуре однократными наносекундными импульсами ($\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ s) излучения многомодового рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности с плотностью мощности в импульсе (1) ниже порога разрушения поверхности и плавления образца ($I_1 = 3$ и $I_2 = 4.5$ MW/cm²). Доза облучения $D = NI\tau$ набиралась количеством импульсом N .

Морфология поверхности кристаллов до и после облучения исследовалась на атомно-силовом микроскопе (ACM) NanoScope IIIa фирмы Digital Instruments в режиме периодического контакта (Tapping ModeTM). Для измерений были применены кремниевые зонды с номинальным радиусом острия ~ 10 nm. Спектры рамановского рассеяния измеряли при $T = 80$ K на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24. Возбуждение рамановских спектров осуществлялось излучением Ag^+ -лазера с длиной волны $\lambda_{ex} = 488.0$ nm и мощностью $P < 50$ mW. Точность определения спектрального положения фононных линий в спектре рамановского рассеяния обеспечивалась одновременной записью плазменных линий и была не хуже 0.3 cm⁻¹.

Отметим, что при облучении рубиновым лазером кристаллов CdTe поглощение оптического излучения происходит в тонком приповерхностном слое толщиной $d \sim \alpha^{-1} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ cm (коэффициент поглощения $\alpha = 6 \cdot 10^4$ cm⁻¹ [7]). Поэтому ожидается, что основные структурные изменения свойств кристаллов CdTe будут происходить в тонком слое, толщина которого определяется величиной α^{-1} и длиной тепловой диффузии (0.1–0.7 μ m [8]).

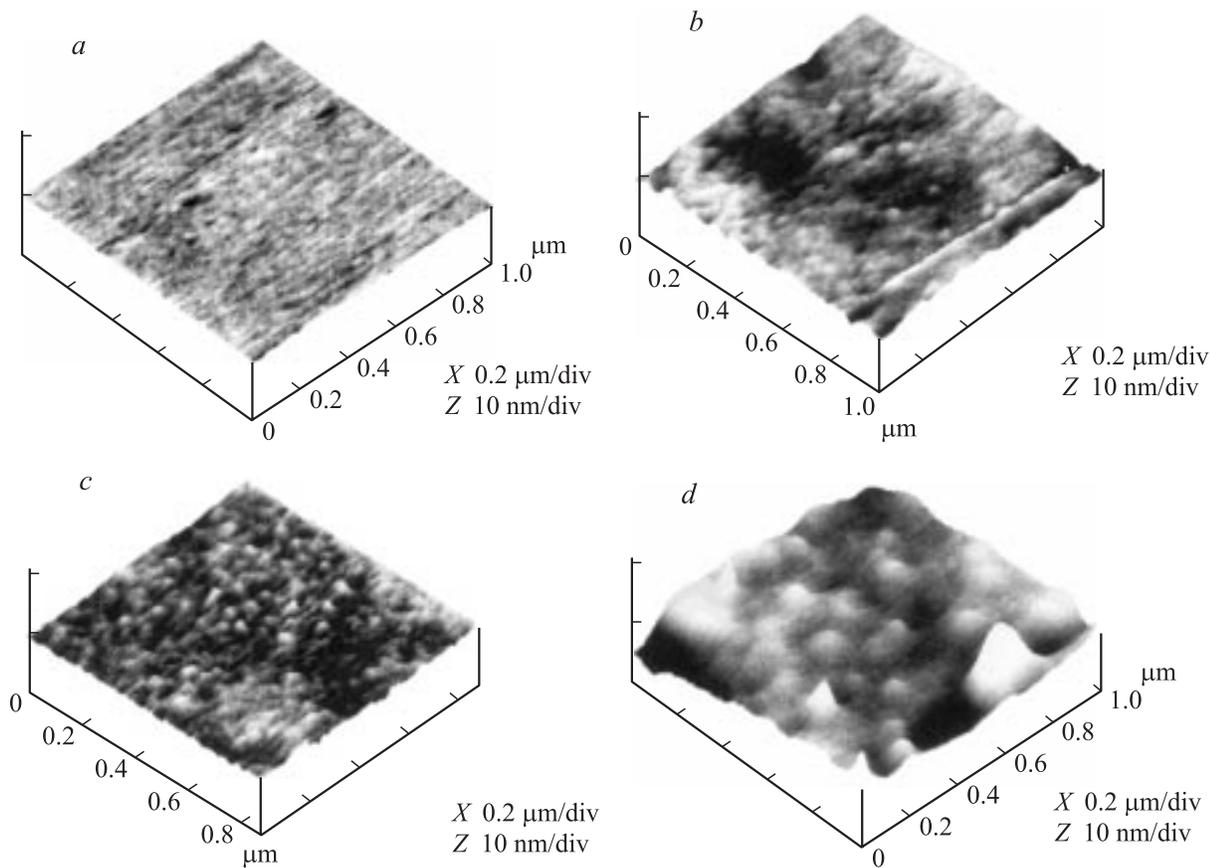


Рис. 1. АСМ изображения поверхности кристалла CdTe исходного образца (а), облученного дозой $D_1 = 0.6 \text{ J/cm}^2$ до смывки Te (b), после смывки Te (c) и облученного дозой лазерного излучения $D_2 = 0.9 \text{ J/cm}^2$ до смывки Te (d).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены АСМ изображения фрагментов ($1 \times 1 \mu\text{m}$) поверхности образцов, полученные до и после лазерного облучения кристаллов *p*-CdTe (111). Среднеарифметическая шероховатость поверхности необлученного образца составляла $\sim 0.056 \text{ nm}$, т.е. поверхность кристалла можно считать атомарно-гладкой (рис. 1, а). После облучения дозой $D_1 = 0.6 \text{ J/cm}^2$ наблюдалось формирование микро рельефа, а также появление на его фоне нанокластеров, имеющих форму сглаженных холмов с латеральным размером $\sim 47 \text{ nm}$ и средней высотой $\sim 1.0 \text{ nm}$ (рис. 1, b). Среднеарифметическая шероховатость поверхности при этом увеличилась до $\sim 0.205 \text{ nm}$. Сглаженная форма нанокластеров обусловлена образованием на поверхности образца тонкого слоя теллура после облучения [9]. После удаления пленки Te (для этого облученные образцы обрабатывались в 1 N растворе КОН в метаноле) проводились повторные исследования АСМ. Из рис. 1, c видно, что после удаления пленки Te на поверхности образца наблюдается более четкое проявление нанокластеров с латеральным размером $\sim 41 \text{ nm}$ и средней высотой $\sim 1.01 \text{ nm}$. Среднеарифметическая шероховатость поверхности после такой обработки изменяется незначи-

тельно. Кроме того, наблюдается упорядочение нанокластеров вдоль определенных направлений с образованием квазипериодического микро рельефа поверхности.

При увеличении дозы облучения до $D_2 = 0.9 \text{ J/cm}^2$ происходит образование более крупных нанокластеров и увеличение разброса их размеров. Их латеральные размеры до смывки слоя теллура изменялись от ~ 185 до 256 nm , а средняя высота от ~ 2.0 до $\sim 5.1 \text{ nm}$. После удаления пленки теллура латеральные размеры кластеров изменялись от ~ 164 до $\sim 336 \text{ nm}$, а высота — от ~ 2.2 до $\sim 11.3 \text{ nm}$ (рис. 1, d). Среднеарифметическая шероховатость поверхности составляла $\sim 0.837 \text{ nm}$. Следует отметить, что размеры и характер распределения нанокластеров зависели как от дозы облучения, так и от однородности пятна лазерного излучения.

На рис. 2 приведены результаты исследования спектров рамановского рассеяния CdTe, подвергнутого импульсному лазерному воздействию, а на вставке показано АСМ изображения фрагментов поверхности $30 \times 30 \mu\text{m}$ образца, облученного дозой $D_2 = 0.9 \text{ J/cm}^2$.

В спектре исходного образца (кривая 1 на рис. 2) регистрируется только полоса продольного оптического (LO) фонона CdTe ($\nu_{\text{LO}}(\text{CdTe}) \approx 168 \text{ cm}^{-1}$). Согласно правилам отбора для рамановского рассеяния (геомет-

рии рассеяния назад) в случае (111)-ориентированной плоскости кристалла разрешенным является рассеяние на LO- и TO-фононах [10]. Тот факт, что в нашем случае в рамановских спектрах рассеяние на TO-фононах не проявилось, вызван, по-видимому, резонансными условиями возбуждения вблизи оптической щели $E_0 + \Delta_0$ [11]. Последнее приводит к значительному увеличению интенсивности полосы LO(CdTe), вследствие фреilihовского механизма электрон-фононного взаимодействия (в сравнении с полосой TO(CdTe)).

В рамановском спектре образца, облученного дозой $D_1 = 0.6 \text{ J/cm}^2$, наблюдаются смещение полосы LO(CdTe) в низкочастотную сторону ($\Delta\nu \approx 2.4 \text{ cm}^{-1}$) и увеличение ее полуширины (кривая 2 на рис. 2). Появление в рамановских спектрах интенсивности релеевского рассеяния в низкочастотной области спектра обусловлено процессами упругого рассеяния света на протяженных дефектах, расстояние между которыми ($\geq 10 \mu\text{m}$) меньше диаметра пятна возбуждающего излучения ($\sim 100 \mu\text{m}$). Таким протяженным дефектом является, например, дислокационная сетка, образовавшаяся в процессе релаксации упругих напряжений [12] (вставка на рис. 2). Образование в облученных образцах между дислокационными линиями достаточно большой плотности нанокластеров (рис. 1) и тот факт, что толщина зондируемого в рамановском рассеянии слоя ($d \approx 1/2\alpha$) сравнима с неоднородностями рельефа поверхности, позволяют нам считать, что преимущественный вклад в рамановский спектр вносит модифицированный облучением приповерхностный слой образцов. В рамановском спектре образца, облученного дозой D_i , кроме LO(CdTe) проявляются дополнительные полосы с частотным положением $\sim 123 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 141 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие A_1 - и E -колебательным модам тригонального теллура. Большая полуширина наблюдаемых линий Te и их низкоэнергетическое смещение относительно монокристаллического теллура являются проявлением размерных эффектов, характерных для поликристаллической структуры теллура с очень малыми размерами кристаллитов [13–15]. Следует отметить, что, поскольку коэффициент поглощения Te в исследуемой области длин волн достигает значений 10^6 cm^{-1} , сам факт регистрации полосы LO(CdTe) через пленку теллура позволяет заключить, что толщина последней составляет несколько десятков ангстрем. После удаления с поверхности образца пленки теллура в рамановском спектре регистрируется только полоса LO(CdTe) (кривая 3 на рис. 2). При этом полуширина полосы LO(CdTe) остается неизменной, а небольшое ее смещение обусловлено уменьшением механических напряжений, вызванных наличием пленки теллура.

Была также проверена возможность образования окислов составляющих кристалл элементов. Для окисдных соединений значения частот характеристических колебаний должны быть значительно выше наблюдаемых в нашем случае [16]. Тщательные измерения рамановских спектров в области частот $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$, где должны

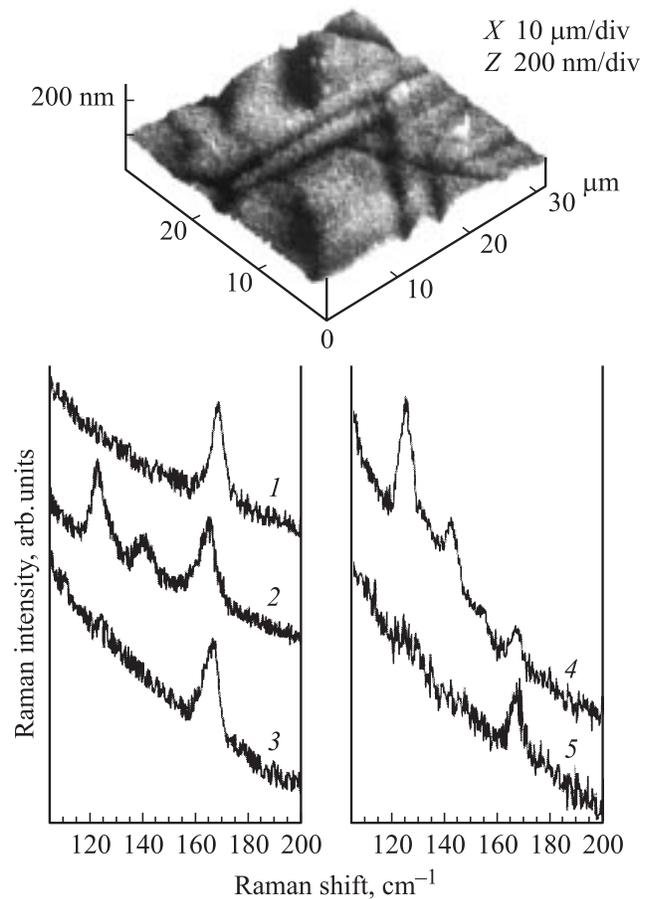


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния кристаллического CdTe исходного образца (1), облученного дозой D_1 до смывки Te (2), после смывки Te (3) и дозой D_2 до смывки Te (4), после смывки Te (5). На вставке показано АСМ изображение образца в масштабе $30 \times 30 \mu\text{m}$, облученного дозой D_2 .

наблюдаться интенсивные полосы TeO_2 и CdTeO_3 [17], не обнаружили их следов.

На рис. 2 (кривые 4, 5) представлены рамановские спектры CdTe, подвергнутого лазерному воздействию при дозе облучения $D_2 = 0.9 \text{ J/cm}^2$. Увеличение дозы облучения приводит к еще большему низкочастотному сдвигу полосы LO(CdTe) и заметному уменьшению ее интенсивности (кривая 4 на рис. 2). Примечательно, что в сравнении с дозой D_1 полосы A_1 - и E -мод теллура смещаются в высокочастотную сторону на $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ и их интенсивность возрастает. Последнее может свидетельствовать как об увеличении величины напряжений в пленке теллура, так и об увеличении ее толщины. В работе [18] показано, что частоты фононных полос теллура уменьшаются с увеличением напряжения сжатия. Поэтому тот факт, что экспериментально полученные значения фононных частот превышают значения, характерные для кристаллического теллура, свидетельствует о том, что пленка теллура находится под растягивающим напряжением [18].

4. Обсуждение

Образование пленки теллура на поверхности облученного образца связано с преимущественным удалением атомов кадмия из приповерхностных слоев. Результаты масс-спектрометрических исследований состава потоков атомов, вылетающих при лазерной обработке CdTe, показали, что при установлении стационарного потока количество атомов кадмия в потоке в 4 раза превышает количество атомов теллура [19]. Таким образом, приповерхностный слой материала при лазерном облучении обедняется кадмием, а на поверхности образуется пленка аморфного теллура. Проведенные нами Оже-исследования CdTe до и после лазерного облучения показали, что при облучении кристаллов CdTe излучением наносекундной длительности с плотностью мощности ниже порога разрушения или плавления происходит не только испарение более летучей компоненты Cd, но и изменение дефектной структуры приповерхностной области [12]. При этом в Оже-спектрах, как и в рамановских спектрах, не обнаружено следов образования окислов составляющих кристалл элементов. Избыточный теллур образует аморфную пленку *p*-типа, которая со временем кристаллизуется [5,9]. Генерация точечных дефектов приводит к возникновению упругих напряжений, распространяющихся в глубь кристалла на 2–3 μm . При достижении соответствующей критической величины напряжений их релаксация может приводить к образованию рельефных приповерхностных структур. При этом их размеры зависят от величины напряжений, т.е. от концентрации генерированных дефектов. Процессом релаксации этих напряжений объяснялось образование дислокационной структуры микронных размеров и связанное с ней появление в спектрах фотолюминесценции полосы $\lambda_{\text{max}} = 840 \text{ nm}$, обусловленной рекомбинацией с участием катионных точечных дефектов в кристаллах CdTe, подвергнутых лазерному облучению [12]. Интересно отметить, что дислокационная сетка начинает появляться при дозе облучения $D = 0.32 \text{ J/cm}^2$ [5,12], что заметно меньше дозы, при которой образуются кластеры нанометровых размеров. Поэтому образование наблюдаемых наноструктур может быть объяснено процессами самоорганизации дефектов, вызванными эффектами экранировки поля деформации точечными дефектами [2]. Эта ситуация реализуется при достижении некоторого критического порога концентрации точечных дефектов. Оценка концентрации генерированных при лазерном облучении дефектов по формуле, приведенной в работе [3], дала величину $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует первому критическому значению, обуславливающему экранировку упругого взаимодействия точечных дефектов [2]. При этом происходит образование кластеров дефектов нанометровых размеров, автолокализованных в деформационных ямах. Наблюдаемое в наших экспериментах образование приповерхностных нанокластеров при облучении кристаллов CdTe дозой D_1 , возможно, обусловлено именно этим механизмом. Увеличение размера

нанокластеров при большей дозе D_2 может быть связано с повышением условий образования критического порога концентрации дефектов [2]. Таким образом, для образования нанометровых кластеров на поверхности кристаллов CdTe имеются нижний и верхний пределы дозы лазерного облучения.

Обсуждаемое структурное разупорядочение приповерхностного слоя CdTe может быть проанализировано по изменению частоты и формы контура LO линии в рамановских спектрах в рамках модели пространственной корреляции фононов [13–15]. В нашем случае анализ формы полосы LO(CdTe) проводился после вычитания релеевского фонового рассеяния.

Эта модель предполагает локализацию фононов в нанокластерах, что приводит к ослаблению правил отбора по волновому вектору \mathbf{q} для процесса рамановского рассеяния света первого порядка ($\mathbf{q} = 0$), т.е. разрешенными становятся переходы с $\mathbf{q} \neq 0$. Последнее приводит к уширению LO полосы, ее асимметрии и низкочастотному сдвигу максимума.

В предположении сферической формы области однородности нанокластеров диаметром L (так называемая длина корреляции) и гауссового фактора локализации волновых функций фононов выражение для интенсивности рамановского рассеяния света первого порядка может быть записано в виде [13–15]

$$I(\nu) \propto \int_{L_1}^{L_2} N(L) dL \int_0^1 \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{4a^2}\right)}{(\nu - \nu(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q,$$

где q выражается в единицах $2\pi/a$, a — постоянная решетки, $\Gamma_0 = 3.5 \text{ cm}^{-1}$ — естественная полуширина линии LO-фонона исходного кристалла CdTe, $\nu(q)$ — дисперсия фононных ветвей, $N(L)$ — гауссовая функция распределения размеров нанокристаллитов.

Отметим, что в рамках этой модели корректные результаты могут быть получены при размерах сферических нанокристаллитов, меньших 50 nm.

Поскольку, как показывают результаты АСМ, диаметр нанокристаллов является достаточно большим, эффект латерального конфайнмента для LO-фононов пренебрежимо мал. Поэтому уширение, асимметрию и смещение LO-линии мы связываем с изменением размеров нанокластеров в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла. Воспользовавшись результатами работы [9], мы оценили изменение среднего размера нанокластеров CdTe в зависимости от зоны облучения. При дозе облучения D_1 средние размеры нанокластеров составляют $\sim 7.5 \text{ nm}$, а при дозе D_2 — $\sim 9.0 \text{ nm}$. Факт отличия размеров нанокластеров, полученных из спектров рамановского рассеяния и АСМ, может быть связан с тем, что методом АСМ определяются размеры только лишь поверхностного рельефа, а в рамановские спектры могут вносить вклад и более глубокие приповерхностные области, имеющие некоторую протяженность в глубь кристалла [12]. Кроме того, на определение среднего размера нанокластеров может влиять

и резонансное усиление рассеяния на LO-фононах от нанокластеров определенных размеров. Поэтому размеры нанокластеров, определенные из анализа LO(CdTe) линии, являются только оценочными.

5. Заключение

Таким образом, представлены результаты изучения структурной модификации приповерхностных слоев CdTe под влиянием импульсного лазерного облучения наносекундной длительности. Показано, что при этом на поверхности происходят образование тонкой пленки теллура, генерация точечных дефектов и их последующая кластеризация, что приводит к формированию нанокластеров CdTe в приповерхностной области. Характер распределения и размеры поверхностных нанокластеров зависят от дозы лазерного облучения кристаллов CdTe.

Список литературы

- [1] В.И. Емельянов, И.М. Панин. ФТТ **39**, 11, 2029 (1997).
- [2] В.И. Емельянов. ФТТ **43**, 4, 637 (2001).
- [3] Б.Л. Володин, Б.И. Емельянов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 7, 1274 (1991).
- [4] А.Ф. Банишев, Б.Л. Володин, Б.И. Емельянов, К.С. Мерзляков. ФТТ **32**, 9, 2529 (1990).
- [5] A. Baidullaeva, A.I. Vlasenko, A.V. Lomovtsev, P.E. Mozol'. Int. Conf. „Extended defects in semiconductors“ EDS-2002. Bologna, Italy (2002). Abs. I. P. 61.
- [6] Б.А. Булах, С.М. Красикова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **9**, 7, 1112 (1973).
- [7] R.O. Bell, M. Toulermonde, P. Siffert. J. Appl. Phys. **50**, 1, 313 (1979).
- [8] С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, В.Н. Семиногов УФН **147**, 4, 675 (1985).
- [9] В.В. Артамонов, М.Я. Валах, А.П. Литвинчук, В.В. Стрельчук. Поверхность **1**, 46 (1989).
- [10] М. Кардона. В сб.: Рассеяние света в твердых телах. Сер. Проблемы прикладной физики. Мир, М. (1984). Вып. II. [Light Scattering in Solids II. Topics in Applied Physics / Ed. by M. Cardona, G. Guntherodt. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1982)].
- [11] Z.C. Feng, S. Perkowitz, J.M. Wrobel, J.J. Dubovski. Phys. Rev. B **39**, 17, 12997 (1989).
- [12] В.Н. Бабенцов, А. Байдулаева, А.И. Власенко, С.И. Горбань, Б.К. Даулетмуратов, П.Е. Мозоль. ФТП **27**, 10, 1618 (1993).
- [13] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Sol. Stat. Commun. **39**, 5, 625 (1981).
- [14] F.H. Pollak, R. Tsu. SPIE Proc. Spectr. Character. Techniq. for Semicond. Techn. **452**, 25 (1983).
- [15] H.S. Mavi, B.G. Rasheed, A.K. Shukla, S.C. Abbi, K.P. Jain. J. Phys. D **34**, 292 (2001).
- [16] A.S. Pine, G. Dressehaus. Phys. Rev. B **5**, 10, 4087 (1972).
- [17] D.N. Bose, M. Holtz. Mater. Lett. **5**, 7/8, 291 (1987).
- [18] W. Richter, J.B. Renucci, M. Cardona. Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 1, 223 (1973).
- [19] J.J. Dubovski, P.K. Bhat, D.F. Williams, P. Becla. J. Vac. Sci. Techn. **A4**, 1879 (1986).