

Влияние процесса плавления на акустический отклик соединений CdTe и GaAs при импульсном лазерном облучении

© А. Байдуллаева, В.П. Велещук[†], А.И. Власенко, Б.К. Даулетмуратов, О.В. Ляшенко*, П.Е. Мозоль

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

* Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, 03127 Киев, Украина

(Получена 15 мая 2007 г. Принята к печати 28 мая 2007 г.)

Рассмотрено влияние порогового процесса поверхностного плавления на акустический отклик в соединениях CdTe и GaAs при импульсном лазерном облучении, и проанализированы механизмы возбуждения звуковых сигналов. Установлены пороги плавления поверхности бинарных соединений CdTe и GaAs при облучении импульсами наносекундной длительности рубинового и неодимового лазеров по измерению амплитуды акустического отклика.

PACS: 43.25.Dc, 61.80.Ba, 68.35.Iv, 68.60.Bs

1. Введение

В связи с широким использованием сложных полупроводниковых соединений в оптоэлектронике активно ведутся исследования в области целенаправленного контролируемого лазерного управления их параметрами [1–5]. Для оптимального управления электрофизическими свойствами соединений CdTe и GaAs в настоящее время одной из актуальных проблем является точное определение их порога лазерно-индуцированного плавления [1–10].

Порог лазерно-индуцированного плавления поверхности кристалла в основном определяется температурой плавления материала, его теплоемкостью и теплопроводностью, глубиной диффузии тепла $l = \sqrt{\chi\tau}$, а также глубиной поглощения света $d \sim \alpha^{-1}$ (α — коэффициент поглощения, χ — температуропроводность, τ — длительность лазерного импульса). Так, кристаллы CdTe и GaAs при длине волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм оптически прозрачны, однако при $\lambda = 0.694$ мкм для GaAs $l = 0.787$ мкм, $d = 0.5$ мкм, а для CdTe $l = 0.377$ мкм, $d = 0.34$ мкм [1,3,4,6].

В зависимости от интенсивности импульсного лазерного излучения можно выделить три характерных пороговых этапа лазерно-индуцированной модификации поверхности полупроводников: преобразование дефектной подсистемы приповерхностного слоя в твердой фазе с одновременным процессом обогащения менее летучим компонентом [1,3], плавление поверхности, разрушение приповерхностного слоя при достижении температуры кипения и значительного давления паров.

В данной работе рассмотрено влияние процесса плавления поверхности на акустический отклик соединений CdTe и GaAs при импульсном лазерном облучении (ИЛО), а также наряду с визуальным методом контроля порога плавления соединений CdTe и GaAs при импульсном лазерном облучении предложен метод контроля плавления поверхности монокристаллов по измерению индуцированного акустического отклика.

2. Методика эксперимента

Эксперимент проводился по методике, аналогичной [11–13]: образец на кварцевой подложке находился в акустическом контакте с пьезопреобразователем, расположенным вне зоны облучения.

Кристаллы CdTe ориентации (111) и GaAs ориентации (111) при комнатной температуре облучались импульсами многомодового рубинового лазера ($\lambda = 0.694$ мкм, $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ с) и неодимового лазера ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau = 1.5 \cdot 10^{-8}$ с), работавших в режиме модулированной добротности.

Суммарный коэффициент усиления регистрируемых электрических сигналов акустического отклика составлял 70 дБ, частотный диапазон регистрации 200–2000 кГц. Порог чувствительности аппаратуры для регистрации акустического отклика — $I_{\min} \approx 0.1$ МВт/см².

При облучении кристаллов рубиновым лазером поглощение происходит в тонком приповерхностном слое толщиной $d \sim \alpha^{-1} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ см (при $\lambda = 0.694$ мкм $\alpha = 6 \cdot 10^4$ см⁻¹ для CdTe, $\alpha = 2.8 \cdot 10^4$ см⁻¹ для GaAs [1,3,6]). Поглощение оптического излучения неодимового лазера происходит как вблизи поверхности кристалла, так и в его объеме: (при $\lambda = 1.06$ мкм $\alpha \sim (1-3)$ см⁻¹ для CdTe [10] и $\alpha \sim 1$ см⁻¹ для GaAs [6]). При этом α в значительной степени зависит от концентрации свободных электронов и наличия структурных дефектов различной природы в объеме кристалла.

Морфологию поверхности кристаллов до и после облучения исследовали на оптическом микроскопе МИ-9.

3. Экспериментальные результаты

Импульсное лазерное облучение проводилось в многократном режиме, при котором последовательно облучалась одна и та же область кристалла (рис. 1, 2, кривые 1, 3), а также в однократном режиме, при котором облучались различные, отстоящие друг от друга, области кристалла (рис. 1, 2, кривые 2, 4).

[†] E-mail: vvvit@ukr.net

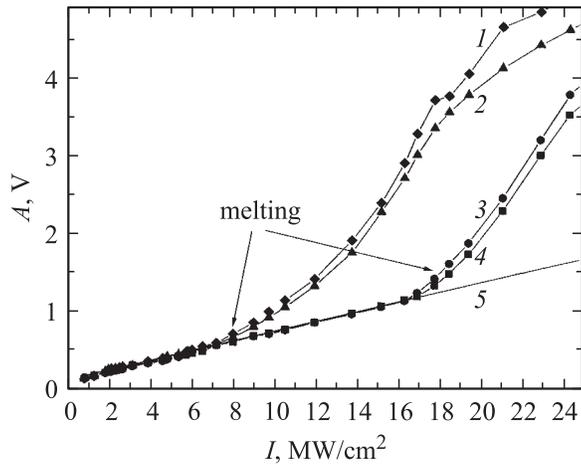


Рис. 1. Зависимость амплитуды акустического сигнала от интенсивности импульса рубинового лазера при облучении кристаллов CdTe (111) (1, 2) и GaAs (111) (3, 4). (1, 3) — облучение одной области, (2, 4) — облучение разных областей.

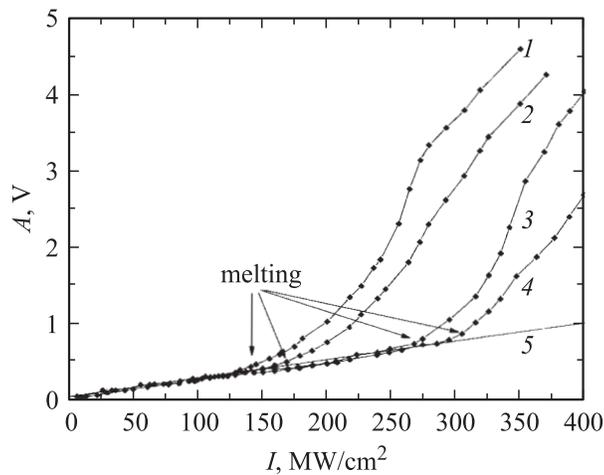


Рис. 2. Зависимость амплитуды акустического сигнала от интенсивности импульса неодимового лазера при облучении кристаллов CdTe (111) (1, 2) и GaAs (111) (3, 4). (1, 3) — облучение одной области, (2, 4) — облучение разных областей.

На рис. 1 приведены зависимости амплитуды акустического сигнала от интенсивности излучения рубинового лазера $A(I)$. В режиме однократного облучения в линейной области зависимости $A(I)$, примерно до 7 МВт/см^2 для CdTe и 17 МВт/см^2 для GaAs, когда еще отсутствует плавление поверхности, акустическим откликом является фототермоакустический сигнал (P_{FTA}).

В области интенсивности лазерного излучения $I = 8\text{--}24 \text{ МВт/см}^2$ для CdTe и $I = 18\text{--}24 \text{ МВт/см}^2$ для GaAs зависимость $A(I)$ становится нелинейной, причем вначале изменение $A(I)$ происходит приблизительно по экспоненциальному закону (рис. 1, кривые 1–4) и обусловлено дополнительными механизмами акустического излучения за счет процесса плавления приповерхностного слоя [11–17].

Интенсивность излучения, при которой кривая начинает отклоняться от линейной аппроксимации значений амплитуды при малых I (прямая 5), т.е. начало экспоненциальной зависимости $A(I)$, нами оценивается как порог плавления I_{th} поверхностного слоя. Величина его составила $(8 \pm 0.4) \text{ МВт/см}^2$ для CdTe (111) и $(18 \pm 0.4) \text{ МВт/см}^2$ для GaAs (111). При этом толщина расплавленного слоя CdTe и GaAs составляет, по данным [7], около 15–20 нм и возрастает с интенсивностью [4,7].

На рис. 2 приведены зависимости $A(I)$ при облучении импульсами излучения неодимового лазера, т.е. в области прозрачности материала. При этом из-за отсутствия фундаментального поглощения излучение будет поглощаться на свободных носителях, фонах, на структурных дефектах решетки и, таким образом, глубина поглощения света может быть больше, чем глубина распространения тепла ($d \gg l$). Порог плавления в этом случае сильно зависит от концентрации дефектов и свободных носителей в приповерхностном слое [6,8,18–20].

Аналогично данным рис. 1, начало отклонения от линейной аппроксимации (прямая 5 на рис. 2), т.е. начало нелинейной зависимости $A(I)$, определяет порог плавления I_{th} поверхностного слоя CdTe и GaAs при облучении неодимовым лазером. В однократном режиме значение I_{th} равно $(170 \pm 5) \text{ МВт/см}^2$ для CdTe (111) (кривая 2) и $(310 \pm 5) \text{ МВт/см}^2$ для GaAs (111) (кривая 4).

На рис. 3 представлены зависимости амплитуды акустического отклика от числа лазерных импульсов $A(N)$ при допороговых, $I < I_{\text{th}}$, и пороговых, $I = I_{\text{th}}$, режимах облучения. Видно, что при $I < I_{\text{th}}$ зависимость $A(N) = \text{const}$, при достижении порога плавления наблюдается увеличение амплитуды акустического сигнала и последующее насыщение, что, вероятно, связано с увеличением коэффициента поглощения α , изменением электрофизических и упругих характеристик материала в области энерговыделения при ИЛО.

В экспериментах наблюдалось появление плазмы при многократном облучении CdTe и GaAs неодимовым и рубиновым лазерами одной и той же области с интенсивностью, несколько меньшей I_{th} , что указывает на снижение порога плавления за счет эффекта накопления [1,8,18,21].

Отметим, что при интенсивности I_{th} было обнаружено изменение морфологии поверхности, соответствующее плавлению поверхности кристалла [8,9].

На рис. 4,а приведено изменение морфологии поверхности кристаллов CdTe при облучении десятью импульсами рубинового лазера с интенсивностью $I = 3 \text{ МВт/см}^2$ дозой $D = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ ($D = IN\tau$, N — число импульсов, τ — длительность импульса). Образование дислокационной сетки связано с термоупругим механизмом разрушения без плавления при достижении критического напряжения σ_{cr} [19,20] для плоскостей скола CdTe [9]. После облучения с $I = 10 \text{ МВт/см}^2$ одним

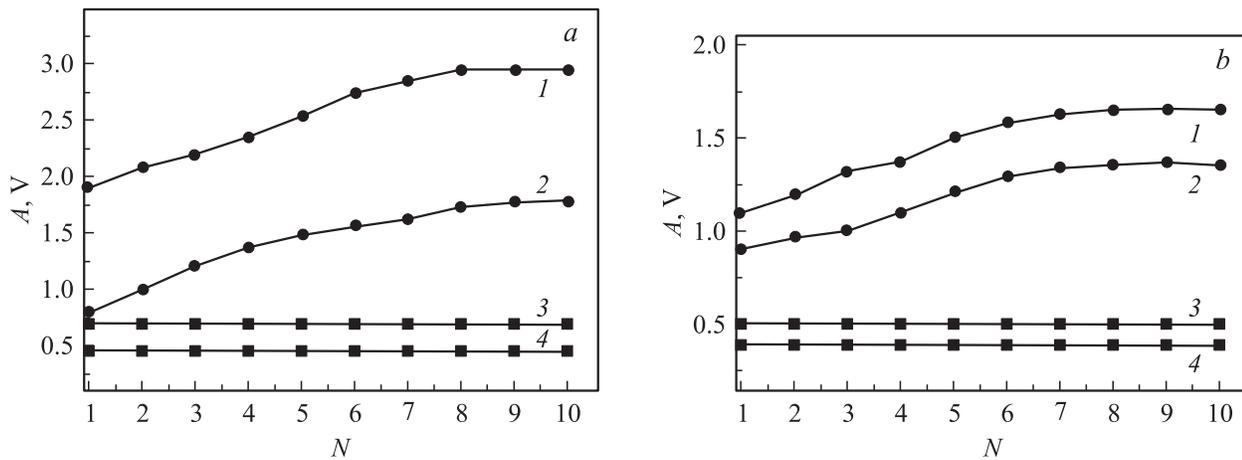


Рис. 3. Зависимость амплитуды акустического отклика от количества лазерных импульсов. *a* — облучение рубиновым лазером GaAs(111) (1, 3; $I = 18$ и 10 МВт/см² соответственно) и CdTe(111) (2, 4; $I = 8$ и 3 МВт/см² соответственно); *b* — облучение неодимовым лазером GaAs(111) (1, 3; $I = 310$ и 100 МВт/см² соответственно) и CdTe(111) (2, 4; $I = 170$ и 50 МВт/см² соответственно).

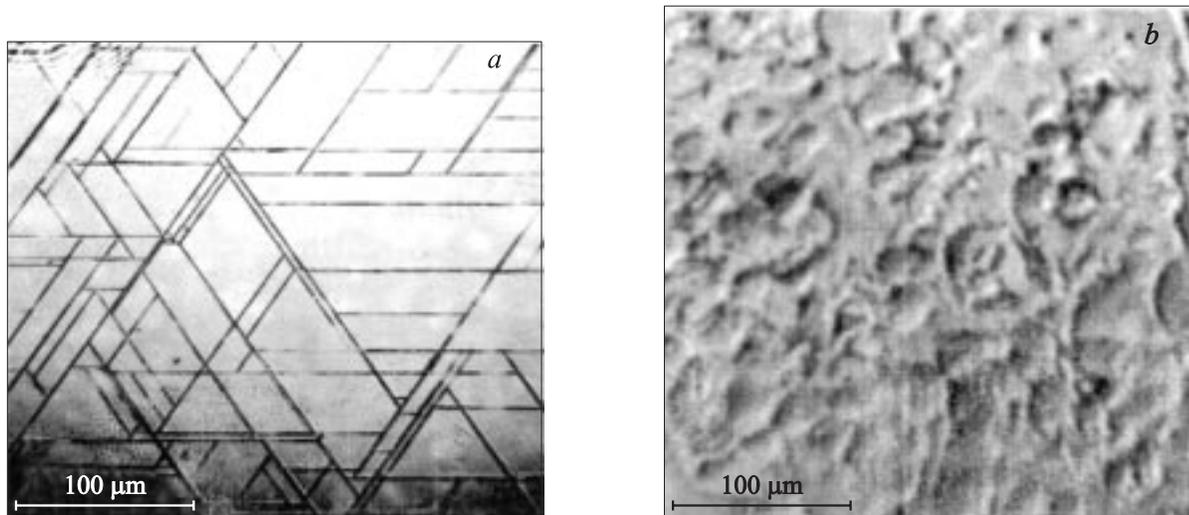


Рис. 4. Поверхность кристалла CdTe(111) после облучения рубиновым лазером: *a* — режим накопления, 10 импульсов, доза $D = 0.6$ Дж/см²; *b* — один импульс, доза $D = 0.2$ Дж/см².

импульсом ($D = 0.2$ Дж/см²) наблюдались характерные лунки, которые образовались за счет реактивного действия паров на расплав [5,12,13,15,16,22] и, возможно, за счет испарительно-капиллярной неустойчивости [5] (рис. 4, *b*).

4. Обсуждение

Из эксперимента видно, что при импульсном облучении одной и той же области кристалла амплитуда акустического отклика при данной интенсивности больше, чем при облучении разных областей поверхности кристалла (рис. 1, 2).

Это объясняется тем, что при облучении кристалла в многократном режиме излучением, как из области фундаментального поглощения света, так и из области

прозрачности, по достижении порога плавления $I \geq I_{\text{th}}$ амплитуда регистрируемого акустического сигнала сильно зависит от состояния приповерхностного слоя CdTe и GaAs после предыдущего облучения. Величина акустического давления P зависит от поглощения α и термоупругих физических величин:

$$P = (\beta_t c^2 / 2C_p)(1 - R)I\alpha t, \quad (1)$$

где β_t — коэффициент объемного теплового расширения, c — скорость упругих волн, C_p — теплоемкость, R — коэффициент отражения.

В случае ИЛО с $\lambda = 0.694$ мкм возможной причиной наблюдавшегося эффекта является возрастание стационарного коэффициента поглощения α , а также изменение теплофизических свойств после рекристаллизации расплавленного слоя полупроводника

ИЛО [8,9,13,22,23]. В случае ИЛО с $\lambda = 1.06$ мкм очевидной причиной является возрастание стационарного коэффициента поглощения за счет постепенного накопления дефектов.

Порог плавления I_{th} при многократном облучении с $\lambda = 1.06$ мкм одной и той же области зависит от числа лазерных импульсов, $I_{th} = I_{th}(N)$ [1,3,8,9,21,23], а именно — падает с увеличением N и при $N = 1000$ для GaAs может уменьшиться вдвое [8]. Как следует из рис. 2 (ср. кривые 1 и 2, 3 и 4), в наших экспериментах пороги плавления также несколько различаются.

Таким образом, акустический отклик чувствителен к эффекту накопления при пороговом режиме облучения. Наблюдаемое появление плазмы при многократном облучении CdTe и GaAs с интенсивностью I , немного меньшей I_{th} , также прямо указывает на понижение порога плавления поверхности кристалла.

При ИЛО неодимовым лазером плавление происходит как на поверхности, так и в объеме на сильно поглощающих неоднородностях — включениях, дислокациях, их скоплениях; при вышепороговом режиме ($I > I_{th}$) данные поглощающие локальные области плавятся и разрушаются, тем самым локально увеличивая коэффициент объемного поглощения материала [8,18,20,21,23]. Кроме того, величина порога плавления зависит от коэффициента двухфотонного поглощения β и при изменении β в 100 раз I_{th} может измениться в 3 раза для GaAs [6]. Как двухфотонное, так и двухступенчатое поглощение дает заметный вклад в поглощение и соответственно в величину порога плавления [6]. Механизм разрушения оптически прозрачных сред с дефектами при ИЛО состоит в нагреве дефектов [18]; кроме того, так как поверхность сама по себе является дефектом, термически индуцированное разрушение и плавление оптически прозрачных полупроводников также начинаются на поверхности [8,18,19].

Величина порога разрушения кристалла при ИЛО немного меньше, чем порога плавления — при этом возникают дефекты и дислокации в приповерхностном слое [1,3,5,10,21], причем по мере накопления дозы лазерного облучения на поверхности появляется сетка дислокаций (рис. 4, а). Следует отметить, что упругая энергия акустической эмиссии при возникновении дислокаций при наносекундном облучении в области порога разрушения не фиксируется на фоне термоупругого давления в зоне облучения CdTe при 8 МВт/см² и GaAs при 15 МВт/см², которое достигает величины ~ 500 МПа, так как доминирующим множителем величины фотоакустического давления $P = \chi\beta\rho(\partial T/\partial t)$ является скорость изменения температуры нагрева поверхности кристалла $\partial T/\partial t$ (здесь ρ — плотность вещества). В нашем случае оценка показывает, что эта величина составляет $(55-100) \cdot 10^9$ К/с.

Нелинейный, близкий к экспоненциальному, характер зависимости $A(I)$ при импульсном облучении CdTe и GaAs после порога плавления I_{th} (рис. 1 и 2) объясняется суммированием амплитуд акустического

давления от резкого изменения объема при плавлении [12–14], акустической эмиссии при плавлении–кристаллизации [11] и трещинообразовании [11], от реактивного действия паров из расплава [15–17,22], от расширения облака горячей плазмы [5,15]. Известно также, что процессы фазовых переходов и неравновесного парообразования при импульсном лазерном облучении могут на порядок увеличивать амплитуду акустического отклика [12,13,15].

Дополнительный вклад в амплитуду акустического давления дают следующие механизмы.

— Акустическая эмиссия — излучение внутренних спонтанных акустических волн шумового характера при локальной динамической перестройке структуры твердого тела, которая сопровождается возникновением и срывом механических напряжений в локальных объемах [17] при трещинообразовании, образовании дислокаций, при фазовых превращениях твердое тело–жидкость (плавление) и жидкость–твердое тело (кристаллизация) в монокристаллах, в частности при импульсном лазерном облучении [11,15,17].

— Возбуждение акустического импульса при резком расширении–сжатии вещества при изменении его агрегатного состояния [12–15]. Величина давления при фазовом переходе твердое тело–жидкость P_{sl} определяется в линейном по $\Delta\rho_{sl}$ приближении ($\Delta\rho_{sl}$ — изменение плотности при плавлении) согласно выражению $P_{sl} = \Delta\rho_{sl}d(Vh)/dt$ [13], где V — скорость изменения толщины слоя расплава h . Величина P_{sl} квадратично зависит от максимального значения V [12].

— Импульс отдачи неравновесных паров над поверхностью расплава при достижении порога плавления [5,12,13,15–17,22], причем давление пара достигает при плавлении 900 МПа [22] и может возрасти приблизительно на порядок при возрастании температуры нагрева поверхности на 100 К [20] (см. рис. 4, б — лунки). Перед достижением порога плавления I_{th} появляется импульс отдачи при испарении атомов с большей летучестью.

— Светодетонационное давление $P_{det} = (a_n\tau)^{-1/3}I^{3/4}$ [5], возникающее за счет расширения облака горячей плазмы над поверхностью образца [5,15,22]. Коэффициент a_n характеризует свойства плазмы и зависит от заряда и атомного веса иона. Возможен также переход светодетонационного импульса в ударную волну [3,5,22].

Общая величина давления индуцированных акустических колебаний есть $P_{ac} = P_{FTA} + P_{nl}$, где P_{nl} обуславливает нелинейность зависимости $A(I)$ и, в свою очередь, определяется парциальными вкладами нескольких различных механизмов:

$$P_{nl} = P_{AE} + P_{sl} + P_v + P_{det}, \quad (2)$$

где P_{AE} — суммарное давление, созданное акустическими импульсами акустической эмиссии при фазовых переходах и трещинообразовании, P_{sl} — суммарный вклад фазовых переходов твердое тело–жидкость и жидкость–твердое тело, P_v — давление отдачи паров.

Давление отдачи атомов с большей летучестью до порога плавления мало в сравнении с фототермоакустическим сигналом при наносекундном ИЛО [15]. При достижении порога плавления нелинейное возрастание амплитуды акустического сигнала происходит за счет дополнительных слагаемых P_{AE} , P_{sl} , P_v , P_{det} .

Отметим, что прямые функциональные зависимости всех слагаемых P_{nl} от параметров лазерного излучения и физических свойств полупроводниковых соединений мало исследованы и не определены, поскольку механизмы (процессы) преобразования энергии импульсов лазерного излучения в энергию хаотических акустических колебаний после порога плавления достаточно сложны [12,13,15–17,24]. Расчет вклада каждого отдельного механизма возбуждения в общую величину давления при ИЛО в данном случае требует специального рассмотрения.

5. Заключение

Таким образом, экспериментально выявлено, что процесс лазерно-индуцированного плавления CdTe и GaAs дает нелинейную зависимость амплитуды индуцированного акустического отклика от интенсивности импульсного лазерного излучения.

Нелинейная зависимость амплитуды акустического отклика от интенсивности лазерного излучения при превышении порога плавления объясняется суммированием акустических импульсов, индуцированных при резком изменении объема при плавлении, давлением неравновесных паров над расплавом и расширением облака горячей плазмы, а также акустической эмиссией при зарождении дислокаций и при фазовых превращениях твердое тело–жидкость, жидкость–твердое тело.

Установлено, что порог плавления поверхности монокристаллов при однократном ($N = 1$) наносекундном (20 нс) облучении, определенный по изменению амплитуды акустического отклика при $\lambda = 0.694$ мкм, составляет (8 ± 0.4) МВт/см² для грани (111) CdTe и (18 ± 0.4) МВт/см² для грани (111) GaAs; при однократном наносекундном (15 нс) облучении светом из области прозрачности кристаллов ($\lambda = 1.06$ мкм) порог плавления составляет (170 ± 5) МВт/см² для CdTe (111) и (310 ± 5) МВт/см² для GaAs (111).

Список литературы

- [1] А. Байдуллаева, М.Б. Булах, А.И. Власенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль. ФТП, **38**, 26 (2004).
- [2] G. Amit, K. Avinashi, T.N. Kailash, B.K. Surendera. Proc. SPIE, **5273**, 122 (2004).
- [3] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Б.Л. Горковенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль. ФТП, **34**, 443 (2000).
- [4] С.П. Жвавий, Г.Л. Зыков. ФТТ, **40**, 652 (2006).
- [5] Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. УФН, **166**, 1 (1996).
- [6] J.R. Meyer, M.R. Kruer, F.J. Bartoli. J. Appl. Phys., **51**, 5513 (1980).
- [7] R.O. Bell, M. Toulemonde, P. Siffert. J. Appl. Phys., **19**, 313 (1979).
- [8] D.K. Sardar, M.F. Becker, R.M. Walser. J. Appl. Phys., **62**, 3688 (1987).
- [9] N.G. Blamires, D.H.J. Totterdel. J. Phys. D, **16**, 2361 (1983).
- [10] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. ФТТ, **42**, 548 (2000).
- [11] И.В. Блонский, В.А. Тхорик, А.Д. Цицилиано. ФТП, **39**, 505 (1997).
- [12] А.А. Самохин. Тр. ИОФАН, т. 13. Действие лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды (М., Наука, 1988) с. 30.
- [13] И.А. Веселовский, Б.М. Жиряков, Н.И. Попов, А.А. Самохин. Тр. ИОФАН, т. 13. Действие лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды (М., Наука, 1988) с. 108.
- [14] И.А. Веселовский, Б.М. Жиряков, А.И. Коротченко, А.А. Самохин. Квант. электроника, **12**, 381 (1985).
- [15] В.Е. Чабанов. Лазерный ультразвуковой контроль материалов (Л., ЛГИ, 1986).
- [16] Н.Б. Делоне. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (М., Наука, 1989).
- [17] И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин, А.И. Потапов. Неразрушающий контроль. Акустические методы контроля (М., Высш. шк., 1991).
- [18] А.А. Маненков, А.М. Прохоров. УФН, **148**, 179 (1986).
- [19] Yu.A. Zagoruiko, O.A. Fedorenko. Proc. SPIE, **3244**, 650 (1998).
- [20] М.Ф. Колдунов, А.А. Маненков, И.Л. Покотило. Квант. электроника, **32**, 335 (2002).
- [21] Б.Л. Володин, В.И. Емельянов, Ю.Г. Шлыков. Квант. электроника, **20**, 57 (1993).
- [22] В.О. Надточий, М.М. Городенко, А.З. Калимбет, Д.С. Москаль. ФХТТ, **4** (3), 556 (2003).
- [23] С.Ю. Карпов, Ю.В. Ковальчук, Ю.В. Погорельский. ФТП, **20**, 1945 (1986).
- [24] В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. Лазерная оптоакустика (М., Наука, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of melting process on the acoustic response of CdTe and GaAs compounds under a pulse laser irradiation

A. Baidullaeva, V.P. Veleschuk, A.I. Vlasenko, B.K. Dauletmuratov, O.V. Lyashenko*, P.E. Mozol'

Institute of Semiconductors Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

* T. Shevchenko Kiev National University,
03127 Kiev, Ukraine

Abstract In this paper, the influence of subsurface melting process on the acoustic response under a pulse laser irradiation in CdTe and GaAs compounds have been considered and excitation mechanisms of acoustic signals are analyzed. Surface melting thresholds of CdTe and GaAs binary compounds were established from measurements of the acoustic response amplitude under the ruby and neodymium pulse laser irradiation.