

УДК 621.315.529: 535.683

О.С. Городниченко ¹⁾, В.А. Гнатюк ²⁾, С.О. Юр'єв ³⁾, Л.М. Ракобовчук ³⁾

¹⁾Інститут фізики напівпровідників НАН України

²⁾Дослідний інститут електроніки, університет Шізуока (Японія)

³⁾Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра електронних приладів

ЛАЗЕРНА УДАРНА ХВИЛЯ ЯК МЕХАНІЗМ ТРАНСФОРМАЦІЇ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ НАПІВПРОВІДНИКА

© О.С. Городниченко ¹⁾, В.А. Гнатюк ²⁾, С.О. Юр'єв ³⁾, Л.М. Ракобовчук ³⁾, 2003

O.S. Gorodnichenko, V.A. Gnatyuk, S.O. Yuryev, L.M. Rakobovchuk

THE LASER-INDUCED WAVE AS DEFECT TRANSFORMATION MECHANISM OF SEMICONDUCTOR STRUCTURE

© Gorodnichenko O.S., Gnatyuk V.A., Yuryev S.O., Rakobovchuk L.M., 2003

На підставі узагальнення літературних даних та експериментів щодо опромінення варізонних епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ розглянуто вплив лазерно-індукованих ударних хвиль на властивості напівпровідників з метою подальшого з'ясування механізмів дефектоперетворення при імпульсному лазерному опроміненні. Обговорюються фізичні процеси генерації та наведено вирази для критерію виникнення, глибини утворення та амплітуди ударної хвилі. Відзначається перспективність використання лазерних ударних хвиль при оптимізації функціональних параметрів напівпровідникових структур.

On the basis of literature data and the experiments on irradiation of epitaxial $Cd_xHg_{1-x}Te$ layers the influence of laser-induced waves on the properties of semiconductors are analyzed with a view to identification of defect transformation mechanisms under pulsed laser irradiation. The physical processes of the shock wave generation are discussed and the expressions for a criterion and depth of the formation of a shock wave and for its amplitude are offered. It is pointed that using the laser-induced shock waves is a promising method for optimization of performance parameters of semiconductor structures.

Вступ. Аналізуючи процеси дефектоутворення у напівпровідниковому матеріалі під впливом імпульсного лазерного опромінення, слід враховувати дію такого фактору, як імпульс тиску, що може досягати величини 10^8 Па і спричинити генерацію різного типу дефектів в об'ємі твердого тіла [1].

Так, дослідження просторової картини розподілу дефектів у зоні дії потужного лазерного імпульсу виявили, окрім великої кількості дефектів поблизу поверхні, максимум концентрації їх на певній глибині в об'ємі кристала [2, 3]. Ця відстань перевищувала глибину поглинання лазерного випромінювання в матеріалі та довжину теплової дифузії за час опромінення, що наводить на думку про нетермічний характер даного механізму дефектоутворення.

У роботі [3] також було встановлено, що даний аномальний розподіл дефектів, який виникав при дії лазерного імпульсу в режимі модульованої добротності, відрізнявся від

результатів опромінення твердого тіла в режимі вільної генерації. При застосуванні останнього режиму концентрація дефектів монотонно зменшувалася з віддаленням від кратера за степеневим законом з показником степеня $n = -1$ [4]. Окрім того, не було виявлено впливу середовища, в якому проводилося опромінення, на положення максимуму густини дефектів, індукованих лазерним імпульсом. Визначальною характеристикою в цьому випадку була крутизна переднього фронту лазерного імпульсу. Тобто, найімовірнішим механізмом даного ефекту далекодії є ударна хвиля (УХ), що формується у твердому тілі при зростанні крутизни фронту хвилі напруженості. Генерація хвиль напруженості в об'ємі напівпровідника є наслідком нерівноважного характеру взаємодії лазерного випромінювання з твердим тілом (градієнт температур у локальній області, випаровування, плавлення поверхні і рекристалізація за час дії імпульсу, виникнення локальних механічних напруг).

Тому метою роботи є подальше з'ясування впливу лазерно-індукованих ударних хвиль на властивості напівпровідників, зокрема каріозних епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$, та механізмів дефектоперетворення при імпульсному лазерному опроміненні.

Модель механізму формування ударної хвилі в напівпровідникових матеріалах.

Густина енергії лазерного імпульсу, при якій відбувається формування у твердому тілі ударної хвилі, $E \geq E_{пор}$, де $E_{пор}$ – поріг плавлення. Тобто, відбувається різка зміна агрегатного стану кристала. У цьому випадку може реалізовуватися так званий випаровувальний механізм перетворення світлової енергії, коли тверде тіло отримує акустичний імпульс за рахунок реактивного імпульсу віддачі при випаровуванні. Цей імпульс не пов'язаний з тепловим розширенням середовища і характеризується значною потужністю [5, 6]. Однак, як показали, проведені авторами [7], дослідження руйнування металів імпульсами ТЕА CO_2 - лазера, випаровувальний механізм домінує лише при тиску зовнішнього середовища 5 - 10 мм рт. ст.

В основі іншого механізму лежить явище оптичного пробою середовища. Він виникає у фокусі потужного лазерного пучка, коли за рахунок поглинання значної кількості енергії випаровується частина матеріалу і пари розігріваються до утворення плазми. Проведені у [8] дослідження кінетики розльоту плазми графіту при дії гігантських імпульсів рубінового лазера тривалістю 50 нс з густиною енергії 70 та 700 Дж/см² показали, що плазма, початкова швидкість якої поблизу поверхні мішені становила $4,8 \cdot 10^3$ м/с, поглинаючи випромінювання, розігрівається і при подальшому розширенні прискорюється до $7 \cdot 10^4$ м/с.

Тиск, який виникає за рахунок розширення хмари гарячої плазми, можна оцінити, користуючись виразом [9]

$$P_{пл} = (a_{пл} \tau)^{-1/3} I^{3/4}, \quad (1)$$

де $a_{пл}$ – коефіцієнт, який характеризує властивості плазми, τ – тривалість лазерного імпульсу, I – інтенсивність випромінювання лазера. Тобто швидке нагрівання призводить до газодинамічного розширення плазменної області, що наче поршень виштовхує холодні шари повітря і генерує ударну хвилю, яка передає твердому тілу, як вперше було показано у роботі [10], механічний імпульс. Наслідком є збудження в матеріалі мішені хвиль напруженості. Подібний ефект «віддачі» мішені не пов'язаний з реактивним імпульсом віддачі випаровування матеріалу.

За аналогією зі звуковою хвилею в газі, метаморфозу процесу переходу хвилі напруженості в ударну можна уявити так. Рухаючись через напівпровідник хвиля напруженості спричиняє збурення у вигляді деякої ступінчастої функції тиску, причому тиск за хвильовим фронтом виявляється вищим, ніж у незбуреній області. Це означає, що будь-яке інше збурення за фронтом буде мати вищу швидкість, ніж сам фронт: із збільшенням тиску швидкість зростає. Області високого тиску з часом «підганяють» хвильовий фронт, поки хвиля тиску нарешті не перетвориться в ударну на деякій глибині в об'ємі матеріалу. Більш строго фізично ударну хвилю можна зобразити через поняття поверхні розриву – поверхні, при проходженні через яку відбувається розрив фізичних характеристик – стрибок швидкості, тиску, густини тощо.

Ударна хвиля – це хвиля, фронтом якої є поверхня розриву, на якій відбувається стрибок густини, тиску (а, отже, й інших термодинамічних величин) і нормальної компоненти швидкості. Неперервною залишається тангенційна складова швидкості. Щоб записати граничні умови на поверхні розриву розглянемо будь-який її елемент, з яким пов'яжемо систему координат, що має нормально напрямлену до нього вісь x . А різницю значень будь-якої величини з обох боків поверхні позначимо квадратними дужками. Тоді, враховуючи умову неперервності потоку речовини, потоку енергії та потоку імпульсу:

$$[\rho v_x] = 0; \quad \left[\frac{v_x^2}{2} + w \right] = 0; \quad [p + \rho v_x^2] = 0, \quad (2)$$

де ρ – густина речовини, v_x – компонента швидкості вздовж осі x , w – теплова функція одиниці маси, p – тиск [11].

Стосовно напівпровідникового кристала під ударною розуміють пружну хвилю, протяжність фронту якої має порядок міжатомних відстаней [12]. Принципова відмінність ударної хвилі від хвилі напруженості полягає у тому, що передача імпульсу від стиснутої УХ речовини до ще не збуреної має характер не колективного руху атомів, а є наслідком індивідуальних зіткнень.

Глибина d , на якій хвиля напруженості у напівпровіднику стає ударною, визначається параметрами твердого тіла та крутизною фронту лазерного імпульсу. Її значення обчислюється за формулою [2]:

$$d = \frac{c_l^2}{\xi} \frac{\tau}{(k+1)} \cdot \sqrt{\frac{2 \rho}{\eta (\gamma-1) (1-R) E \alpha}} \quad (3)$$

де c_l – поздовжня швидкість звуку, τ – тривалість лазерного імпульсу, ξ – коефіцієнт пропорційності між прискоренням поверхневого шару та зміною швидкості звуку в парах, що утворюються при дії на поверхню твердого тіла лазерного імпульсу, k – показник ізотропії твердого тіла, ρ – густина твердого тіла, η – ефективне значення коефіцієнта спотворення фронту лазерного імпульсу, γ – показник адіабати парів матеріалу, R – ефективний коефіцієнт відбивання твердого тіла на довжині хвилі лазерного випромінювання до початку випаровування, E – густина енергії лазерного імпульсу, α – коефіцієнт поглинання твердого тіла на довжині хвилі лазерного випромінювання до початку випаровування.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення. Очевидно, що зростання густини енергії імпульсу ОКГ призводить до швидшого викривлення фронту хвилі напруженості і скорочення відстані її переходу в ударну. Тобто зменшується глибина утворення у напівпровідниковому кристалі лазерно-індукованої УХ. Експериментальне спостереження зміщення в бік поверхні положення максимуму концентрації точкових дефектів в об'ємі матеріалу при лазерному опроміненні в режимі модульованої добротності зі зростанням густини енергії імпульсу досить добре збігається з теоретично розрахованою глибиною утворення УХ (рис. 1). До речі, відсутність даних щодо наявності об'ємних максимумів концентрації дефектів при дії на кристали гігантських імпульсів ОКГ у дослідженнях деяких авторів [13] можна пояснити тим, що внаслідок значної крутизни переднього фронту імпульсу глибина утворення УХ наближалася до поверхні на відстань < 10 мкм і її вплив було важко виявити.

Швидкість лазерно-індукованої ударної хвилі у напівпровіднику із врахуванням спільного впливу дисипативних процесів і періодичності кристалічної структури визначається як $c_l [1 + \theta/3]$ (θ – константа ангармонізму), що відрізняється від величини $c_l [1 + \theta/4]$, отриманої для моделі суцільного середовища [14].

Зміни на певній глибині в об'ємі напівпровідникового матеріалу свідчать, що процеси дефектоперетворення у даному випадку є наслідком дії саме ударної, а не акустичної хвилі. Дійсно, незважаючи на те, що при опроміненні кристала імпульсами ОКГ, величина напруженостей на поверхні не може бути меншою, ніж в об'ємі, максимальна концентрація дефектів спостерігається в області формування УХ. Це свідчить про відмінність механізмів впливу на дефектну структуру напівпровідникових матеріалів акустичних та ударних хвиль рівної амплітуди.

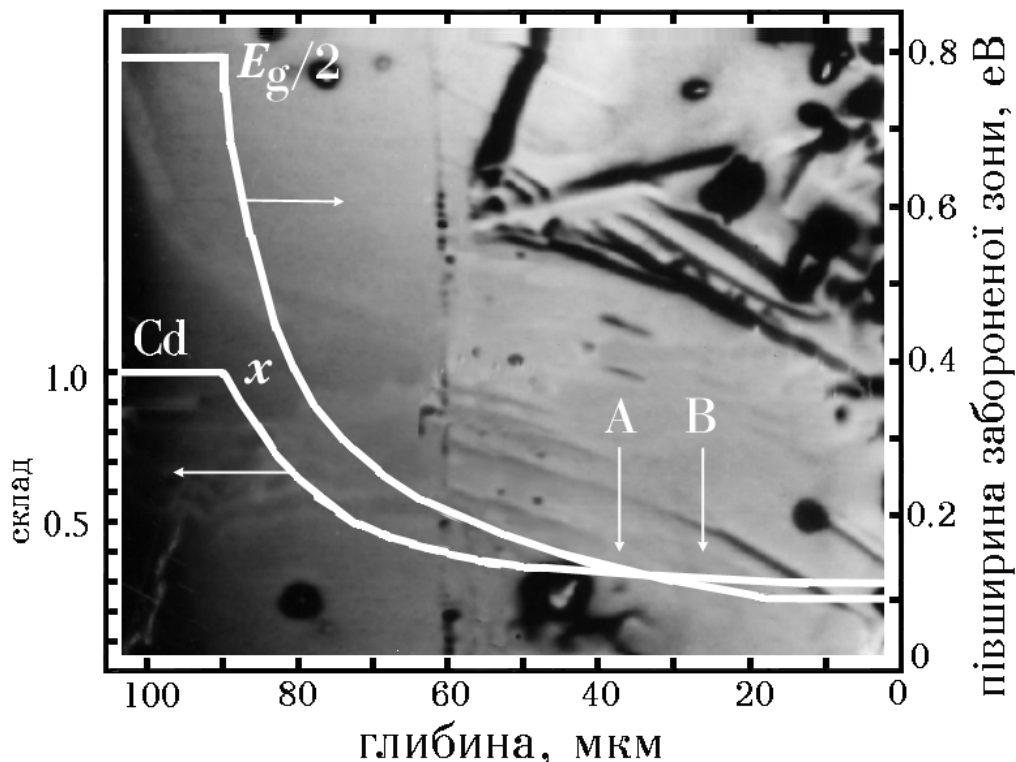


Рис. 1. Глибина утворення лазерної ударної хвилі в епітаксійних варізонних шарах $n\text{-Cd}_{0.28}\text{Hg}_{0.72}\text{Te}$ при опроміненні імпульсами з густиною енергії E , Дж/см²: 0,32 (А), 0,64 (В).

Критерієм можливості формування ударної хвилі при дії лазерного імпульсу на тверде тіло служить умова одновимірного характеру хвиль стискання [15]. Тобто, процес повинен відбуватися у межах півсфери, радіус якої дорівнює радіусу пучка випромінювання, оскільки, якщо хвиля напруженості не стала УХ в області одновимірного руху, відбувається швидке затухання її амплітуди за законом для точкового джерела [15]. Також, тверде тіло, що опромінюється, повинно мати достатню товщину. Ці дві умови можна об'єднати, вводячи поняття характерного розміру l , який є меншим із значень двох величин: товщини матеріалу чи радіуса пучка випромінювання. Тоді критерій виникнення ударної хвилі можна записати у вигляді [3]:

$$\frac{\eta l^2 (1-R) E \alpha}{c_l^4 \tau^2 \rho} \frac{8}{\xi^2 (k+1)^2 (\gamma-1)} \equiv K \quad (4)$$

Права частина нерівності (4), позначена через K , є величиною, що досить слабо залежить від умов опромінювання. Числове значення K порядку одиниці і може бути уточнене експериментально.

Автори [16, 17] для запобігання термонагріванню і фотоефекту від прямого або розсіяного лазерного випромінювання з метою виокремлення результатів впливу лазерно-індукованої ударної хвилі закривали напівпровідникові кристали мідною фольгою. У роботі [18] для зниження порогу генерації ударної хвилі та збільшення тиску на її фронті, опромінювання досліджуваних зразків проводилося в оптично прозорих рідких середовищах – гідрооптичний ефект. Тоді амплітуду ударної хвилі, ініційованої лазерним випромінюванням, можна оцінити за формулою [18]:

$$P = \sqrt{\frac{E}{\tau} \frac{(\gamma-1)}{\gamma} \cdot \frac{\rho_1 u_1 \rho_2 u_2}{\rho_1 u_1 + \rho_2 u_2}} \quad (5)$$

де $\rho_1 u_1$ та $\rho_2 u_2$ – ударні імпеданси відповідно мідної фольги чи прозорого рідкого середовища і досліджуваного матеріалу.

Під час проходження ударної хвилі відбувається одночасне стискання напівпровідникового кристала, що призводить до деформації зонної структури. При розповсюдженні індукованої наносекундним лазерним імпульсом УХ напівпровідник знаходиться в деформованому стані протягом $\sim 10^{-7}$ с, а зонна структура «підстроюється» до зміни міжатомних відстаней кристалічної ґратки за $\sim 10^{-11}$ с. Тобто, можна вважати, що ширина забороненої зони стрибком звужується на величину ΔE_g , внаслідок чого зменшується енергія іонізації дефектів. Саме з таким ефектом автори [19, 20] пов'язують різке зростання та релаксацію провідності Ge, що зумовлені зміною концентрації носіїв заряду під час дії УХ внаслідок іонізації домішкових атомів, які мають глибокі рівні в забороненій зоні.

Причиною дефектоутворення є також і сама ударна хвиля, яка спричиняє просторове зміщення атомів та утворення залишкових дефектів. Ідея ударного процесу дефектоутворення у твердому тілі була запропонована авторами робіт [2, 21, 22], коли при проходженні лазерно-індукованих УХ спостерігалось виникнення точкових дефектів або дислокацій залежно від умов опромінювання. Температурна стійкість утворених дефектів визначалася їх кристалграфією, концентрацією тощо.

У роботі [23] запропоновано механізм дефектоутворення, в основі якого лежить гіпотеза, згідно з якою УХ являє собою направлений потік нерівноважних фононів, а також проведено аналіз ролі фононного тиску на розсіюючі центри (термічні флуктуації, домішки, фізичні дефекти) в накопиченні останніми достатнього для утворення дефектів у напруженій кристалічній ґратці надлишкового імпульсу ΔJ , пропорційного величині:

$$\Delta J \sim \left[\left(\frac{\Delta G}{G_0} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 \right] \quad (6)$$

де G_0 – модуль пружності, ΔG – зміна модуля пружності за наявності розсіюючого центра, M – маса атома матриці, ΔM – відхилення маси розсіюючого центра від маси атома матриці.

Оскільки величина надлишкового імпульсу залежить від значень ΔG та ΔM , то спостерігається різне зміщення у фронті УХ атомів з різною масою і енергією зв'язку з ґраткою. Тобто, найбільші ушкодження повинні спостерігатися для напівпровідників, які містять важкі домішки. Це узгоджується з результатами роботи [2], де лазерні УХ ініціювалися в монокристалах кремнію, легованого залізом, атомна вага якого в два рази більша від кремнію та [24], коли легуючою домішкою були атоми золота, які більш ніж утричі важчі за залізо. Фізичну картину утворення дефектів у цьому випадку можна уявити як відставання важких атомів домішки від зміщення оточуючої ґратки монокристала у фронті УХ, внаслідок чого вони вибивають зі своїх місць сусідні атоми речовини.

Із розглянутої моделі також можна зробити висновок, що лазерна УХ, розсіюючись на неоднорідностях твердого тіла, створює локальні пошкодження кристалічної ґратки, ступінь яких прямо пропорційний вихідній концентрації розсіюючих центрів. Оскільки дефекти, які утворюються в напівпровідниковому кристалі при проходженні УХ, є новими центрами розсіяння, зростання їх концентрації з кількістю лазерних імпульсів має експоненційний характер, що підтверджується результатами роботи [24], автори якої вивчали вплив лазерно-індукованої ударної хвилі на *n*-Ge і *p*-Si.

Отже, генерація точкових дефектів в об'ємі напівпровідникового матеріалу при дії лазерно-індукованої ударної хвилі може відбуватися без участі пластичної деформації кристала та термічної активації (при наносекундній тривалості імпульсу ОКГ теплова хвиля залишається поблизу поверхні, а адиабатичне нагрівання в УХ не перевищує 1 К) [25].

У випадку варізонних епітаксійних шарів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ коміркової будови спостерігається зростання fotocутливості матеріалу (рис. 2) та модифікація спектра фотопровідності матеріалу, що є наслідком “очутливлення” глибинних областей з більшим значенням E_g в результаті активації границь комірок [17]. У даному випадку УХ стимулює десорбцію і сегрегацію міжвузлової ртуті та інших точкових дефектів на стоки, роль яких виконують границі комірок, при цьому підвищена активація останніх стосовно об'єму комірок призводить до генерації на них значної кількості акцепторів (V_{Hg}) і, як результат, – зменшення області просторового заряду.

Знакозмінні поля механічних напруг, що утворюються у кристалі внаслідок формування лазерно-індукованої УХ, можуть призводити до виникнення вакансій, висока рухливість яких сприяє дифузії домішкових (міжвузлових) атомів у бік деформації, тобто відбувається процес лазерного гетерування [26].

При проходженні ударної хвилі внаслідок локалізації дефектів навколо вихідних центрів розсіяння та локальності лазерного впливу існує можливість формування в об'ємі напівпровідника обмежених областей, збагачених точковими дефектами і створення на великій глибині p - n переходів [24, 27]. Дифузія нерівноважних дефектів із об'єму кристала на його поверхню є причиною суттєвої зміни її хімічної активності поверхні, викликаючи нерівноважні хімічні процеси у приповерхневому шарі. Тобто, генерація точкових дефектів лазерно-індукованою УХ є також одним із методів ініціювання хімічних реакцій у кристалі – лазерної хімії твердого тіла [28].

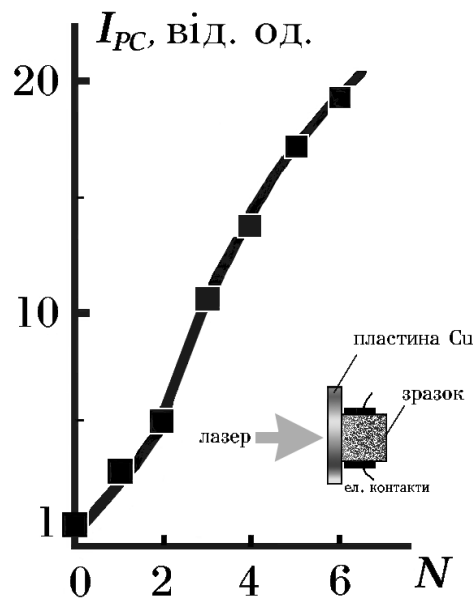


Рис. 2. Залежність інтегральної фоточутливості епітаксійних варізонних шарів n - $Cd_{0.28}Hg_{0.72}Te$, закритих мідною фольгою при опроміненні, від кількості імпульсів лазера.

Висновки. Отже, внаслідок дії лазерно-індукованої ударної хвилі в напівпровідниковому кристалі генеруються дефекти, концентрація яких на кілька порядків перевищує рівноважну концентрацію при температурі опромінення, а їхня висока рухливість дає можливість отримувати упорядковані стани, реалізація яких нелазерними методами майже неможлива або досягається з великими труднощами.

1. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова С.Р. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках.* – М.: Наука, 1981. 368 с.

2. Золотухин А.А., Иванов Л.И., Милевский Л.С., Пруцков Е.Г., Янушкевич В.А. // *Квантовая электроника.* – 1975. – Т. 2, № 2. – С. 417.

3. Иванов Л.И., Литвинова Н.А., Янушкевич В.А. // *Квантовая электроника.* – 1977. – Т. 4, № 1. – С. 204-206.

4. Рыкалин Н.Н., Иванов Л.И., Литвинова Н.А., Янушкевич В.А. // *Т. Междунар. конф. «Лазеры и их применение».* – Дрезден. – 1970. – С. 1481.

5. Гуревич С.Б., Муратиков К.Л. *Фототермоакустика.* – М.: Знание, 1990. – 64 с.

6. Веденов А.А., Гладуш Г.Г. *Физические процессы при лазерной обработке материалов.* – К.: Энергоатомиздат, 1985. – 208 с.

7. Агеев В.П., Барчуков А.И., Бункин Ф.В., Конов В.И., Силенок А.С., Чаплиев Н.И. // *Квант. электрон.* – 1977. – Т. 4, № 2. – С. 310.
8. Weichel H., Avizonis P.V. // *Appl. Phys. Lett.* – 1966. – V. 9, № 9. – P. 334.
9. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // *Успехи физ. наук* – 1996. – Т. 166, № 1. – С. 3.
10. Аскарьян Г.А., Мороз Е.М. // *ЖЭТФ.* – 1962. – Т. 43, № 6(12). – С. 2319.
11. Л.Д.Ландау., Е.М.Лифшиц. – М.: Наука, 1988. – Т. 6: Гидродинамика. – 736 с.
12. Иванов Л.И., Янушкевич В.А. // *Физ. и хим. обработки материалов.* – 1977 – № 6 – С. 3.
13. Акимов А.И., Миркин Л.И. // *Физ. и хим. обработки материалов.* – 1969. – № 2. – С. 17.
14. Дынин Е.А. // *Физика твердого тела.* – 1974. – Т. 16, № 11. – С. 3310.
15. Янушкевич В.А. // *Физ. и хим. обработки материалов.* – 1975. – № 5. – С. 9.
16. Gnatyuk V. A., Vlasenko A. I., Mozol' P. O., Gorodnychenko O. S. // *Semicond. Sci. Technol.*, 1998, V. 13, N 11, P. 1298.
17. Gnatyuk V.A., Gorkovenko B.L., Gorodnychenko O.S. Mozol' P.O. et al. // *Proc. of SPIE.* – 1999. – V. 3890. – P. 458
18. Иванов Л.И., Никифоров Ю.Н., Янушкевич В.А. // *ЖЭТФ.* – 1974. – Т. 67, № 1. – С. 147.
19. Полянинов А. В., Гуров К.П., Янушкевич В.А. // *ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 75, № 2. – С. 617.
20. Полянинов А.В., Гуров К.П., Янушкевич В.А. // *Физ. и хим. обработки материалов.* – 1986. – № 6. – С. 33.
21. Дехтяр И.Я., Иванов Л.И., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П. и др. // *Квантовая электроника.* – 1976. – Т. 3, № 4. – С. 844.
22. Мезох З.И., Иванов Л.И., Янушкевич В.А. // *Физ. и хим. обработки материалов.* – 1971. – № 4. – С. 163.
23. Янушкевич В.А. // *Физ. и хим. обработки материалов.* – 1979. – № 2. – С. 47.
24. Никифоров Ю.Н., Янушкевич В.А. // *Физика и техника полупроводников.* – 1980. – Т. 14, № 3. – С. 534.
25. Янушкевич В.А., Полянинов А.В., Пруцков Е.Г. Польшгалов Г.А. // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* – 1985. – Т. 49, № 6. – С. 1146.
26. Зув В.А., Литовченко В.Г., Попов В.Г. // *Квантовая электроника.* – 1982. – № 23. – С. 33.
27. Кузьмин Е.И., Пруцков Е.Г., Янушкевич В.А. // *Тезисы докл. Всесоюз. науч. конф. «Применение лазеров в науке и технике».* – Л. – 1980. – С. 7.
28. Дехтяр И.Я., Иванов Л.И., Карлов Н.В., Никифоров Ю.Н. и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – 1981. – Т. 33, № 2. – С. 126.