

05:07

Создание микронных областей с измененными люминесцентными свойствами и топологией на пленках $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ посредством лазерного отжига

© Д.Н. Браташов, С.А. Климова, А.А. Сердобинцев,
И.В. Маляр, С.В. Стецюра

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
E-mail: stetsyurasv@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2012 г.

Проведен лазерный отжиг тонких поликристаллических пленок твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, имеющий пороговый характер и сопровождающийся скачкообразным изменением люминесцентных свойств материала в области отжига. Образующийся в результате локального лазерного отжига топологический рельеф и возможность создания на заданном участке с микронной точностью областей с резко отличающимися физическими свойствами делает разработку перспективной для производства матриц полупроводниковых датчиков.

В настоящее время существует проблема управления свойствами полупроводниковых пленочных покрытий, на которых формируются субмикронные участки с заданными физико-химическими параметрами поверхности. Актуальность проблемы, в частности, определяется необходимостью создания биочипов, на поверхности которых в определенных местах должны располагаться различные функциональные группы [1,2]. Одним из путей решения этой задачи является создание управляемого топологического и потенциального рельефа на поверхности полупроводника с помощью локального лазерного отжига.

Механизмы и последствия воздействия лазерного излучения высокой интенсивности на полупроводники изучаются достаточно давно [3], при этом результаты воздействия весьма различны и зависят от характеристики полупроводника и параметров лазерного облучения. В данной работе показана возможность создания локализованных микронных областей, возникающих в результате быстрых фазовых превращений под

действием лазерного луча на полупроводниковых фоточувствительных пленках $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ толщиной до $1\ \mu\text{m}$.

Исследуемые пленки были получены термическим испарением в вакууме из шихты, содержащей 45 wt.% CdS и 55 wt.% CdSe и легирующую добавку CuCl_2 в количестве до 0.1 wt.%. В качестве подложки использовалось полированное стекло с собственной шероховатостью поверхности, не превышающей 12 nm. Компоненты CdS и CdSe образуют непрерывный ряд твердых растворов, что дает возможность получить мелкокристаллическую, однородную по размеру зерна и составу пленку. Кроме того, добавление CdSe уменьшает температуры плавления и сублимации смеси по сравнению с чистым CdS.

Эксперименты проводились на установке Ntegra Spectra (NT-MDT, Зеленоград). Рельеф поверхности контролировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме при использовании кремниевого катилевера NSG01 (NT-MDT). Отжиг проводился твердотельным лазером с длиной волны 473 nm и максимальной мощностью в плоскости фокуса объектива 35 mW. При диаметре $0.7\ \mu\text{m}$ области фокуса объектива 100x/0.90 Mplan FL N микроскопа Olympus IX-71 для данного лазера максимальная плотность мощности падающего пучка составляла порядка $140\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ в непрерывном режиме облучения. Мощность облучения в процессе измерения регулировалась управляемым нейтральным светофильтром с погрешностью менее 10%, с помощью которого устанавливались значения в диапазоне $35\ \mu\text{W}$ –345 mW. Одновременно с отжигом проводилась регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ), позволившая наблюдать изменение свойств полупроводниковой пленки *in situ*. Регистрация спектров ФЛ проводилась спектрометром Solar-TII, являющимся частью установки Ntegra Spectra, диапазон регистрируемых длин волн для используемого лазера составлял 480–1050 nm.

На рис. 1 приведены изменения спектров ФЛ во время проведения лазерного отжига. Последовательность измерения спектров следующая: сначала измерялся спектр при минимальной мощности лазера (спектр 1 на рис. 1), далее — в порядке увеличения мощности (спектры 2–5). При достижении максимальной мощности (спектр 5 на рис. 1) после скачкообразного изменения положения интенсивности спектра мощность уменьшалась обратно до минимума (спектры 6–8). Время регистрации каждого спектра составляло 36 ms. Первоначально максимум спектра ФЛ был на длине волны 612 nm, что соответствует межзонным пере-

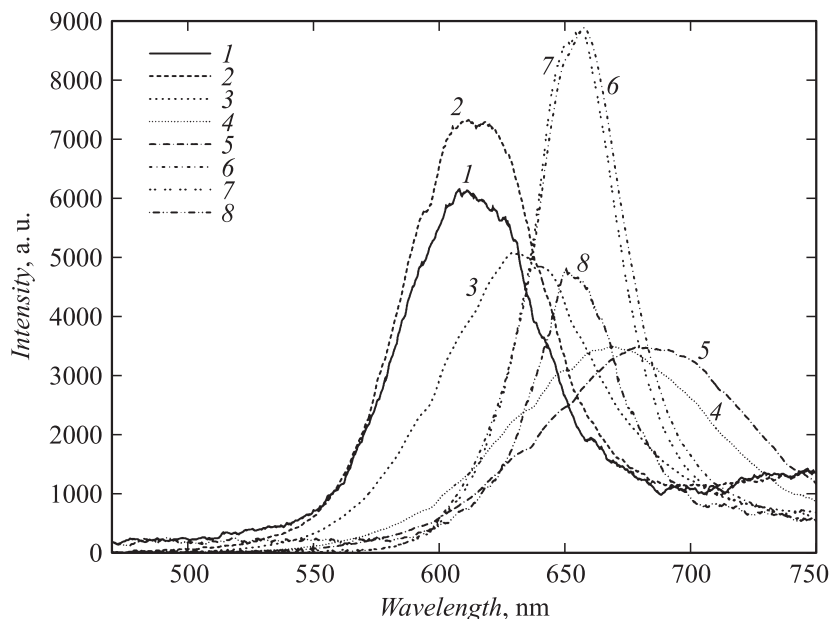


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}$ до фазового перехода (спектры 1–5) и после (спектры 6–8) при разных мощностях лазерного воздействия: 1 и 8 — $35 \mu\text{W}$; 2 и 7 — 0.35 mW ; 3 и 6 — 3.5 mW ; 4 — 11 mW ; 5 — 35 mW . Интенсивность сигнала спектров 1 и 8 приведена в 100-кратном увеличении, спектров 2 и 7 — в 10-кратном увеличении.

ходам в кубической модификации неотожженного твердого раствора $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}$ и весовому составу исходной шихты (см. таблицу) [4,5]. При увеличении мощности лазера выше 0.35 mW начинается сдвиг максимума спектра ФЛ от его начального положения в сторону больших длин волн пропорционально мощности излучения лазера, сопровождающийся одновременным уширением всего спектра и снижением интенсивности сигнала ФЛ. Подобные изменения являются типичными и были описаны многими авторами, например [6–8]. Наибольший уход был нами зарегистрирован при мощности облучения 35 mW , когда максимум спектра ФЛ доходил до 690 nm . В течение долей секунды после установления значения мощности 35 mW был зарегистрирован

Константы, характеризующие компоненты CdS, CdSe [4,5] и твердый раствор $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}$: $E_g(0)$ — ширина запрещенных зон кубических модификаций CdS и CdSe при 0 К; α , β — коэффициент теплового расширения и температура Дебая для чистых CdS и CdSe соответственно, а также для твердого раствора $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}(\alpha_{sol}, \beta_{sol})$; $E_{g_{sol}}$ и λ_{sol} — ширина запрещенной зоны раствора $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}$ при комнатной температуре и соответствующая ей длина волны

Компо- ненты	wt.%	mol.%	$E_g(0)$, eV	α , 10^4 eV/K	β , К	α_{sol} , 10^4 , eV/K	β_{sol} , К	$E_{g_{sol}}$, eV	λ_{sol} , nm
CdS	45	53	2.48	-5	230	-4.81	207	2.03	612
CdSe	55	47	1.7	-4.6	180				

скачкообразный необратимый сдвиг спектра ФЛ обратно в сторону более коротких длин волн (на длину волны 660 nm) и одновременное увеличение его интенсивности, что свидетельствует о протекании при этих условиях быстрого фазового перехода, имеющего пороговый характер.

После фазового перехода максимум спектра перестает зависеть от интенсивности лазерного облучения, меняется только интенсивность пика ФЛ (спектры 6–8 на рис. 1). Из сравнения спектров 3 и 6 на рис. 1 видно, что интенсивность ФЛ на мощности 3.5 mW после фазового перехода вырастает в 2 раза. Увеличение интенсивности ФЛ непосредственно после фазового перехода при мощности луча 35 mW было более значительно и составило не менее чем порядок величины, но поскольку при этом уровень интенсивности сигнала превышал предельное значение для используемого оборудования, то он не мог быть зафиксирован. Мы предполагаем, что при этой мощности лазера в течение долей секунды произошел отжиг, приведший к существенному изменению структуры облученной области. Слабая зависимость ширины и положения максимума спектра от интенсивности лазера после фазового перехода (т.е. отсутствие теплового эффекта) говорит о локальном уменьшении оптической плотности на отожженном участке полупроводниковой пленки, которая после отжига становилась практически прозрачной в оптическом диапазоне.

Можно предположить, что сдвиг спектров до скачкообразного перехода связан только с изменением эффективной ширины запрещенной

зоны за счет разогрева материала до высоких температур при погашении им лазерного излучения. Для оценки нагрева воспользуемся экспериментально полученным сдвигом спектра ФЛ и формулой Варшни (Varshni), которая описывает температурную зависимость эффективной запрещенной зоны объемного полупроводника:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta},$$

где $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны при 0 К, α и β — константы, зависящие от материала (см. таблицу). На основании правила Vegarda (Vegard's law) в предположении линейного изменения были рассчитаны их значения для твердого раствора.

Максимальный сдвиг пика ФЛ в коротковолновую область соответствует ширине запрещенной зоны 1.8 eV, для которой расчет по формуле Варшни дает значение температуры 530°С. Из [9,10] известно, что при такой температуре интенсивно происходит сенсibiliзирующий отжиг $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ и переход структуры сфалерита в вюрцит. Поскольку используемая в эксперименте плотность мощности лазера способна приводить к гораздо большим изменениям температуры полупроводниковых мишеней [3], очевидно, что оставшаяся энергия затрачивается на фазовые превращения, последствия которых мы наблюдаем на АСМ-изображениях (рис. 2) и спектрах люминесценции (рис. 1). Рассмотрим эти изменения подробнее.

Об изменении структуры свидетельствует изменение топологии поверхности, измеренное с помощью АСМ. Рис. 2, *a* и *b* показывают поверхность с измененной в результате лазерного отжига областью образца и профили рельефа вдоль линий, показывающие локальность и величину изменений топологии. Несмотря на то, что размер измененной области больше диаметра луча, локальность воздействия на структуру не превышает 2 μm . Наблюдаемая деформация рельефа поверхности на отожженном участке может быть связана с изменением типа решетки (сфалерит–вюрцит) [11], процессами рекристаллизации, приводящими к укрупнению зерен и к образованию межзеренных пустот в результате испарения плавня (хлора). На рис. 3 видно, что рост зерна на отожженном участке происходит с 40 до 200 nm по сравнению с 40 nm на неотожженной части пленки.

Сдвиг максимума ФЛ относительно первоначального после лазерного отжига (который следует из сравнения спектров 1 и 8 на рис. 1)

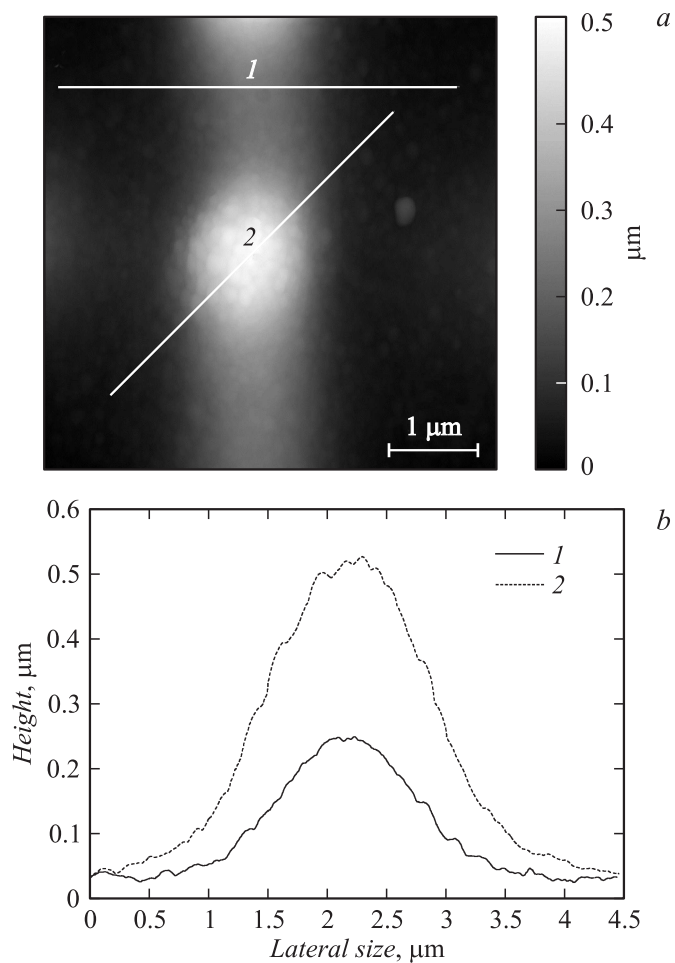


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности поликристаллического образца $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}$; *a* — поверхность с участком после воздействия лазером с выходной мощностью 35 мВт; *b* — профили рельефа поверхности вдоль линий на рис. 2, *a*.

произошел при поглощении избытка энергии, приведшего к частичной сублимации атомов серы с поверхности, усиленной сублимацией атомов

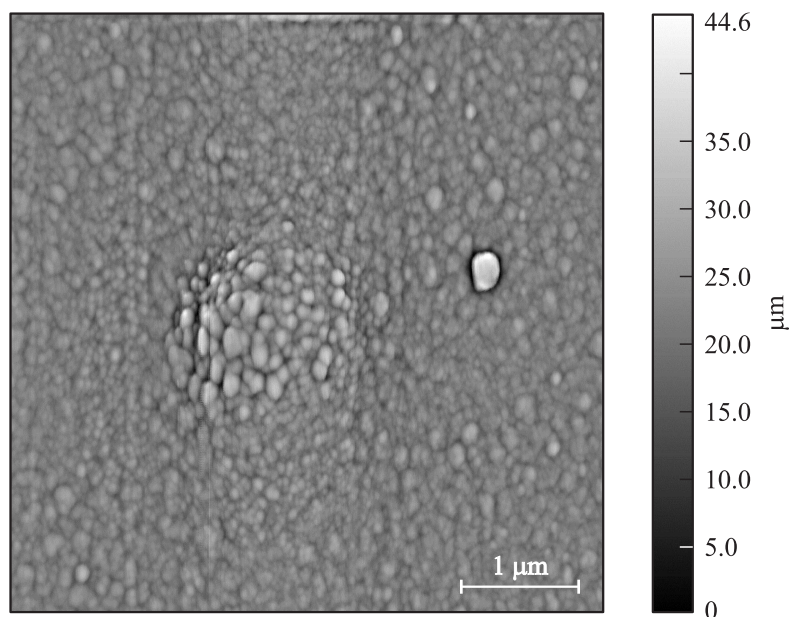


Рис. 3. АСМ-изображение изменения текстуры поверхности $\text{CdS}_{0.57}\text{Se}_{0.43}$ в результате лазерного воздействия (получено из рис. 2, а с помощью ВЧ-фильтра пространственных частот).

хлора. Кроме того, температура сублимации CdS (980°C) существенно ниже, чем у CdSe (1150°C), что также способствовало смещению компонентного состава твердого раствора в сторону CdSe по сравнению с первоначальным составом. На многообразии процессов, происходящих в полупроводнике под действием лазерного облучения, было обращено внимание авторов [12], но в отличие от представленных в данной статье результатов им не удалось добиться локальности лазерного отжига.

Таким образом, в экспериментах, проведенных на материалах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, показано, что огромные скорости лазерного отжига, не достижимые при обычном тепловом нагреве полупроводников, позволили стимулировать „мгновенный“ фазовый переход. Необходимо отметить, что при обычном термическом отжиге на воздухе переход кубической модификации $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в гексагональную происходит в

диапазоне температур от 250 до 700°С. Поскольку при температурах отжига выше 600°С начинается интенсивное окисление поверхности пленок указанного состава [13], приводящее к их нечувствительности к облучению, то отжиг проводят при меньших температурах, не получая полного перехода структуры в гексагональную модификацию [14].

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 11-08-12058-офи-м-2011).

Список литературы

- [1] *Vandeveld F., Leichle T.* et al. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 6490–6493.
- [2] *Péter M., Schiiler T.* et al. // *Langmuir*. 2009. V. 25 (9). P. 5384–5390.
- [3] *Ахманов С.А., Емельянов В.П.* и др. // *УФН*. 1985. Т. 147. В. 4. С. 675–745.
- [4] *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. 416 с.
- [5] *Semiconductors: Technology of III–V, II–VI and Non-Tetrahedrally Bonded Compound* / O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (eds.). Landolt–Börnstein. New Series, Group III, V. 17. Pt.d Berlin Springer Verlag, 1982.
- [6] *Perna G., Capozzi V.* et al. // *Applied Surface Science*. 2000. V. 154–155. P. 238–243.
- [7] *Pugh-Thomas D., Walsh B.M., Gupta M.C.* // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. P. 1–7.
- [8] *Кунец В.П., Кулиш Н.Р., Лисица М.П., Брыкса В.П.* // *ФТП*. 2004. Т. 38. В. 4. С. 465–468.
- [9] *Вехт А.* // *Физика тонких пленок* / Под ред. Г. Хасса, Р. Туна. М.: Мир, 1968. Т. 3. С. 173.
- [10] *Маляр И.В., Стецюра С.В.* // *ФТП*. 2011. Т. 45. В. 7. С.916–921.
- [11] *Кузьмичева Г.М.* Основные кристаллохимические категории: Уч. пособие. М.: МИТХТ, 2001. 79 с.
- [12] *Бабенцов В.Н., Тарбаев Н.И.* // *ФТП*. 1998. Т. 32. В. 1. С. 32–35.
- [13] *Dimitrov R.I., Moldovanska N., Bonev I.K.* // *Thermochimica acta*. 2002. V. 385. P. 41–49.
- [14] *Роках А.Г., Стецюра С.В., Трофимова Н.Б., Елагина Н.В.* // *Неорганические материалы*. 1999. Т. 35. № 5. С. 552–555.