О порогах возникновения неупругих деформаций в поверхностных слоях Si и GaAs при многократном импульсном лазерном облучении

© С.В. Винценц^{*¶}, А.В. Зотеев, Г.С. Плотников

* Институт радиотехники и электроники Российской академии наук, 141120 Фрязино, Россия Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119899 Москва, Россия

(Получена 16 января 2002 г. Принята к печати 16 января 2002 г.)

Бесконтактным локальным фотоакустическим методом, базирующимся на спектроскопии отклонения лазерных лучей, впервые оценены в микронных областях Si и GaAs величины $10^{-5} < \varphi_0 < 10^{-4}$ максимальных упругих сдвиговых поверхностных деформаций. Показано, что при амплитудах квазистатических фотодеформаций $\varphi > \varphi_0$ в полупроводниках под действием серии сфокусированных лазерных импульсов развиваются необратимые неупругие процессы. Исследования диффузного и комбинационного рассеяния света вблизи порогов φ_0 свидетельствуют, что на начальных стадиях неупругих циклических фотодеформаций поверхностных слоев доминируют процессы генерации и пространственного перераспределения именно точечных (а не протяженных, типа дислокаций) дефектов. Приведены оценки некоторых пороговых величин для Si и GaAs, таких как поверхностные фотоиндуцированные нагревы и средние уровни сдвиговых напряжений, которые возникают в деформируемых поверхностных полупроводниковых слоях при локальном субмикросекундном облучении. Обсуждается природа низкопороговых эффектов.

1. Введение

Хорошо известно применение разнообразных фотоакустических методов для неразрушающей диагностики поверхностных твердотельных слоев, в том числе в режиме полностью обратимых упругих фотодеформаций поверхностей [1,2]. Вместе с тем особый интерес могут представлять управляемые необратимые процессы, способные развиваться в неупругодеформируемых облучением приповерхностных полупроводниковых слоях. Среди таких неупругих процессов, на наш взгляд, выделяются практической значимостью лазерно-индуцированное точечное дефектообразование и, по-видимому, связанное с ним развитие более масштабных разрушений поверхностей.

Наиболее привлекательной стороной дозированных фотодеформационных воздействий является возможность управления ими с помощью изменения целого ряда параметров импульсного лазерного облучения. Ранее было показано [3–5], что такие неупругие процессы по плотностям падающей энергии в лазерных импульсах W ограничены снизу областью обратимой линейной фотоакустики (пороги W_0), а сверху — неуправляемыми процессами разрушений с резким уменьшением интенсивности зеркального отражения света (пороги W_d). В условиях локальных лазерных воздействий существенным параметром становится также и число N импульсных облучений.

Методом фототермических деформаций поверхностей (ФТДП) [2] было показано, что многократное $(N \ge 10^6)$ неупругое фотодеформирование полупроводников (Ge, In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP) [3,4] и металлов [3,5]

приводит к значительным локальным разрушениям — катастрофам. В пределах одномодового гауссового лазерного пятна (с радиусом $\omega \approx 10-100$ мкм) под действием серии субмикросекундных облучений на конечных стадиях разрушений образуются глубокие (до нескольких микрон [6,7]) микрократеры на поверхности, если плотность энергии W превышает некоторую относительно небольшую пороговую величину $W_0 \approx 0.1 \, \text{Дж/см}^2$. Следует отметить, что при $N > 10^6$ в условиях "размерного" эффекта [8,9] пороги W_0 и W_d оказались близки [3], что значительно сужает энергетическую область W управляемых неупругих процессов.

Естественно, для раскрытия механизмов возникновения фотостимулированных катастроф требуется изучение не конечных, а начальных стадий приповерхностных изменений в полупроводнике задолго до возникновения видимых очагов микроразрушений на поверхности, т.е. вдали от порогов W_d . Такие исследования могут быть привлекательны для сканирующей лазерной микроскопии полупроводников и полупроводниковых структур, при анализе низкопороговых деградаций полупроводниковых приборов, работающих в импульсно-периодическом режиме локального тепловыделения током, а также при возникновении деформаций и термонапряжений в современных полупроводниковых СВЧ технологиях миллиметрового диапазона волн [10,11].

Исследования начальных стадий неупругих фотодеформаций полупроводников (при $W \approx W_0$ и $N \leq 10^3$) были выполнены электрофизическими (эффект поля) [12] и оптическими (фотолюминесценция адсорбированных молекул, рассеяние света) [13] методами. Вблизи деформационных порогов упругости $\varphi_0(W_0) \equiv (dU_z/dr)_{\rm max}$, где U_z — нормальное смещение поверхности, а r — расстояние от центра по радиусу луча [2], обнаружилось значительное усиление процессов

[¶] E-mail: alkeev@ms.ire.rssi.ru

Fax: 7 (095) 702 95 54

точечного дефектообразования на реальных поверхностях германия вблизи границ раздела Ge–GeO₂ [12,13].

В настоящей работе для исследования начальных стадий микропластичности поверхностных полупроводниковых слоев методами ФТДП, диффузного и комбинационного рассеяния света изучались нижние пороги W_0 возникновения неупругих фотодеформаций в Si и GaAs.

2. Методика эксперимента

Исследовались поверхности (111) высокоомных ($\rho \approx 2-4$ кОм · см) бездислокационных монокристаллов *n*-Si, легированных фосфором, а также структуры $n-n^+$ -GaAs ганновского типа, состоящие из пленки толщиной 2.4 мкм с концентрацией электронов $n \approx 10^{16}$ см⁻³, выращенной жидкофазной эпитаксией на поверхности (100) сильно легированной подложки ($n^+ \approx 10^{18}$ см⁻³) толщиной ~ 250 мкм. Образцы кремния обрабатывались во фторсодержащем травителе типа СР-4 [14], поверхность GaAs предварительно очищалась [7].

На образцах размером $\sim (20 \times 5 \times 0.25)$ мм сканирующим лазерным лучом ($\lambda = 0.53$ мкм, $2\omega \approx 70$ мкм, $\tau \approx 0.4 - 0.5$ мкс) формировались, как и в работах [12,13], зоны облучения, соответствующие различным значениям плотности падающей энергии в центре лазерного пятна $W [MДж/cm^2] = E/\pi\omega^2$, где E — полная энергия импульса. Каждая такая, полученная сканированием площадка (размером $\approx 5 \times 3$ мм) характеризовалась ограниченным числом облучений $N \le 10^3$ и изучалась в дальнейшем методами комбинационного (КР) и диффузного рассеяния света по методике работы [13]. Кроме того, при увеличении W на образцах Si и GaAs методом ФТДП [2-4] измерялись интенсивности зеркально отраженного от полупроводника зондирующего света и максимальные (во времени t и по радиальному сечению луча r) упругие поверхностные деформации $\varphi = (dU_z/dr)_{
m max}$, которые на порогах W_0 достигали своих максимальных значений φ_0 [3].

3. Результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 представлены результаты исследований Si методом ФТДП и диффузного рассеяния света. Как и в случае Ge [12,13], при малых W, когда $W < W_0 \approx (130-140)$ мДж/см², отчетливо прослеживается существование упругой (или квазиупругой) области лазерных фотодеформационных воздействий, когда квазистатические (медленные) фотодеформации $dU_z/dr(r, t)$ на поверхности полупроводника еще обратимы (вплоть до $N \ge 10^8$ [2,3]) и почти линейно растут (до порогов $\varphi_0 \approx 6.5 \cdot 10^{-5}$) при увеличении W (рис. 1, кривая I). Диффузная компонента рассеяния света при этом не изменяется и остается относительно малой ($\approx 10^{-3}$), поскольку процессы дефектообразования в обсуждаемой области упругих деформаций, соответствую-



Рис. 1. Зависимости от W для кремния: I — упругих фотодеформаций $\varphi = (dU_z/dr)_{max}$; 2 — интенсивности диффузно-рассеянного света I_{sc}/I_{sc}^0 , нормированной на интенсивность рассеяния I_{sc}^0 при W = 0; 3 — коэффициента зеркального отражения пробного луча R_p в методе ФТДП.

щей линейной фотоакустике ($W < W_0$), еще мало эффективны [1–3] (рис. 1, кривая 2). При превышении пороговых деформаций $(dU_z/dr)_{max} > \varphi_0(W_0)$ в поверхностных слоях Si (и GaAs) начинают развиваться неупругие процессы, которые, как и в случае германия [3,13], при $N > 10^6$ сопровождаются на порогах W_d резким падением коэффициента зеркального отражения света R_p , что говорит о быстром разрушении поверхностного слоя (рис. 1, кривая 3).

Обращает на себя внимание относительно плавный (а не резкий) рост диффузного рассеяния света при увеличении $W > W_0$ (кривая 2). Такое поведение интенсивности рассеяния, как и в случае германия [13], может быть связано с постепенным накоплением микропластических изменений именно на начальных стадиях ($N \le 10^3$) неупругих фотодеформаций полупроводника. Заметим в этой связи, что форма кривых 2 и 3 на рис. 1 вблизи порогов W_0 зависит в первую очередь от того, изучаются ли начальные (кривая 2, $N \le 10^3$) или конечные (кривая 3, $N > 10^6$) стадии неупругих изменений.

Из рис. 2, который схематично иллюстрирует идею возникновения указанных различий, видно, что при $N \le 10^3$ должен существовать довольно значительный энергетический зазор между нижним порогом возникновения неупругих деформаций W_0 и плотностью энергии W_d , соответствующей заметным разрушениям поверхности. В этом случае в интервале плотностей энергии $W_0 < W < W_d$ следует ожидать довольно плавных (и, следовательно, управляемых) изменений характеристик модифицированного слоя (рис. 1, кривая 2). В другом режиме исследований, когда $N > 10^6 - 10^7$, переход от упругого (W_0) к разрушающему (W_d) воздействию



Рис. 2. Качественный вид зависимости порогов W_d (в единицах W_0) для полупроводников (и металлов) от числа N воздействующих лазерных импульсов [3,6,8,9,15].

должен быть достаточно резким, т.е. сопровождаться (при $W > W_0$) быстрым развитием значительных изменений (рис. 1, кривая 3). Указанные различия обусловлены известным эффектом уменьшения величин W_d с ростом N и их асимптотическим приближением к нижним порогам W_0 при $N \to \infty$ [3,6,8,9,15] (рис. 2).

Дополнительные исследования комбинационного рассеяния (КР) света в кремнии показали, что во всем исследованном диапазоне изменения плотностей энергий $W \approx (10-250)$ мДж/см² < W_d спектральное положение $v \approx 520 \,\mathrm{cm}^{-1}$ и полуширина $v_{1/2} \approx 4 \,\mathrm{cm}^{-1}$ линии рассеяния остаются практически неизменными и соответствующими оптическим фононам монокристаллического Si с незначительным числом дислокаций. При неизменных параметрах v и v_{1/2} интенсивность линии КР начинала возрастать лишь при W ≥ 240 мДж/см². Заметим, что интенсивное рождение дислокаций в кремнии должно было бы сопровождаться значительным уширением сигналов КР за счет известного влияния локальных неоднородных силовых полей сжатий и растяжений, неизбежно присутствующих вблизи таких протяженных дефектов [16]. В нашем случае отсутствие указанного уширения сигналов КР подтверждает высказанный ранее на основе электрофизических [12] и люминесцентных [13] исследований германия вывод о том, что на начальных стадиях ($N \le 10^3$) изучаемых неупругих фотодеформаций полупроводников доминирующую роль в модификации поверхностных слоев при температурах ниже порога хрупкости материала играют процессы именно точечного дефектообразования и перераспределения в приповерхностном слое полупроводника именно точечных (а не протяженных) дефектов [15,17].

В таблице приведены измеренные значения φ_0 и W_0 для Si, GaAs и некоторых других полупроводников и структур. Наиболее стойким по отношению к циклическим деформационным нагрузкам в приповерхностных областях микронных ($\omega \approx 10-100$ мкм) размеров

оказался кремний. Заметим в этой связи, что поведение Si отличается от ранее исследованного германия [13] не только более высокими значениями φ_0 и W_0 , но также и качественно иным поведением спектров КР (см. выше). Напомним, что в случае изначально (при W = 0) более дефектного германия [14,17] изменения характеристик КР наблюдались как в упругом (квазиупругом), так и в упруго-пластическом режимах воздействий и связывались [13] по модели "вакансионного насоса" [17] с возможностью эффективной циклической миграции точечных дефектов с поверхности полупроводника на биографические стоки (микровключения, дислокационные петли, нанопоры), что, по-видимому, затруднено для более совершенных бездислокационных монокристаллов кремния. Таким образом, наши исследования показывают, что изменения в спектрах КР напрямую не связаны с деформационными порогами φ_0 и проявляются тем отчетливее (т.е. при меньших значениях W), чем изначально более дефектной является поверхностная фаза полупроводника. Заметим, что помимо фактора биографических дефектов наличие напряженных границ раздела в гетероструктурах (например, в тонкопленочных образцах In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP [3]) может также снижать прочностные характеристики активных полупроводниковых слоев (см. таблицу).

Кроме экспериментальных значений критических деформаций $\varphi_0 \equiv (dU_z/dr)_{\rm max}$, в таблице приведены рассчитанные по методике работ [5,18] (для объемных характеристик веществ [19,20]) максимально возможные (на порогах W_0) сдвиговые деформации поверхности $\varphi_0' = U_0'/\omega$, где U_0' — амплитуда так называемых "квазиодномерных" поверхностных нормальных смещений, соответствующих идеализированному "мгновенному" (т.е. повторяющему во времени форму лазерного импульса) поверхностному (по оси z) и гауссовому (по оси r) источнику тепла и обычной термоупругости. Как и следовало ожидать [18], квазиодномерный режим нормальных смещений в наших пространственно-временных экспериментальных условиях в основном из-за боковой (вдоль поверхности) диффузии тепла реализуется не в полной мере, однако приведенные в таблице оценки φ_0' (в указанном смысле заведомо завышенные по отношению к φ_0 [5]) дают правильный порядок экспериментальных значений ϕ_0 .

Полученное качественное соответствие между φ'_0 и φ_0 позволяет выполнить по методике работ [3–5] также и верхние оценки фотоиндуцированных локальных нагревов ΔT_{max} (в центре лазерного пятна, на порогах возникновения неупругих деформаций), а также средних уровней сдвиговых напряжений в поверхностных слоях σ_0 , соответствующих порогам W_0 и указанному идеализированному источнику тепла. Результаты таких верхних оценок, приведены в таблице. Подчеркнем, что соответствующие довольно малым (но неоднородным по радиальному сечению луча) нагревам ΔT сдвиговые напряжения σ_0 внутри поверхностных слоев достигают нескольких мегапаскалей и, как было показано ранее

	Пороги				
Вещества	Эксперимент		Расчетные пороговые величины		
	<i>W</i> ₀ , мДж/см ²	$arphi_0 \equiv (dU_z/dr)_{ m max}$	$arphi_0'=U_0'/\omega$	$\Delta T_{ m max}$, град	$\sigma_0, { m H/m}^2$
Si GaAs	130–140 100–105	$6.5 \cdot 10^{-5}$ $5.5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{1.1 \cdot 10^{-4}}{9.7 \cdot 10^{-5}}$	50 50	$4.0 \cdot 10^{6}$ $3.3 \cdot 10^{6}$
Ge* In _{0.53} Ga _{0.47} As/InP*	$65-70 \\ 35-40$	$\frac{4.7 \cdot 10^{-5}}{3.5 \cdot 10^{-5}}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$	30 -	2.0 · 10° -

Примечание. W_0 — пороговая плотность падающей энергии в центре лазерного пятна; φ_0 — максимальные сдвиговые упругие деформации; φ'_0 — пороговые деформации, соответствующие "квазиодномерному" режиму поверхностных смещений [5,18]; $\Delta T_{\rm max}$ — верхняя оценка (при $W = W_0$) фотонагрева полупроводника в начале неупругих изменений; σ_0 — средний уровень пороговых подповерхностных напряжений. Данные по Ge и структурам In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP приведены для сравнения из работы [3].

на примере германия [12,13], способны инициировать генерацию точечных дефектов вблизи границ раздела диэлектрик-полупроводник в весьма тонком (и потому не прочном) окисном слое на реальных полупроводниковых поверхностях, т.е. в указанном смысле циклически повторяющиеся сдвиговые напряжения $\sigma > \sigma_0$ уже не являются малыми.

Таким образом, развиваемым бесконтактным методом фототермических деформаций поверхностей (ФТДП) [2,3] впервые изучены нижние пороги $10^{-5} < \varphi_0 < 10^{-4}$ возникновения неупругих деформаций поверхностных слоев кремния и арсенида галлия при повторяющихся локальных облучениях полупроводниковых областей микронных размеров. Наиболее "стойким" по отношению к импульсно-периодическим фотоиндуцированным сдвиговым деформациям и напряжениям оказался кремний (см. таблицу). Относительно малым локальным (лазерным) нагревам $\Delta T_{\text{max}} \approx (10 - 100)$ град соответствуют значительные сдвиговые напряжения в приповерхностных полупроводниковых слоях $\sigma_0 \ge (10^6 - 10^7) \, \text{H/m}^2$, которые на начальных стадиях повторяющихся ($N \le 10^3$) неупругих $(W > W_0)$ деформаций могут вызывать вблизи поверхности генерацию точечных дефектов без возникновения значительных (протяженных) нарушений кристаллической решетки полупроводника. В дальнейшем (с ростом W или N) в приповерхностном слое, предположительно за счет повышения концентрации генерируемых точечных дефектов и развития неустойчивостей [21], становится возможным пространственное перераспределение дефектов в более организованные и протяженные микроструктуры, что ведет к наблюдаемому росту диффузно отраженного от полупроводника света, и, следовательно, исследуемые низкопороговые эффекты на начальных стадиях неупругих изменений имеют дефектно-деформационную природу.

Один из авторов (С.В. Винценц) благодарен В.Е. Любченко за полезные замечания, способствовавшие улучшению работы.

Список литературы

- M.A. Almstead, N.M. Amer, S. Kohn, D. Fournier, A.C. Boccara. Appl. Phys. A, 32, 141 (1983).
- [2] С.В. Винценц, С.Г. Дмитриев. ЖТФ. 67 (2), 105 (1997).
- [3] А.Г. Барсков, С.В. Винценц. ФТТ, 36, 2590 (1994).
- [4] С.В. Винценц, С.Г. Дмитриев. Письма ЖТФ. 21 (19), 1 (1995).
- [5] С.В. Винценц, С.Г. Дмитриев, О.Г. Шагимуратов. Письма ЖТФ, 22 (8), 8 (1996).
- [6] S.S. Cohen, J.B. Bernstein, P.W. Wyatt. J. Appl. Phys., 71, 630 (1992).
- [7] А.Г. Барсков, С.В. Винценц, Г.Г. Дворянкина, З.М. Лебедева, В.Е. Любченко, А.Б. Ормонт, А.Г. Петров. Поверхность, № 3, 79 (1995).
- [8] C.S. Lee, N. Koumvakalis, M. Bass. Appl. Phys. Lett., 47, 625 (1982); Opt. Eng., 22, 419 (1983).
- [9] C.S. Lee, N. Koumvakalis, M. Bass. Appl. Phys., 54, 5727 (1983).
- [10] А.Л. Полякова. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов (М., Энергия. 1979).
- [11] В.Е. Любченко. Радиотехника, № 1, 87, (2000).
- [12] С.В. Винценц, С.Г. Дмитриев, Р.А. Захаров. Г.С. Плотников. ФТП, **31**, 513 (1997).
- [13] С.В. Винценц, В.Б. Зайцев, А.В. Зотеев, Г.С. Плотников, А.И. Родионов, А.В. Червяков. ФТП, **36** (8), 947 (2002).
- [14] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. Основы физики поверхности твердого тела (М., Изд-во МГУ, 1999) гл. 4.
- [15] Б.Л. Володин, В.И. Емельянов, Ю.Г. Шлыков. Квант. электрон., 20, 57 (1993).
- [16] И.И. Новак, В.И. Веттегрень, Б.М. Ташпулатов. Матер. II Всес. конф. "Спектроскопия комбинационного рассеяния света" (М., 1978).
- [17] В.П. Алехин. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов (М., Наука, 1983).
- [18] С.В. Винценц, С.Г. Дмитриев, К.И. Спиридонов. ФТТ, 39, 2224 (1997).
- [19] Таблицы физических величин, под ред. И.К. Кикоина (1976).
- [20] Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group 3. 17-G (1984).
- [21] В.И. Емельянов. Квант. электрон., 28, 2 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

On the thresholds of origin of inelastic deformations inside the Si and GaAs subsurface layers under the multi-pulse laser irradiation

S.V. Vintsents*, A.V. Zoteev, G.S. Plotnikov

Institute of Radio Engineering & Electronics, Russian Academy of Sciences, 141120 Fryazino, Russia Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

Abstract An amplitudes $10^{-5} < \varphi_0 < 10^{-4}$ of the maximum elastic shear surface deformations for Si and GaAs under the multipulse laser irradiation were estimated for the first time in micronsized semiconductor areas using the contact free local photoacoustic technique based on the laser-beam deflection spectroscopy developed. It's shown, that at amplitudes of the quasistatic photodeformations $\varphi > \varphi_0$ the inelastic nonreversible processes occurred and developed in semiconductors under the number of the focused pulsed laser impact. Diffusion-type and Raman light scattering measurements about the thresholds φ_0 indicate that at initial stages of the inelastic cyclic photodeformations of semiconductor surface layers the point defect generation and it's space redistribution take place without any visible origin of generation the extended lattice defects like dislocations. Some threshold values for Si and GaAs like the photo-induced surface heating as well as the average shear stresses inside the subsurface semiconductor layers that are being deformed by the local submicrosecond irradiation were also estimated. The physical nature of the low-threshold effects is discussed.