

УДК 621.315.592

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЕФЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

B. I. Емельянов, П. К. Кацкаров, Н. Г. Чеченин, Т. Дитрих

Экспериментально обнаружено образование периодических структур дефектов на поверхности GaP при облучении ее мощными наносекундовыми импульсами УФ эксимерного лазера. Наблюденный эффект интерпретируется как результат развития на поверхности электронно-деформационно-тепловой неустойчивости при межзонных переходах. Получено хорошее согласие развитой теории с экспериментом.

1. Известно, что воздействие лазерного излучения на полупроводники приводит к генерации дефектов в приповерхностном слое [1, 2]. При этом обычно предполагается, что при фиксированной плотности энергии W в световом пучке дефекты распределены равномерно. В настоящей работе впервые обнаружено образование периодических (с периодом 7–8 мкм) структур дефектов на поверхности GaP при облучении импульсами УФ эксимерного лазера. Отметим, что излучение данного лазера характеризуется высокой степенью однородности интенсивности по сечению луча [3]. Возникновение указанных структур интерпретируется с точки зрения развития на поверхности полупроводника лазерно-индукционной электронно-деформационно-тепловой неустойчивости (ЭДТН) [4, 5].

2. Исследовались поверхности (111) монокристаллов n -GaP ($n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$), травленые в смеси HNO_3 и HCl (1 : 1). Облучение производилось импульсами ($\tau_p = 20 \text{ нс}$) эксимерного лазера (длина волны 308 нм) с $W = 50 \div 760 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ при нормальном падении. Дефекты регистрировались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) J-SM-U3.

3. При лазерном облучении с $W > 100 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ на поверхности образца регистрировалось появление периодически расположенных темных пятен (рис. 1). Среднее расстояние между центрами пятен составляет 7–8 мкм и не изменяется при увеличении W вплоть до порога плавления $W_p = 300 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ [6] (ср. рис. 1, б–г). Вместе с тем средний размер пятен растет с повышением W (рис. 1). Потемнение локальных участков поверхности кристалла в режиме вторичных электронов обусловлено увеличением работы выхода. Ранее наблюдался рост потенциала поверхности GaP при аналогичном лазерном воздействии, связанный с генерацией дефектов [7]. Основываясь на этом, можно предположить, что наблюдаемые в РЭМ темные пятна также обусловлены лазерно-индукционными дефектами.

4. Перейдем к теоретическому анализу полученных результатов. Наблюданная периодичность в распределении плотности дефектов, генерируемых однородным лазерным полем, свидетельствует о развитии неустойчивости на поверхности образца. Отметим, что низкая пространственная когерентность излучения эксимерного лазера препятствует образованию поверхностных структур за счет интерференции падающей и дифрагированных поверхностных волн [8], приводящей к возникновению неустойчивости рельефа поверхности (см., например, обзор [9]). Об этом сви-

действует также тот факт, что период структур дефектов существенно превышает длину световой волны.

Покажем, что полученные экспериментальные данные могут быть объяснены с позиции теории ЭДТН. Представим деформацию среды $\xi = \text{div } \mathbf{U}$ (\mathbf{U} — вектор смещения) и температуру T в виде $\xi = \xi_0 + \xi_1 =$

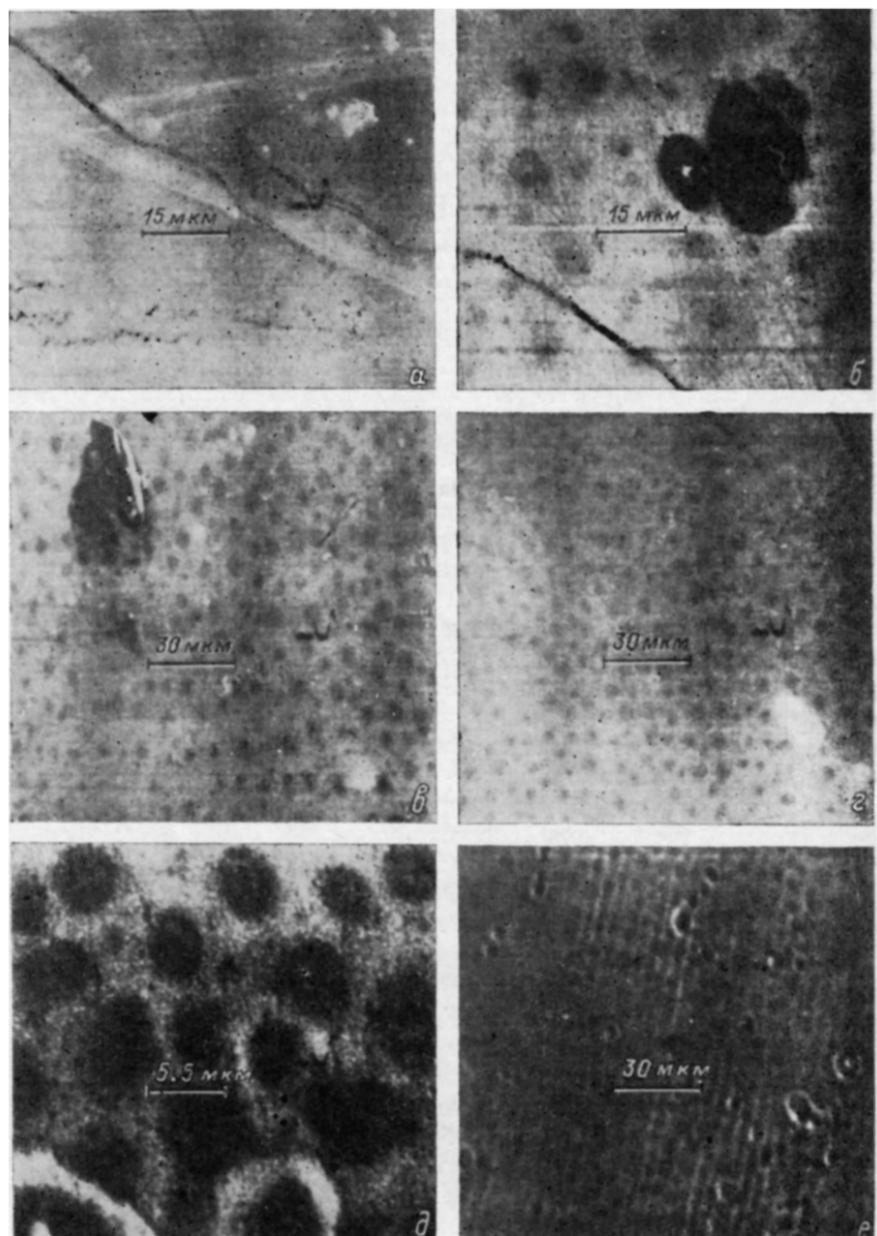


Рис. 1. Фотографии РЭМ для необлученной поверхности GaP (a) и для облученных с $W=0.1$ (б), 0.16 (в), 0.26 (г), 0.48 (д), 0.76 Дж/см² (е).

$=\text{div } \mathbf{U}_0 + \text{div } \mathbf{U}_1$ и $T = T_0 + T_1$, где ξ_0 , T_0 — средние, однородные вдоль поверхности значения; ξ_1 , T_1 — неоднородные флуктуационные отклонения. Флуктуации ξ_1 и T_1 могут нарастать во времени в результате развития ЭДТН, физический механизм которой состоит в следующем.

Излучение эксимерного лазера поглощается в GaP за счет межзонных электронных переходов. Световое поле зададим в виде

$$E(r, z, t) = E \exp [-(\gamma z^2) + i\omega t] + \text{к. с.} \quad (1)$$

Ось z направлена с поверхности ($z=0$) в глубь кристалла, $\mathbf{r}=(x, y)$, γ — коэффициент оптического поглощения.

Флуктуационные добавки ξ_1 и T_1 модулируют ширину запрещенной зоны

$$E_g = E_{g0} + \Theta_x \xi_1 - \beta_T T_1,$$

где E_{g0} — среднее значение ширины запрещенной зоны; Θ_x — потенциал деформации; коэффициент $\beta_T = |\partial E_{g0}/\partial T_0| > 0$ учитывает уменьшение E_g при нагреве. Модуляция E_g приводит к изменению мнимой части диэлектрической проницаемости среды

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_0'' + \frac{\partial \epsilon_0''}{\partial \omega} \frac{1}{\hbar} (-\Theta_x \xi_1 + \beta_T T_1). \quad (2)$$

Это вызывает дополнительную модуляцию T_1 в соответствии с уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} - \chi \Delta T_1 = \omega \frac{\partial \epsilon_0''}{\partial \omega} \frac{E^2}{2\pi\hbar c_v} [-\Theta_x \xi_1 + \beta_T T_1]_{z=0} e^{-\gamma z}. \quad (3)$$

Здесь χ — коэффициент температуропроводности, c_v — теплоемкость единицы объема, $\gamma = \gamma_0 + \gamma_1$ (предполагается, что γ_0 много меньше длины затухания ξ_1 и T_1 в глубь среды). В результате возникает термоупругая сила, которая индуцирует нарастание ξ_1 , замыкая цепочку обратной связи. Этот процесс описывается уравнением

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} = c_i^2 \Delta \mathbf{u}_1 + (c_i^2 - c_t^2) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u}_1 - \frac{K\alpha}{\rho} \operatorname{grad} T_1, \quad (4)$$

где $c_{i,t}$ — продольная и поперечная скорости звука, K — модуль всестороннего сжатия, α — коэффициент объемного расширения, ρ — плотность среды. Для описания ЭДТН на поверхности к (3), (4) добавляем граничные условия ($z=0$)

$$\frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad (5)$$

$$-\frac{K\alpha}{\rho c_i^2} T_1 + \frac{\partial U_{1z}}{\partial z} + (1 - 2\beta) \frac{\partial U_{1x}}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial U_1}{\partial z} + \frac{\partial U_{1x}}{\partial x} = 0, \quad \beta = \frac{c_t^2}{c_i^2}. \quad (6)$$

Зададим деформацию и температуру на поверхности в виде

$$\xi_1 = \xi_q \exp[iqx + \lambda t] + \text{к. с.}, \quad T_1 = D_q \exp[iqx + \lambda t] + \text{к. с.}, \quad (6a)$$

где ξ_q — затравочная амплитуда деформации, D_q — некоторая постоянная. Находим далее решение уравнения (3) с учетом граничного условия (5), а затем решение (4). С помощью граничных условий (6) получаем дисперсионное уравнение, определяющее зависимость инкремента ЭДТН λ от волнового числа q , обобщающее [4, 5]

$$4q^2 \mathbf{x}_t \mathbf{x}_l - (x_t^2 + q^2)^2 = \frac{\lambda^2}{c_i^2} R \left[4q^2 \mathbf{x}_t \delta - (x_t^2 + q^2)^2 / \chi \gamma_0 \delta (q^2 - \delta^2) \left(1 - \frac{R + \epsilon_T}{x \gamma_0 \delta} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь $\mathbf{x}_{t,l} = (q^2 + \lambda^2/c_{i,l}^2)^{1/2}$ — константы затухания вектора смещения \mathbf{U}_1 , $\delta = (q^2 + \lambda/\chi)^{1/2}$ — константа затухания температурной волны в глубь среды,

$$R = -\frac{K\alpha}{\rho c_i^2} E^2 (\partial \epsilon_0'' / \partial \omega) \omega \Theta_x / 2\pi\hbar c_v, \quad \epsilon_T = R \left| \frac{\partial E_x}{\partial T_0} \right| \left\| \frac{K\alpha \Theta_x}{\rho c_i^2} \right\|.$$

При $\lambda \rightarrow 0$ (когда $E^2 \rightarrow E_{np}^2$) из (7) получаем мягкую температурную моду

$$\lambda = -2\chi q^2 + \frac{2q\omega E^2}{\gamma_0 2\pi\hbar c_v} \left(\frac{\partial \epsilon_0''}{\partial \omega} \right) \left(\left| \frac{\partial E_x}{\partial T_0} \right| - \frac{\Theta_x K \alpha}{(1 - \beta) \rho c_i^2} \right). \quad (8)$$

Неустойчивость возникает при условии $\lambda > 0$. В GaP при $K = 10^{12}$ эрг/см³, $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, $\rho = 4.4$ г/см³, $c_l = 3 \cdot 10^5$ см/с, $\Theta_x = 10$ эВ имеем в (8)

$$\Theta_x K \alpha / \rho c_l^2 \sim 10^{-4} \ll |\partial E_g / \partial T_0| \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град},$$

при этом в (7) $\varepsilon_T \gg R$. При превышении критической интенсивности

$$E_{kp}^2 = q \frac{\chi \gamma_0 2\pi \hbar c_p}{\omega (\partial \varepsilon_0'' / \partial \omega)} \left| \frac{\partial E_g}{\partial T_0} \right|^{-1} \sim 10^4 \text{ ед. СГС}, \quad I_{kp} \sim 5 \cdot 10^6 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2} \quad (9)$$

на поверхности развивается ЭДТН, при которой в приповерхностном слое толщиной $x_{l,p}^{-1}$, δ^{-1} экспоненциально во времени нарастают Фурье-амплитуды ξ_1 и T_1 с некоторым значением q .

Для определения значения q находим решение уравнения (7) при $E^2 > E_{kp}^2$ и условия $\varepsilon_T \gg R$

$$\lambda = \chi [(\varepsilon_T / \gamma_0 \chi)^2 - q^2] \sim 10^9 \text{ с}^{-1} (\chi \sim 0.2 \text{ см}^2/\text{с}). \quad (10)$$

Деформация поверхности в точке x к моменту окончания лазерного импульса $\xi_1(x) = \sum_q \xi_q \exp(iqx + \lambda \tau_p)$. Отсюда для коррелятора имеем $\langle \xi_1^2(x) \rangle = \langle \xi_q^2 \rangle \exp(2\lambda \tau_p)$. Считая затравочный пространственный шум белым ($\langle \xi_q^2 \rangle = \text{const}$) и переходя к интегрированию по поверхностным акустическим модам, имеем $\langle \xi^2(x) \rangle \sim \int_0^\infty (\xi)_q^2 dq$, где спектральная функция деформаций $(\xi)_q^2 = q \exp(2\lambda \tau_p)$. С учетом (10) получаем, что эта функция достигает максимума при $q = q_m = (4\chi \tau_p)^{1/2}$. Этому значению q соответствует решетка с периодом

$$d = 2\pi/q_m = 2\pi (4\chi \tau_p)^{1/2} \sim 8 \text{ мкм} (\tau_p \sim 20 \text{ нс}). \quad (11)$$

Таким образом, период d определяется длительностью импульса и не зависит от интенсивности накачки. Отметим, что этот результат справедлив лишь в пределе $\varepsilon_T \gg R$, в обратном пределе $d \sim E^{-2}$. Мы провели рассмотрение ЭДТН для случая изотропного упругого континуума, поэтому направление вектора \vec{q} осталось неопределенным. В случае кристаллов направление \vec{q} выделяется кристаллографическими осями. Например, на поверхности (111) имеются три эквивалентных оси, пересекающиеся под углом 60°. В этом случае при ЭДТН одновременно должны нарастать три решетки деформации с фронтами, перпендикулярными этим направлениям. Пересечение их образует ячеистую картину распределения полей деформаций и температуры на поверхности (рис. 2). Характерный размер этих ячеек равен d (см. (11)). Отметим, что лазерно-индукционные модуляции рельефа поверхности с периодом $d \sim (\tau_p)^{1/2}$ наблюдались на поверхности Si [10].

5. Пространственно-периодическое поле деформаций и температуры приводит к образованию периодической структуры дефектов на поверхности. Действительно, генерация широкого класса дефектов может быть описана формулой вида

$$N_d = \text{const} \exp[-(E_a - \Delta E_a)/kT], \quad (12)$$

где N_d — локальная концентрация дефектов, E_a — энергия образования дефекта, ΔE_a — уменьшение E_a за счет локального электронного возбуждения. Зависимость вида (12) описывает, в частности, образование стехиометрических дефектов в соответствии с формулой для скорости испарения атомов типа i

$$v_i = \text{const} \exp(-E_{ai}/kT).$$

Энергия активации $E_a \sim a^{-s}$, где a — размер элементарной ячейки кристалла, $s > 0$. При деформации кристалла $a = a_0 + a_1$ и при малых a_1 имеем $E_a = E_{a0} + \Theta_a \xi_1$, где потенциал деформации $\Theta_a = -sE_{a0}/3 < 0$. Таким образом, эффективная энергия активации $E_{a\text{эфф}} = E_{a0} - \Delta E_a + \Theta_a \xi_1$. Подставляя это выражение в (12), используя $T = T_0 + T_1$ и раскладывая (12) в ряд по ξ_1 и T_1 , имеем с учетом (6а)

$$N_d = N_{d0} \left(1 + \frac{2(E_{a0} - \Delta E_a) \Theta_a \xi_q}{kT_0^2 |\partial E_{g0}/\partial T_0|} \cos qxe^{\lambda t} \right), \quad (13)$$

где $N_{d0} = \text{const} \exp(-(E_{a0} - \Delta E_a)/kT_0)$ — пространственно-однородное вдоль поверхности распределение лазерно-индукционных дефектов. При выводе (13) мы использовали условие

$$(E_{a0} - \Delta E_a)/T_0 \left| \frac{\partial E_{g0}}{\partial T_0} \right| \gg 1$$

и связь

$$T_1 = -\xi_1 \varepsilon_T \Theta_\lambda / (\chi \gamma_0 \delta - \varepsilon_T) \left| \frac{\partial E_{g0}}{\partial T_0} \right|,$$

которая следует из теории ЭДТН ($\varepsilon_T > \chi \gamma_0 \delta$). Как видно из (13), возникновение решетки поверхностной деформации и температуры приводит к генерации син-фазной решетки концентрации дефектов. На поверхности (111) три решетки деформации образуют ячеистую структуру распределения концентрации дефектов (рис. 2). Качественные и количественные выводы теории ЭДТН хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными данными. Действительно, наблюдаемый период структур дефектов ($d \approx 7$ мкм) близок к теоретической оценке и в соответствии с теорией не зависит от W . Топология дефектных областей на исследованной поверхности с ориентацией (111) представляет собой пересечение трех поверхностных решеток (ср. рис. 1 и 2).

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность М. С. Джиджоеву и В. К. Попову за облучение образцов эксимерным лазером, а также С. А. Ахманову, В. Ф. Киселеву, А. Ф. Тулиному за поддержку и обсуждение работы.

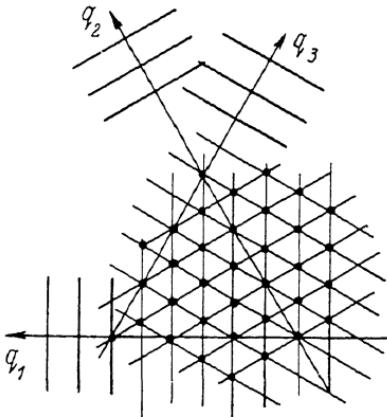


Рис. 2. Ячеистая структура, соответствующая максимумам поверхностной деформации и температуры при возникновении ЭДТН на поверхности (111).

Л и т е р а т у р а

- [1] Каландаришвили К. Г., Ковалчук Ю. В., Портной Е. Л. Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, № 7, с. 436—439.
- [2] Кашикаров П. К., Киселев В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1986, т. 50, № 3, с. 435—439.
- [3] Попов В. К. УФН, 1985, т. 147, № 3, с. 587—604.
- [4] Емельянов В. И. Препринт физ. фак. МГУ, № 5. М., 1985. 5 с.
- [5] Емельянов В. И., Уварова И. Ф. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 50, № 4, с. 1214—1219.
- [6] Чеченин Н. Г., Бурдель К. К., Джиджоев М. С. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1986, т. 50, № 4, с. 812—815.
- [7] Зенков Ю. В. Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1987.
- [8] Gorodetsky G. Appl. Phys. Lett., 1985, vol. 46, N 10, p. 547—549.
- [9] Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семиногов В. Н. УФН, 1985, т. 147, № 12, с. 675—745.
- [10] Jost D., Lüthy W., Weber H. P., Sabathe R. P. Appl. Phys. Lett., 1986, vol. 49, N 11, p. 625—627.