

06;07;12

## Сканирование лазерного излучения и очистка материалов на основе явления светоиндуцированного дрейфа частиц в полупроводниках

© Н.Н. Крупа, А.Н. Погорельй

Институт магнетизма АН Украины,  
252680 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 14 октября 1996 г.)

Описаны результаты экспериментальных исследований явления светоиндуцированного дрейфа (СИД) электронов, поглощающих примесей и дефектов в полупроводниках  $A_2B_6$  и некоторые возможности его практического использования. Показано, что СИД электронов приводит к очень большому изменению показателя преломления  $|\Delta n| \sim 0.01$  и позволяет получить эффективное сканирование нано- и пикосекундных лазерных импульсов за счет нарушения полного внутреннего отражения. СИД поглощающих примесей вызывает увеличение их концентрации в приповерхностном слое кристаллов, что также может быть использовано в технологии полупроводников.

### Введение

Идея практического использования явления изменения показателя преломления прозрачных сред в поле лазерного излучения была высказана давно [1] и с тех пор неоднократно опробовалась в различных технических решениях для управления пространственно-временными характеристиками мощных световых пучков.

Наиболее перспективными материалами для создания нелинейных элементов с высоким быстродействием являются полупроводники, так как для них характерно сильное электрон-фотонное взаимодействие с малыми временами релаксации этих процессов. В области таких электронных переходов должна резонансно возрастать и абсолютная величина нелинейного изменения показателя преломления  $n$ . За счет создания поперечного градиента нелинейного изменения  $n$  в полупроводниках в зоне действия мощных лазерных пучков было осуществлено сканирование [2], изменение расходимости нелинейными линзами с переменным фокусным расстоянием [3] и уменьшение длительности [4] нано- и пикосекундных лазерных пучков при вырезании части пучка диафрагмой.

Однако практическое применение разработок данного типа сдерживается тем фактом, что при отрицательном изменении  $n$  самодефокусировка ограничивает величину эффекта, а при положительном  $\Delta n$  самофокусировка приводит к разрушениям материала.

В настоящей работе мы хотим предложить для технического использования быстродействующие дефлекторы, работающие на эффекте нарушения полного внутреннего отражения [5], и технологическую схему очистки оптических материалов [6]. Особенностью этих разработок является то, что они базируются на эффекте светоиндуцированного дрейфа (СИД) неравновесных электронов и поглощающих примесей в полупроводниках. Явление СИД частиц в поле мощного лазерного излучения теоретически, предсказанное в работах [7,8], экспериментально изучалось в основном в газовых смесях атомов и молекул.

Вместе с тем в полупроводниках хорошо известен эффект увлечения носителей лазерными пучками [9,10], который также можно отнести к СИД частиц. Увлечение электронов должно приводить к росту их концентрации в области выхода лазерных пучков из образцов. А так как генерация большой концентрации неравновесных электронов  $N$  является основным механизмом отрицательного изменения показателя преломления полупроводников под действием мощных лазерных импульсов [11]

$$\Delta n = -\frac{4\pi e^2 N}{n_0 m_e^* \omega^2}, \quad (1)$$

то СИД электронов должен приводить к значительному уменьшению показателя преломления и влиять на полное внутреннее отражение (ПВО) лазерных пучков в полупроводниках. Здесь  $m_e^*$  — эффективная масса электронов.

### Методика эксперимента и полученные результаты

Сканирование лазерного излучения дефлекторами на основе нарушения ПВО. При исследовании эффекта ПВО в кристаллах CdSSe, ZnSe и SiC использовалось излучение нано- и пикосекундных импульсов рубинового и неодимового лазеров. Образцы вырезались в виде треугольной призмы таким образом, что лазерный пучок, падая нормально на входную грань, претерпевает ПВО на другой грани и выводится из кристалла (рис. 1,а). Измерения показали, что в образцах с двухфотонным поглощением ( $E_g < 2h\omega$ ) и в образцах с достаточно большим примесным поглощением или поглощением свободными носителями ( $\alpha > 10 \text{ cm}^{-1}$ ) интенсивное излучение  $I > 10 \text{ MW/cm}^2$  начинается проходить сквозь грань ПВО. Причем нарушение ПВО наблюдается не только в полупроводниках группы  $A_2B_6$ , в которых объемное возбуждение неравновесных электронов проводимости

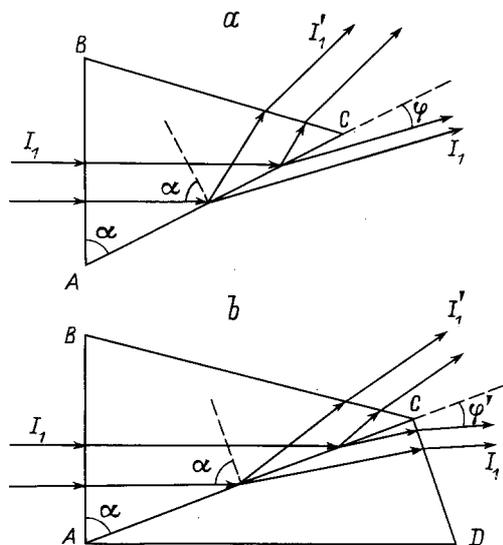


Рис. 1. Оптическая схема дефлекторов лазерного излучения на основе нарушения ПВО.

вызывает уменьшение показателя преломления [11], но и в кристаллах SiC, где в объеме нано- и пикосекундные лазерные пучки обычно самофокусируются [12] из-за нелинейной поляризуемости электронов проводимости.

Эти результаты свидетельствуют, что увлечение, или, как можно сказать, СИД, электронов в полупроводниках приводит к значительному уменьшению показателя преломления на поверхности ПВО. Величина такого изменения, вычисленная по углу поворота образца до получения ПВО в мощных лазерных пучках, достигает очень больших значений  $\Delta n = 0.01-0.1$ .

В двухфотонно поглощающих кристаллах CdSSe и ZnSe лазерные пучки после прохождения грани ПВО непрерывно отклоняются по углу. Максимальная величина угла сканирования, которую можно оценить для рис. 1, а из выражения

$$\varphi_m = \arccos(1 - |\Delta n|/n), \quad (2)$$

достигала для наносекундных импульсов рубинового и неодимового лазеров  $15-17^\circ$  и для пикосекундных импульсов  $10^\circ$ .

В легированных полупроводниках SiC, где нарушение ПВО обусловлено СИД равновесных электронов проводимости, не наблюдается сканирование лазерных пучков после выхода из грани ПВО. Происходит самофокусировка пучка, но положение оси диаграммы направленности практически не изменяется во время действия импульса. Аналогичные результаты получены и для сильно легированных кристаллов группы  $A_2B_6$ .

Для увеличения угла сканирования нами была предложена конструкция дефлекторов [5] нано- и пикосекундных лазерных импульсов, работающих на принципе нарушения ПВО за счет явления СИД неравновесных электронов в полупроводниках, в виде двух призм (рис. 1, б). Первая призма ABC изготавливается из двухфотонно

поглощающего ( $Eg < 2h\omega$ ) высокоомного кристалла (CdS, ZnSe — для рубинового лазера, CdSe — для неодимового лазера). Грань AC этой призмы (грань ПВО —  $\sin \alpha = n_1/n_2$ ) соединена через глубокий оптический контакт с гранью призмы ACD, которая изготавливается из непоглощающего материала с большим значением показателя преломления (тяжелые сорта стекла или, скажем, кубический селенид цинка). Угол ACD этой призмы близок к  $90^\circ$ . При такой конструкции дефлектора величина угла сканирования определится как

$$\varphi_m = \arcsin \left\{ n_2 \sin \left[ \arccos(1 - |\Delta n|n_2/n_1) \right] \right\}, \quad (3)$$

$n_1, n_2$  — показатели преломления первой и второй призм.

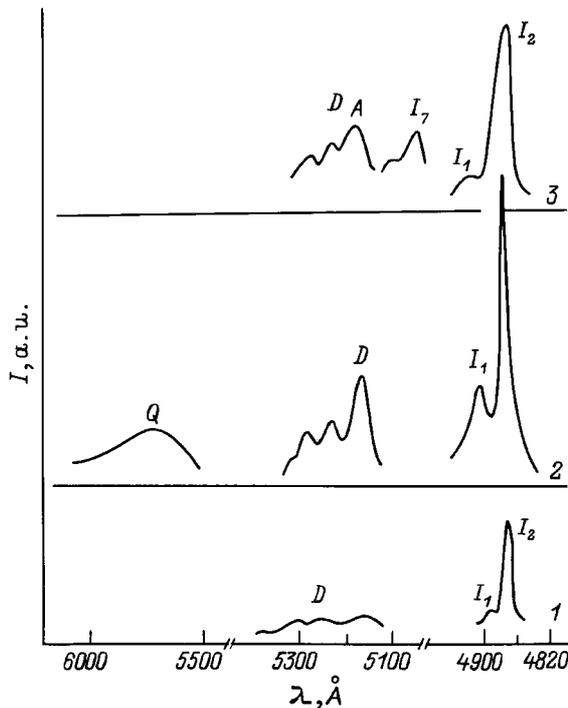
Используя кубические кристаллы ZnSe и ZnC, мы получали сканирование излучения рубинового лазера для наносекундных импульсов почти  $30^\circ$  и для пикосекундных до  $20^\circ$ .

Необходимо отметить, что при изготовлении сканирующей призмы из одноосного двупреломляющего материала лазерный пучок следует направлять в призму вдоль оптической оси или по крайней мере использовать линейно поляризованный свет  $E \perp C$ .

Достоинством дефлекторов работающих на принципе нарушения ПВО, является не только то, что они обеспечивают значительные углы сканирования нано- и пикосекундных лазерных импульсов, но и хорошо работают с многомодовыми высокоэнергетическими лазерными пучками. Причем при достаточно больших углах отклонения по одному направлению практически существенного расплывания пучка в перпендикулярном направлении не происходит.

С И Д п о г л о щ а ю щ и х п р и м е с е й и о ч и с т к а п о л у п р о в о д н и к о в. После облучения кристаллов группы  $A_2B_6$  мощными наносекундными импульсами рубинового и неодимового лазеров мы наблюдали некоторое различие в спектрах низкотемпературной люминесценции с входной и выходной поверхности облученных образцов. Подобное различие в скорости образования центров люминесценции на входной и выходной поверхностях под действием двухфотонно поглощаемых лазерных импульсов на полупроводники  $A_2B_6$  встречается и в других работах [12,13], но авторы, как правило, не обращают на него внимание или говорят о влиянии разности в условиях интерференции на этих поверхностях [14], которая повышает интенсивность лазерного излучения на выходной поверхности в  $4n^2/(n+1)^2$  раз.

Для того чтобы исключить это влияние, мы провели исследование с непрерывным  $CO_2$  лазером мощностью 100 W. Малая энергия лазерного кванта ( $h\omega_{\lambda} \ll Eg$ ) делает маловероятным прямое образование точечных дефектов в кристаллической решетке при низких интенсивностях излучения  $I < 1000 \text{ W/cm}^2$ . Тем не менее после облучения слабопоглощающих кристаллов CdSSe и ZnSe ( $\alpha < 0.5 \text{ cm}^{-1}$ )  $CO_2$  лазером около 10 min



**Рис. 2.** Спектры излучения кристалла CdS при температуре 4.2 К. 1 — до облучения CO<sub>2</sub> лазером, 2 — с входной поверхности после облучения кристалла CO<sub>2</sub> лазером, 3 — с выходной поверхности после облучения кристалла CO<sub>2</sub> лазером, D — донорно-акцепторные пары.

наблюдается различие в спектрах рекомбинационного свечения с входной и выходной поверхности (рис. 2).

На входной поверхности образцов немного уменьшаются полуширины полос излучения первого фонового повторения свободного экситона (*I*<sub>1</sub>) и экситона, связанного на донорном центре (*I*<sub>2</sub>), более четко проявляется структура свечения донорно-акцепторных пар и проявляется новая полоса *Q*, которая соответствует, по литературным данным, переходам в комплексах с собственными дефектами или различными примесными центрами [15].

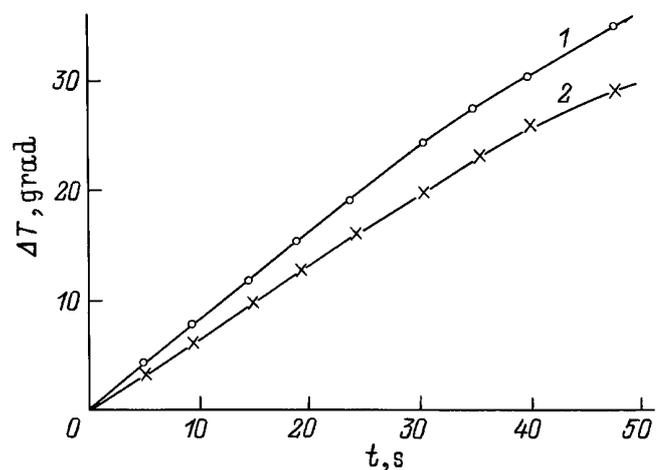
На выходной поверхности свечение первого фонового повторения свободного экситона (*I*<sub>1</sub>) падает, а сама полоса, как и полоса связанного экситона, сильно уширяется. Кроме того, появляется новая полоса свечения (*I*<sub>7</sub>), которую обычно относят к внутрицентровым переходам в квазиизолированном атоме Cd (CdS), Zn (ZnSe) [16].

Описанная асимметрия изменения спектров люминесценции полупроводников после облучения их непрерывным мощным пучком CO<sub>2</sub> лазера свидетельствует о том, что под действием лазерного излучения на входной поверхности образцов возрастает концентрация акцепторных центров (типа междуузельная сера или селен), а на выходной поверхности возрастает концентрация донорных центров (междуузельный кадмий, цинк или примеси типа натрий).

Кроме изменений в спектрах люминесценции в большой группе образцов селенида цинка светлокорицевого цвета, поглощающих на длине волны 10.6 μm, 0.1 см, после облучения CO<sub>2</sub> лазером на выходной поверхности появляется темное пятно. По внешнему виду пятно состоит как бы из густых темных крапинок величина и плотность которых уменьшается от центра к периферии. Вначале крапинки появляются в центре выхода лазерного пучка, и с увеличением времени облучения площадь пятна увеличивается и достигает контуров пучка. Пятно появляется только на выходной поверхности и независимо от формы поверхности и ее обработки (скол, полировка) повторяет форму сечения лазерного пучка. Масс-спектрометрические измерения показывают, что после лазерного облучения на поверхности этих образцов в зоне выхода лазерного излучения концентрации углерода возрастает по меньшей мере на порядок. Измеренная разность температур на входной и выходной поверхностях кристаллов во время облучения не превышала полградуса.

Полученные результаты показывают, что интенсивное излучение CO<sub>2</sub> лазера приводит в полупроводниках A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> к направленному движению СИД поглощающих примесей и собственных дефектов. Дрейф заряженных дефектов может вызываться тянущим полем облака электронов, смещенного по ходу лазерного пучка за счет эффекта увлечения. Дрейф нейтральных частиц обусловлен различием в сечении взаимодействия такого дефекта с кристаллической решеткой полупроводника в основном и возбужденном состоянии и может происходить, когда частота лазерного излучения не совпадает точно с частотой перехода дефекта из основного в возбужденное состояние или полоса перехода имеет сильную асимметрию в пределах линии лазерного излучения.

На базе описанного явления была предложена технологическая схема очистки селенида цинка, который широко используется для изготовления оптических эле-



**Рис. 3.** Зависимость величины нагрева кристалла селенида цинка излучением CO<sub>2</sub> лазера (100 W) от времени. 1 — кристалл до обработки, 2 — после двукратной обработки.

ментов мощных ИК лазеров. Сущность такой схемы следующая. Кристаллы ZnSe шлифуются, полируются и световая зона облучается мощным непрерывным пучком лазера в течение нескольких десятков минут. После этого входные и выходные поверхности образца снова шлифуются и полируются. Повторив описанную операцию несколько раз, можно уменьшить коэффициент поглощения обрабатываемого кристалла. При облучении лазером образец может помещаться в атмосферу инертного газа, что позволяет поднять мощность лазерного излучения и тем самым поднять эффективность очистки. Особенностью такого способа очистки является то, что при нем лучше всего выводятся из объема сильно поглощающие примеси и дефекты.

На рис. 3 показано уменьшение скорости нагрева образца ZnSe в калориметрической камере после двукратной обработки, которое наглядно свидетельствует об уменьшении его коэффициента поглощения.

## Список литературы

- [1] *McWane P.D.* // Nature. 1966. Vol. 211. N 033. P. 1081.
- [2] *Бориц А.А., Бродин М.С., Волков В.И., Овчар В.В.* // Квантовая электрон. 1975. Т. 2. № 3. С. 602.
- [3] *Бориц А.А., Бродин М.С., Волков В.И., Крупа Н.Н.* // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 11. С. 2273.
- [4] *Крупа Н.Н., Недбаев Н.Я., Петренко Р.А., Стаценко А.А.* А.С. СССР. № 10901145. МКИ 3 G 02 1/37. Заявка от 18.06.82. Оpub. 03.01.1984.
- [5] *Багацкий В.Т., Крупа Н.Н., Ломакин В.И.* А.С. СССР. № 1259844. МКИ G 02 F 1/09. Заявка от 16.08.84. Оpub. 29.07.1985.
- [6] *Крупа Н.Н., Ломакин В.И.* А.С. СССР. № 1294036. МКИ С 03 В 33/29/45. Заявка от 13.02.85. Оpub. 29.07.1985.
- [7] *Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М.* Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. Вып. 12. С. 773.
- [8] *Гельмуханов Ф.Х., Пархоменко А.И.* Препринт Ин-та автоматки и электрометрии СО АН СССР. № 340. 1987. 32 с.
- [9] *Брыжних Н.А., Гринберг А.А., Иманов Э.З.* ФТТ. 1971. Т. 5. Вып. 9. С. 1735.
- [10] *Данишевский А.М., Костальский А.Л., Рывкин С.М.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. Вып. 2. С. 544.
- [11] *Бориц А.А., Бродин М.С., Крупа Н.Н.* // ЖЭТФ. 1975. Т. 70. Вып. 5. С. 1805.
- [12] *Бориц А.А., Бродин М.С., Волков В.И.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. Вып. 3. С. 938.
- [13] *Бродин М.С., Давыдова Н.А., Шаблей И.Ю.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 6. С. 1037.
- [14] *Boling N., Braunlich P., Schmid A., Kelly P.* // Appl. Phys. Lett. 1975. Vol. 27. N 4. P. 191.
- [15] *Дякин В.В., Халилова Н.С.* // УФЖ. 1981. Т. 26. № 6. С. 1297.
- [16] *Эмиров Ю.М., Остапенко С.С., Ризаханов М.А., Шейнман М.К.* // ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 8. С. 1371.