

П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицький, В.А. Гнатюк

Лазерно-стимульоване збільшення відбиваючої здатності напівпровідників

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України? 03028 м. Київ, проспект Науки, 41, rastneg@isp.kiev.ua

В даній роботі представлені результати оптичних досліджень спектрів відбивання монокристалів *n-Si(100)* та *CdTe(111)* в діапазоні 0,2 - 1,7 мкм до та після лазерного опромінення в інтервалі енергій 66 - 164 мДж/см². Експериментально показано збільшення відбиваючої здатності досліджуваних кристалів при даній лазерній обробці. Даний інтегральний ефект пояснюється відмінностями оптичних характеристик приповерхневого шару та об'єму матеріалу (комплексний показник заломлення приповерхневого шару $\tilde{n}_s = n_s + ic_s$ відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу $\tilde{n}_v = n_v + ic_v$). Розглянуто механізми лазерного опромінення. Розраховано залежності глибини утворення ударної хвилі (УХ), температури поверхні, глибини плавлення *Si* та *CdTe* при лазерному опроміненні.

Ключові слова: *Si*, *CdTe*, лазерне опромінення, спектри відбивання, ударна хвиля, температура поверхні, глибина плавлення.

Стаття постуила до редакції 08.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Напівпровідники *Si* та *CdTe* є базовим матеріалом мікро та наноелектроніки, а саме на їх основі виготовляють ряд перетворювачів та деректорів різного роду випромінювання [1-3].

За допомогою лазерної обробки функціональних матеріалів електронної техніки змінюють їх оптичні та електрофізичні властивості. В даній роботі представлені результати оптичних досліджень спектрів відбивання монокристалів *n-Si(100)* та *CdTe(111)* в діапазоні 0,2 - 1,7 мкм до та після лазерного опромінення в інтервалі енергій 66 - 164 мДж/см². Експериментально показано збільшення відбиваючої здатності досліджуваних кристалів при даній лазерній обробці.

В якості експериментальних зразків використовували напівпровідникові пластини монокристалічного *n-Si(100)* та компенсовані хлором кристали *CdTe(111)* *p*-типу провідності з питомими опорами 4,5 Ом·см та $(2-5) \cdot 10^9$ Ом·см (при кімнатній температурі) відповідно. Поверхня кристалів піддавалась механічній обробці (різка, шліфування, полірування) із подальшою хімічною обробкою (промивання, травлення, промивання) та просушуванням зразків. Зразки піддавались лазерній обробці, а саме поверхня кристалу була рівномірно опромінена при кімнатній температурі ($T = 300$ К) імпульсами випромінювання неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм) наносекундної тривалості ($\tau = 7 - 8$ нс) із густиною енергії E від 66 до 164 мДж/см².

На рис. 1-2 показано спектри відбивання *n-Si(100)* та *CdTe(111)* в залежності від енергії лазерного опромінення.

Співвідношення між амплітудами, фазами і станами поляризації падаючої світлової хвилі, відбитої світлової хвилі, заломленої світлової хвилі при проходженні електромагнітного випромінювання через границю двох прозорих середовищ описуються формулами Френеля, які впливають із електромагнітної теорії світла при розв'язку рівнянь Максвелла. Відбивання електромагнітних хвиль – це оптичне явище, яке полягає в тому, що при падінні світлової хвилі (оптичного випромінювання) із першого середовища на границю розділу із другим середовищем взаємодія світлової хвилі із твердим тілом приводить до появи світлової хвилі, яка розповсюджується від границі розділу зворотно в перше середовище. При цьому, по крайній мірі, перше середовище повинно бути прозоре для падаючого і відбитого випромінювання. Просторовий розподіл інтенсивності відбитої світлової хвилі визначається відношенням розмірів нерівностей поверхні (границі розділу) до довжини світлової хвилі λ падаючого випромінювання. Якщо нерівності малі по відношенню до довжини світлової хвилі λ має місце дзеркальне відбивання електромагнітних хвиль. Коли розміри нерівностей співрозмірні із довжиною світлової хвилі λ або

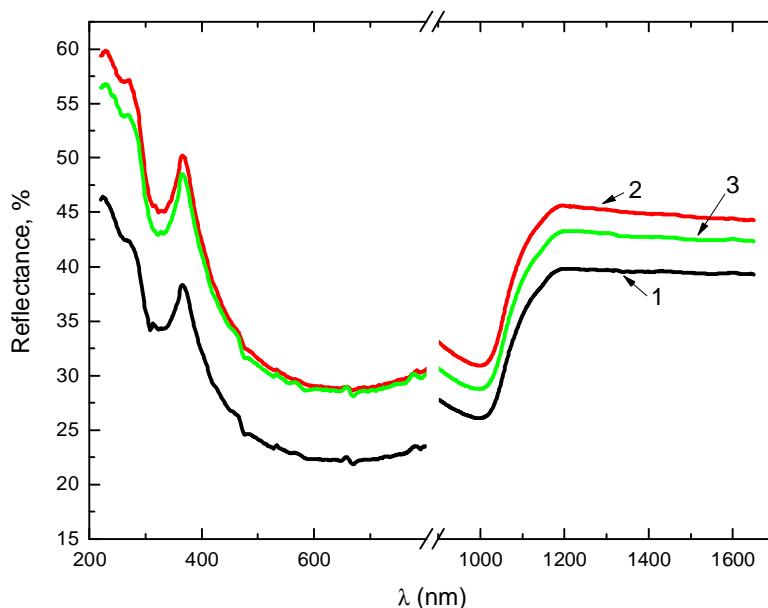


Рис. 1. Спектри відбивання монокристалів n-Si (100) : вихідний зразок - крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см²; 108 мДж/см² криві 2-3 відповідно.

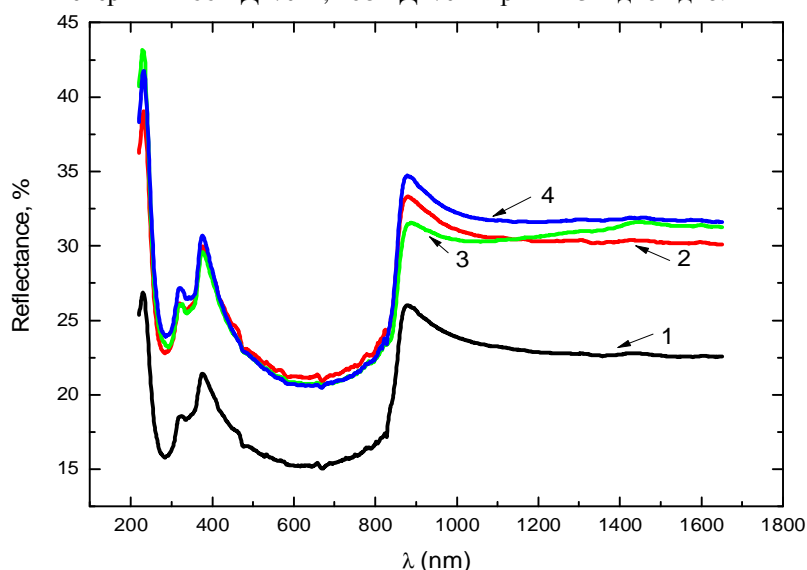


Рис. 2. Спектри відбивання монокристалів CdTe : вихідний зразок - крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см²; 108 мДж/см²; 164 мДж/см² криві 2-4 відповідно.

перевищують її (шороховаті поверхні, матові поверхні) і розміщення нерівностей хаотичне, то відбивання електромагнітних хвиль дифузне. Можливе також змішане відбивання світлових хвиль, при якому частина падаючого випромінювання відбивається дзеркально, а частина падаючого випромінювання відбивається дифузно.

При дзеркальному відбиванні світлових хвиль відбитий промінь лежить в площині, яка проходить через падаючий промінь і перпендикуляр до відбиваючої поверхні; кут відбивання електромагнітної хвилі b рівний куту падіння електромагнітної хвилі a . Інтенсивність відбитої світлової хвилі залежить від кута падіння світлової

хвилі a , поляризації падаючого пучка променів і від співвідношення показників заломлення другого суцільного середовища n_2 і першого суцільного середовища n_1 .

Кількісною характеристикою оптичного явища відбивання електромагнітних хвиль є енергетичний коефіцієнт відбивання R . Коефіцієнт відбивання R при нормальному падінні або відбивання R напівнескінченного ізотропного середовища (напівпровідника, твердого тіла) визначається наступним співвідношенням [1]:

$$R = \frac{(n - n_0)^2 + c^2}{(n + n_0)^2 + c^2} \quad (1)$$

Дане співвідношення випливає із формули Френеля як окремих випадок відбивання світлових хвиль від границі розділу немагнітних середовищ.

Дифузне відбивання світлових хвиль – це розсіювання нерівною поверхнею другого середовища по всім можливим напрямкам. Просторовий розподіл відбитого потоку випромінювання і його інтенсивність різні у різних конкретних випадках і визначаються співвідношенням між довжиною світлової хвилі I і розмірами нерівностей по поверхні, умовами освітлення, властивостями відбиваючого середовища. Просторовий розподіл дифузно відбитого світла наближено описується законом Ламберта. Дифузне відбивання світла спостерігається також від середовищ внутрішня структура яких неоднорідна, що приводить до розсіювання світла в об'ємі середовища і поверненню частини його в перше середовище. І поглинання і розсіювання світла в другому середовищі можуть сильно залежати від довжини світлової хвилі I . Слід відмітити, що метод відбивання світла достатньо давно і традиційно застосовується для вимірювання оптичних констант і дослідження оптичних властивостей функціональних матеріалів електронної техніки. Експериментально визначається коефіцієнт відбивання R світлової хвилі по даним вимірювання інтенсивності падаючого світла I_0 і інтенсивності відбитого світла I_R :

$$R = I_R / I_0 \quad (2).$$

Збільшення відбиваючої здатності монокристалів *n-Si(100)* при лазерному опроміненні в діапазоні енергій 66 – 108 мДж/см² та монокристалічного *CdTe(111)* в інтервалі енергій 66 – 164 мДж/см² можна пояснити наступним чином: при обробці досліджуваних кристалів відбувається модифікація тонких приповерхневих шарів і в результаті в сумарний ефект відбивання вносить внесок тонкий приповерхневий шар і об'єм матеріалу. Іншим чином можна сказати, що це результат інтерференції відбитих світлових (електромагнітних) хвиль від границь повітря - тонкий приповерхневий шар та тонкий приповерхневий шар – об'єм кристалу. Відбиваюча здатність кристалів визначається показником заломлення n та коефіцієнтом екстинкції χ . Відмінності оптичних характеристик приповерхневого шару та об'єму (комплексний показник заломлення приповерхневого шару $\mathcal{N}_s = n_s + i c_s$ відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу $\mathcal{N}_v = n_v + i c_v$) і приводять до інтегральних ефектів зображених на рис. 1 та рис. 2.

Експериментально показано, що інтенсивність високоенергетичного піка в монокристалічному *n-Si(100)* $E_1 = \Lambda_1^c - \Lambda_3^v$ (рис. 1, крива 1), який розміщений при енергії 3,38 еВ, після лазерного опромінення зростає. Як видно з рис. 2. відбиваюча

здатність монокристалів *CdTe* при даній лазерній обробці збільшується. Енергії високоенергетичних переходів E_1 та $E_1 + \Delta_1$ дорівнюють 3,32 еВ і 3,82 еВ відповідно. Згідно [4] енергії даних високоенергетичних переходів дорівнюють 3,32 еВ та 3,888 еВ відповідно.

Отримані до теперішнього часу результати досліджень можливостей лазерної обробки тонких приповерхневих шарів металів, напівпровідників та діелектриків свідчать про перспективність застосування лазерної обробки і вказують на необхідність дальніших досліджень для виявлення і вивчення закономірностей і особливостей дії лазерного випромінювання з різними характеристиками на функціональні матеріали електронної техніки. Вивчення механізмів лазерного опромінення є важливим для дальнішого прогресу лазерної техніки. Існують механізми термічної і нетермічної природи (ударний, фотохімічний та плазмовий механізми лазерної обробки). Термічний механізм лазерної обробки в більшості випадків є основним механізмом дії лазерного випромінювання. Зроблено багато розрахунків профілю температури в зоні дії променя лазера (оптично-квантового генератора (ОКГ)) і його часових залежностей для різних напівпровідникових матеріалів з різними фізичними параметрами при різних режимах роботи ОКГ. Труднощі, які виникають при теоретичних розрахунках, а саме врахування зміни констант теплопровідності досліджуваного матеріалу в часі, нетермічних механізмів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду і т.д. говорять про те, що доцільно проводити дальніші дослідження дії лазера на тонкі приповерхневі шари матеріалів.

До механізмів нетермічної природи відносять наступні:

1. Іонізаційний механізм - іонізація та зміна зарядового стану дефектів напівпровідникової підкладки під дією імпульсу ОКГ приводить до відпаду радіаційних дефектів та їх комплексів.

2. Механізм безвипромінювальної рекомбінації – вплив Оже-процесів, в тому числі поверхневої Оже-рекомбінації.

3. Механізм випромінювальної рекомбінації – перебудова ділянок напівпровідникових структур, які не підлягають безпосередньо дії випромінювання лазера, але розміщених на віддалях, які знаходяться в зоні розповсюдження рекомбінаційного випромінювання.

4. Механізм ударної хвилі – виникає в структурі під дією потужних світлових імпульсів, при цьому знакозміни поля механічних напружень приводять до виникнення вакансій, які володіють високою рухливістю, що сприяє дифузії домішкових (міжвузлових) атомів в сторону деформацій (ефект переміщення міжвузлових і домішкових атомів отримав назву гетерування); методи лазерного гетерування дозволять уникати додаткових дефектів кристала і створювати необхідну конфігурацію деформаційного поля (локальні ділянки). Структурне гетерування, тобто поглинання, обумовлено наявністю ділянок *n-Si(100)*, що мають дефектну

структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки. В кремнії роль гетера виконують шари SiO_x , SiO_2 , Si_3N_4 , $SiO_{2-x}P$, SiC та інші.

Одним з можливих механізмів переносу атомів у глибину кристалу напівпровідника при імпульсному лазерному випромінюванні (ЛВ) може бути багаторазове індивідуальне зіткнення атомів на фронті ударної хвилі (УХ). Критерієм формування УХ при дії на тверде тіло лазерного імпульсу є умова одномірного характеру хвиль стискання [5-8]. Тобто, процес повинен проходити в межах півсфери, радіус якої рівний радіусу пучка випромінювання, оскільки, якщо хвиля напруженості не стала УХ в області одномірного руху, відбувається швидке затухання її амплітуди за законом для точкового джерела. 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 УХ можна записати у вигляді [5]:

$$\frac{hl^2(1-R)Ea}{c_l^4 t^2 r} > \frac{8}{x^2 (k_s + 1)^2 (g - 1)} \equiv K \quad (3)$$

де h - ефективне значення коефіцієнта спотворення фронту лазерного імпульсу, x - коефіцієнт пропорційності між прискоренням поверхневого шару та зміною швидкості звуку в парах, що утворюються при дії на поверхню твердого тіла лазерного імпульсу, k_s - показник ізоентропи твердого тіла, g - показник адиабати парів матеріалу.

Права частина нерівності (3), позначена через K , є величиною, що досить слабко залежить від умов опромінення. Числове значення K порядку одиниці і може бути уточнене експериментально.

Розрахуємо глибину утворення УХ при дії на

поверхню напівнескінченного твердого тіла лазерного імпульсу з кінцевим значенням крутості переднього фронту за формулою [5, 6]:

$$Y = \frac{c_l^2 \cdot t}{z \cdot (k + 1) \sqrt{\bar{c}(g - 1)(1 - R)E \cdot m_I}} \quad (4)$$

де, c_l - швидкість поздовжньої хвилі, t - тривалість імпульсу, ρ - густина, ζ - параметр величини прискорення поверхневого шару $a = d\zeta/dt$, при цьому $\zeta \leq 1$. k - показник ізоентропи, \bar{c} - ефективне значення коефіцієнта χ перекручування фронту імпульсу, γ - показник адиабати, R - коефіцієнт відбивання, E - густина енергії лазерного імпульсу, α_l - коефіцієнт поглинання твердого тіла.

На рис. 3 показано дані розрахунку глибини утворення УХ для Si (крива 1) та $CdTe$ (крива 2) при опроміненні одиночним імпульсом Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

Також одним із важливих параметрів, що визначає режими взаємодії лазерного випромінювання з речовиною, є густина потоку лазерного випромінювання, що поглинається при взаємодії [8-10]. При впливі лазерного випромінювання на матеріал оптична довжина поглинання $1/a$ мала у порівнянні з довжиною теплової дифузії, тобто $a\sqrt{2ct_I} \gg 1$, де c - коефіцієнт температуропровідності, t_I - тривалість лазерного імпульсу. У цьому випадку енергія, поглинута за час дії лазерного випромінювання і та що йде на нагрівання шару товщиною $\sqrt{2ct_I}$, дорівнює $(1-R)qt_I$, де q - густина потоку енергії падаючого лазерного випромінювання, R - коефіцієнт відбивання. Тоді зміну температури даного шару можна оцінити із виразу:

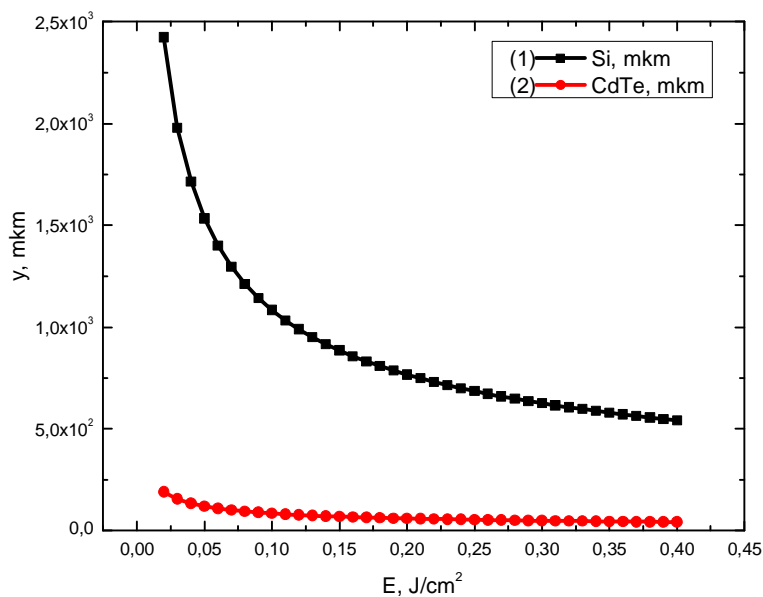


Рис. 3. Залежність глибини утворення УХ від енергії лазерного імпульсу для Si (крива 1) та $CdTe$ (крива 2).

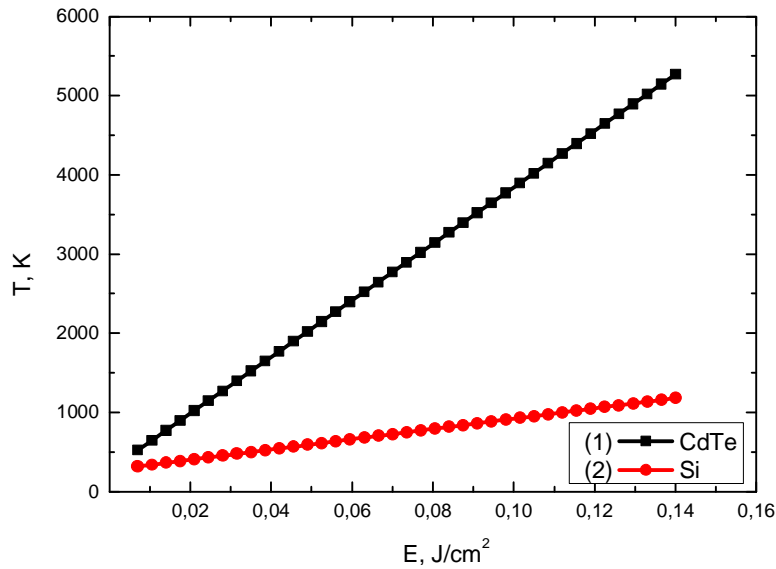


Рис. 4. Залежність температури поверхні Si (крива 2) та CdTe (крива 1) при опроміненні одиночним імпульсом Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

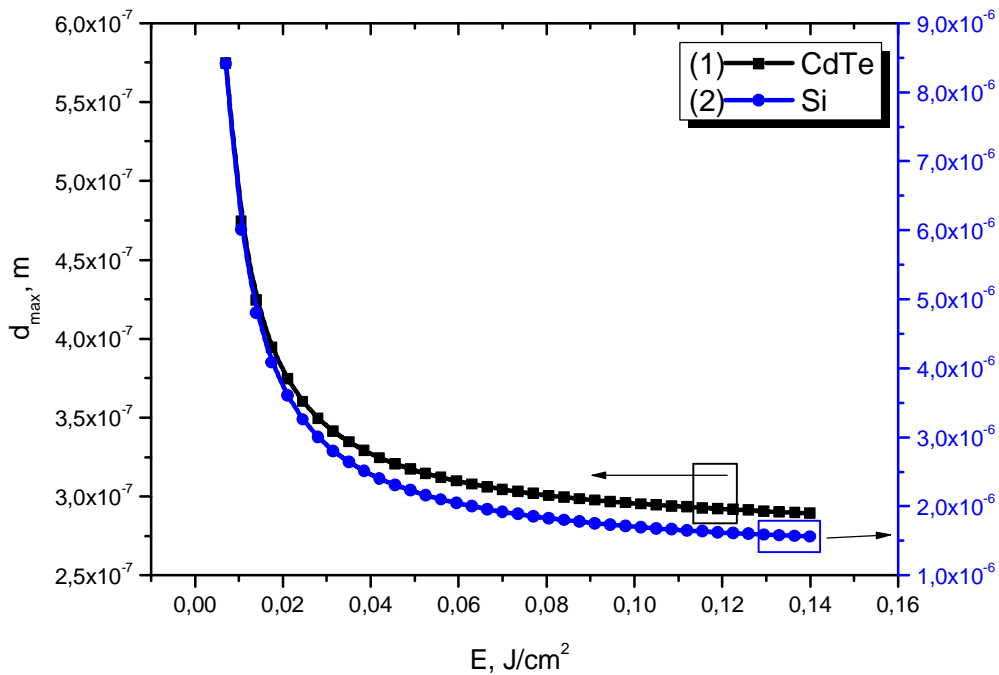


Рис. 5. Залежність глибини плавлення Si (крива 2) та CdTe (крива 1) при опроміненні одиночним імпульсом Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)q}{cr} \sqrt{\frac{t_I}{2c}}, \quad (5)$$

де c - теплоємність речовини, r - його густина. Швидкості нагрівання речовини за рахунок поглинання лазерного випромінювання і його охолодження за рахунок відводу тепла вглиб матеріалу - $\Delta T/t_I$ можна вважати приблизно рівними.

Різні густини енергії можуть приводити до різних значень температури зони опромінення та товщини

розплавленого шару d_{nl} . Оцінимо ці величини. Температура поверхні зразків при опроміненні їх світловим променем лазера з гаусовим профілем інтенсивності визначається виразом:

$$T_i \hat{a}(t) = \frac{2E_I(1-R)t}{pcrt_I\sqrt{pc}} \int_0^t \frac{p(t')}{\sqrt{t-t'} [r^2 - 4c(t-t')]} dt', \quad (6)$$

де E_I - енергія в імпульсі, r - радіус променя, $p(t')$ - розподіл імпульсу в часі.

Максимальну глибину плавлення d_{max} можна

визначити наступним чином. Так, як $d_{\max} \sim \sqrt{ct\hat{\alpha}\hat{\epsilon}i}$, де $t\hat{\alpha}\hat{\epsilon}i$ - момент досягнення температури випаровування $T_{\text{вип}}$, яку визначаємо з виразу:

$$T\hat{\alpha}\hat{\epsilon}i \cong \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{ct\hat{\alpha}\hat{\epsilon}i}{p}}, \quad (7)$$

де k - коефіцієнт теплопровідності.

Отже, із вище наведених виразів і впливає формула для оцінки максимальної глибини плавлення [11-12]:

$$d_{\max} \approx \frac{\sqrt{p}kT\hat{\alpha}\hat{\epsilon}i}{2q}. \quad (8)$$

На рис. 4, 5 наведені дані розрахунку температури поверхні та оцінка глибини плавлення для *Si* та *CdTe* при опроміненні одиночним імпульсом

Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

Слід відмітити, що глибина проникнення світла в зразок дорівнює α^{-1} , а для напівпровідників в типових випадках α вище краю поглинання має порядок $10^4 \div 10^6 \text{ см}^{-1}$. При таких великих коефіцієнтах поглинання світло буде зондувати тільки дуже тонкий шар поблизу поверхні зразка (біля 1 мкм або менше).

Таким чином, проведені дослідження показали, що під час лазерного опромінення відбувається лазерно-стимульовані структурні зміни приповерхневого шару монокристалічного *Si* та *CdTe*, утворюється нова фаза в приповерхневому шарі з комплексним показником заломлення, який відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу, що приводить до збільшення відбиваючої здатності досліджуваних кристалів при даній лазерній обробці.

- [1] Ju.P. Kardona, *Osnovy fiziki poluprovodnikov* (Fizmatlit., Moskva, 2002).
- [2] D.V. Korbutjak, S.V. Mel'nichuk, Є.V. Korbut, M.M. Borisjuk, *Telurid kadmiju: domishkovo-defektni stani ta detekturni vlastivosti* («Ivan Fedorov», ;Kiïv, 2000).
- [3] V.I. Hivrich. *Efekti kompensacii ta pronikajuchoi radiacii v monokristalah CdTe: monog.* (Institut jadernih doslidzhen', Kiïv, 2010).
- [4] V.I. Gavrilenko, A.M. Grehov, D.V. Korbutjak, V.G. Litovchenko, *Opticheskie svojstva poluprovodnikov. Spravochnik* (Naukova dumka, Kiïv, 1987).
- [5] V.A. Janushkevich, *Fizika i himija obrabotki materialov* 5, 9 (1957).
- [6] L.I. Ivanov, L.I. Litvinova, V.A. Janushkevich, *Kvantovaja jelektronika*, 4(1), 204 (1977).
- [7] L.I. Ivanov, Ju.N. Nikiforov, V.A. Janushkevich, *ZhJeTF* 67(1), 147 (1974).
- [8] A.F. Banishev, V.S. Golubev, A.Ju. Kremnev, *Zhurnal tehnichejskoj fiziki* 71(8), 33 (2001).
- [9] M.N. Libenson, *Fizika i himija obrabotki materialov* 2, 3 (1968).
- [10] G.R. Levinson, V.I. Smilga, *Kvantovaja jelektronika* 3(8), 1637 (1967).
- [11] V.G. Kirichenko, A.I. Kirdin, T.A. Kovalenko, A.V. Ostapov, *Visnik harkivs'kogo universitetu*, 777, 41 (2007).
- [12] Ju.A. Bykovskij, V.N. Nevolin, V.Ju. Fominskij, Ionnaja i lazernaja implantacija metallicheskih materialov (Atomizdat, Moskva, 1991).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, V.A. Gnatyuk

Laser-Stimulated Increase Reflectivity of Semiconductors

V. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, e-mail: rastneg@isp.kiev.ua

In this paper presents the results of optical reflection spectra of single crystals of n-Si (100) and CdTe (111) in the range 0.2 - 1.7 microns before and after laser irradiation in the range of energies 66 - 164 mJ/cm². Is experimentally shown to increase reflectivity of the studied crystals at a given laser irradiation. This cumulative effect is explained by differences in the optical characteristics of the surface layer and volume of the material (complex refractive index of the surface layer $\mathcal{N}_s = n_s + ic_s$ is different from the complex refractive index of volume of the material $\mathcal{N}_v = n_v + ic_v$). Examined the mechanisms of laser irradiation. Calculated depending on the depth of the formation of a shock wave, surface temperature, depth of melting Si and CdTe during laser irradiation.

Keywords: Si, CdTe, laser irradiation, reflectance spectrum, shock wave, the surface temperature, depth of melting.