

П.О. Генцарь, С.М. Левицький

## Вплив лазерного опромінення на оптичні властивості напівпровідникових матеріалів

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна,  
levytskyi@ua.fm, rastneg@isp.kiev.ua*

В даній роботі поміряно спектри пропускання та відбивання монокристалів n-Si(100); n-GaAs(100); твердих розчинів  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) в діапазоні  $(0,2 - 1,7) \cdot 10^{-6}$  м до та після лазерного опромінення на довжині світлової хвилі  $\lambda = 532$  нм. Встановлено, що основним механізмом впливу імпульсного лазерного опромінення на оптичні властивості тонких приповерхневих шарів досліджених кристалів є структурне гетерування, тобто поглинання, обумовлене наявністю ділянок напівпровідників що мають дефектну структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки.

**Ключові слова:** пропускання, відбивання, поглинання, лазерне опромінення, n-Si(100), n-GaAs(100),  $Ge_{1-x}Si_x$ .

*Стаття постуила до редакції 29.08.2019; прийнята до друку 15.12.2019.*

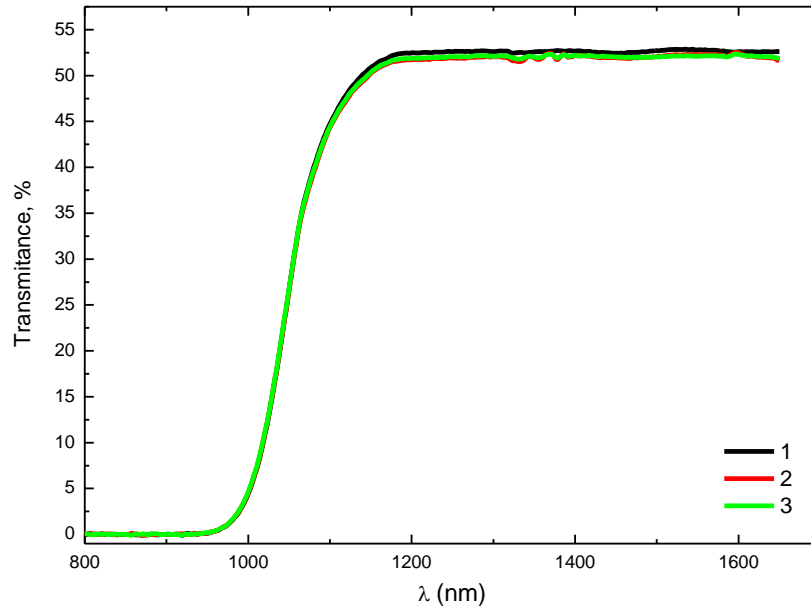
### Вступ

У зв'язку з інтенсивним розвитком напівпровідникового матеріалознавства, зокрема нанофізики та наноелектроніки дослідження електронних явищ, які проявляються в оптичних спектрах приповерхневих шарів та об'єму функціональних матеріалів електронної техніки, є актуальним. Як відомо, існує багато способів поверхневої обробки функціональних матеріалів електронної техніки – іонне бомбардування, лазерне опромінення або нанесення на поверхню плівок. Це приводить до зміни, зокрема, електричних і оптичних властивостей матеріалу, що є важливим для виробництва електронних пристроїв сучасного покоління. В останній час дуже успішно використовують для обробки поверхні (приповерхневих шарів) лазерне опромінення. Напівпровідники Si, GaAs, тверді розчини  $Ge_{1-x}Si_x$  є базовими матеріалами мікро та наноелектроніки, а саме на їх основі виготовляють ряд перетворювачів та детекторів різного роду випромінювання.

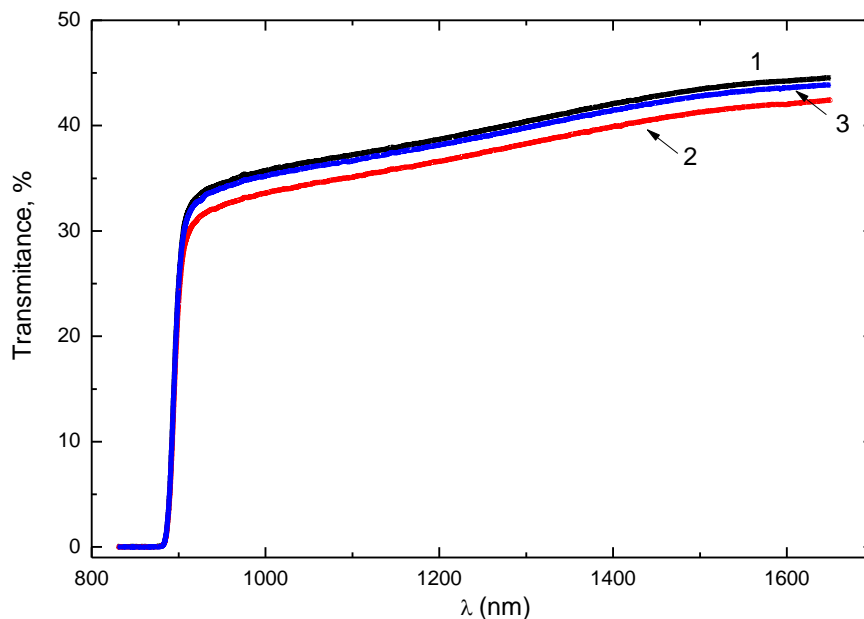
На сьогоднішній день, основна проблема у технології виготовлення напівпровідникових сенсорних структур є обробка поверхні кристалу та

формування електричних контактів, а також створення контактів метал-напівпровідник із заданими властивостями. Обробка поверхні відіграє одну з головних ролей у виробництві детекторів, оскільки поверхневі властивості кристалів впливають на багато аспектів ефективності структури та її експлуатації, наприклад, максимум прикладеної напруги, найчастіше, обмежується поверхневою провідністю. Опроміненням кристалів наносекундними імпульсами лазерного випромінювання можна змінити структуру і морфологію поверхневої області. З метою контролю стану поверхні, вимірювалися оптичні спектри (пропускання та відбивання) до і після лазерного опромінення. Спектроскопія є одним з ефективних методів, які дуже чутливі до змін стану поверхні, дефектів системи і енергетичної зонної структури напівпровідників.

В даній роботі з метою з'ясування механізмів впливу імпульсного лазерного опромінення на тонкі приповерхневі шари напівпровідників поміряно спектри пропускання та відбивання монокристалів n-Si(100) із питомим опором  $\rho = 5$  Ом·см; n-GaAs із питомим опором  $\rho = 10$  Ом·см; твердих розчинів  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x=0,85$ ) в діапазоні  $(0,2 - 1,7) \cdot 10^{-6}$  м до та після



**Рис. 1.** Спектри пропускання монокристалів n-Si(100): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-3 відповідно.



**Рис. 2.** Спектри пропускання монокристалів n-GaAs(100): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-3 відповідно.

лазерного опромінення в інтервалі енергій 66 – 108 мДж/см<sup>2</sup> для n-Si(100) та n-GaAs, в інтервалі енергій 46,6 – 163,5 мДж/см<sup>2</sup> для твердих розчинів Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0,85).

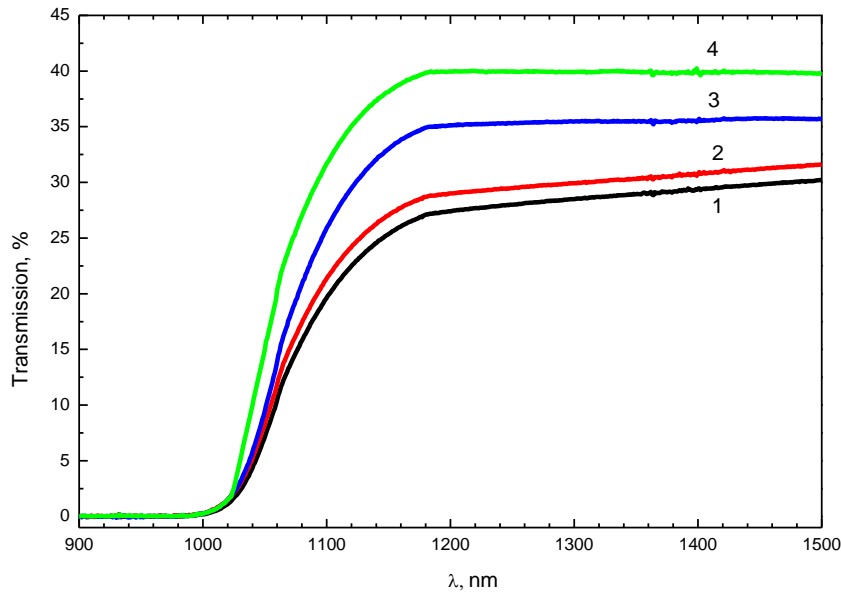
Вивчення механізмів лазерного опромінення є важливим для дальнішого прогресу лазерної техніки. Існують механізми термічної і нетермічної природи (ударний, фотохімічний та плазмовий механізми лазерної обробки). Термічний механізм лазерної обробки в більшості випадків є основним механізмом дії лазерного випромінювання. До механізмів нетермічної природи дії імпульсного лазерного випромінювання на напівпровідникові матеріали відносять наступні: іонізаційний механізм; механізм

безвипромінювальної рекомбінації; механізм випромінювальної рекомбінації; механізм ударної хвилі (структурне гетерування).

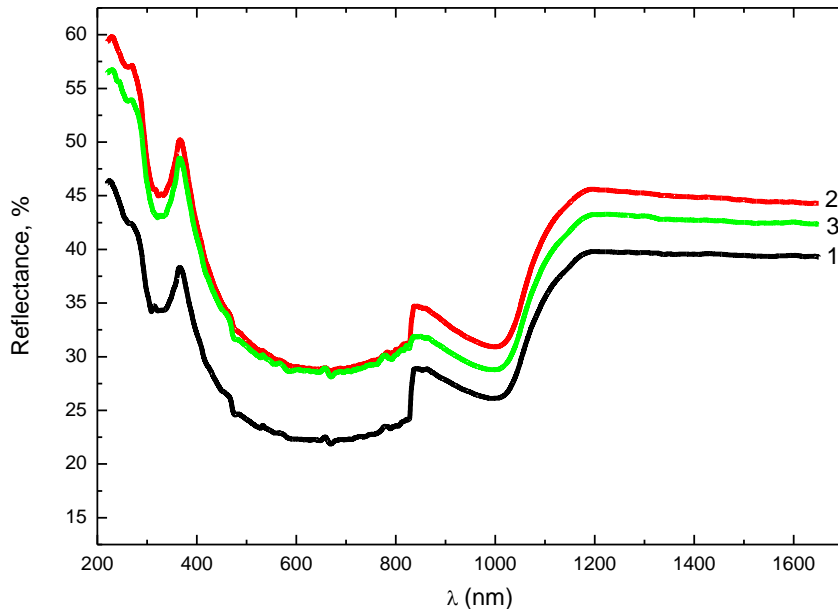
Методи лазерного гетерування дозволяють уникати додаткових дефектів кристала і створювати необхідну конфігурацію деформаційного поля (локальні ділянки) [1-3].

## I. Експериментальні результати та їх обговорення

Досліджувані зразки піддавались механічній обробці (різка, шліфування, полірування) із



**Рис. 3.** Спектри пропускання твердих розчинів  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 46,6 мДж/см<sup>2</sup>; 102,3 мДж/см<sup>2</sup>; 163,5 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-4 відповідно.



**Рис. 4.** Спектри відбивання монокристалів n-Si(100): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-3 відповідно.

подальшою хімічною обробкою. На наступному етапі зразки піддавались лазерній обробці, а саме поверхня кристалів була рівномірно опромінена при кімнатній температурі ( $T = 300$  К), імпульсами випромінювання неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) наносекундної тривалості ( $\tau = 7-8$  нс) із різними густинами енергій.

На рис. 1-3 показано оптичні спектри пропускання  $T = f(\lambda)$  монокристалів n-Si(100) із питомим опором 5 Ом·см, монокристалів n-GaAs(100) із питомим опором  $\rho = 10$  Ом·см (вихідні зразки – криві 1 та зразки опромінені густинами енергій 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> – криві 2, 3 відповідно) та твердих розчинів  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) (вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 46,66 мДж/см<sup>2</sup>; 102,3 мДж/см<sup>2</sup>; 163,5 мДж/см<sup>2</sup> – криві 2-4 відповідно). Як видно із

рисунків для монокристалів n-Si (100) та n-GaAs (100) пропускання не суттєво зменшується, після лазерної обробки. В той же час пропускання твердого розчину  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) збільшується із збільшенням густини енергії лазерного опромінення (рис. 3). В роботах [4-6] було відмічено, що спектри оптичного відбивання (рис. 4, 5) монокристалів n-Si(100) та n-GaAs(100) показали, що при даній лазерній обробці відбувається лазерно-стимульоване збільшення відбиваючої здатності вказаних напівпровідникових матеріалів (інтегральний ефект пояснено відмінностями оптичних характеристик приповерхневого шару та об'єму матеріалу, тобто комплексний показник заломлення приповерхневого шару  $\tilde{n}_s = n_s + i\chi_s$  відрізняється від комплексного показника заломлення об'ємного матеріалу

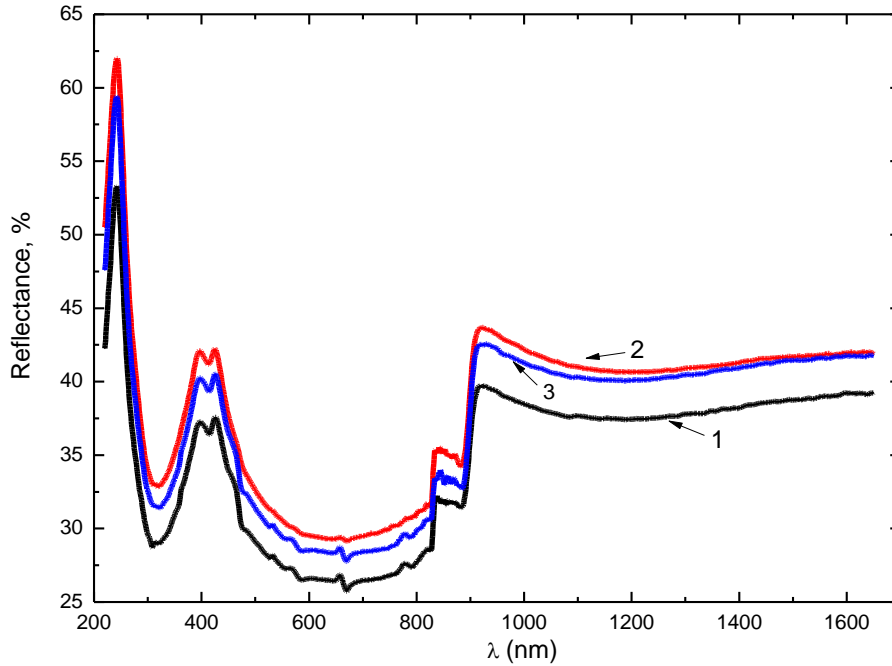


Рис. 5. Спектри відбивання монокристалів n-GaAs(100): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-3 відповідно.

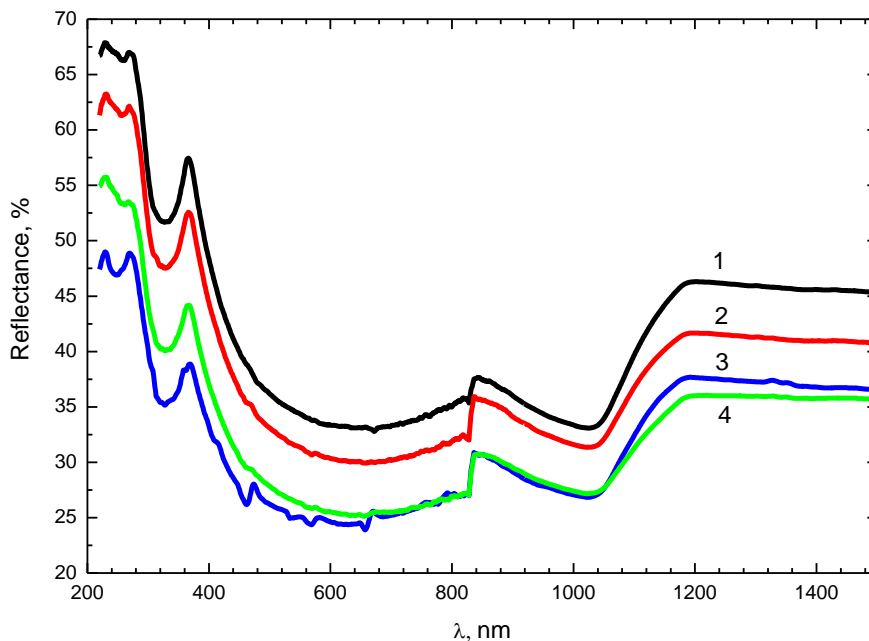


Рис. 6. Спектри відбивання твердих розчинів Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x=0,85): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 46,6 мДж/см<sup>2</sup>; 102,3 мДж/см<sup>2</sup>; 163,5 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-4 відповідно.

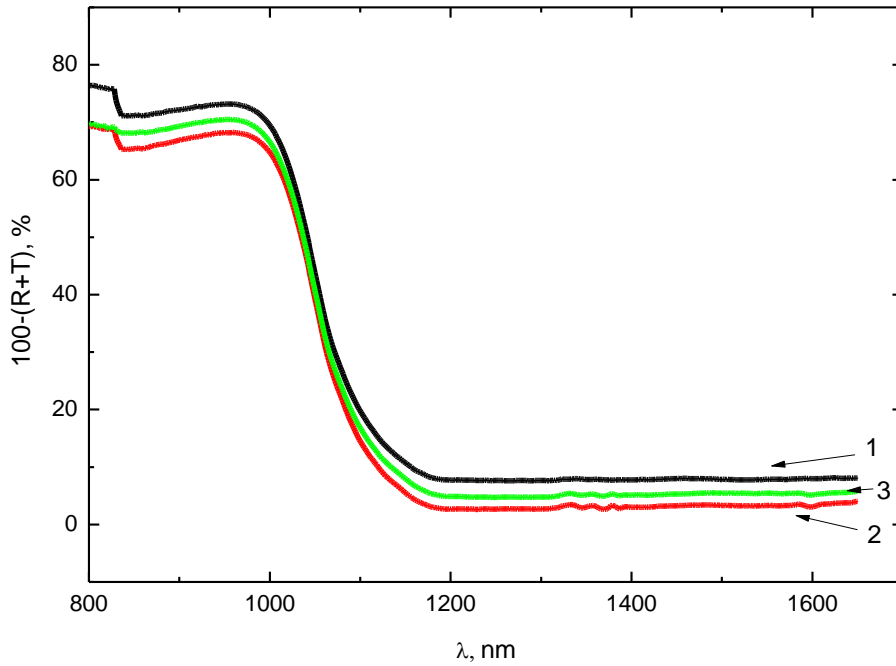
$$\tilde{n}_v = n_v + i\chi_v.$$

В роботах [5, 7] показано, що в області фундаментального оптичного переходу  $E_0$  твердого розчину  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) відбиваюча здатність зменшується, а пропускання збільшується із збільшенням лазерного опромінення, тобто показано, що під час опромінення відбуваються структурні зміни поверхні (приповерхневого шару) твердого розчину  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x = 0,85$ ) при цьому показник заломлення приповерхневого шару стає меншим, ніж

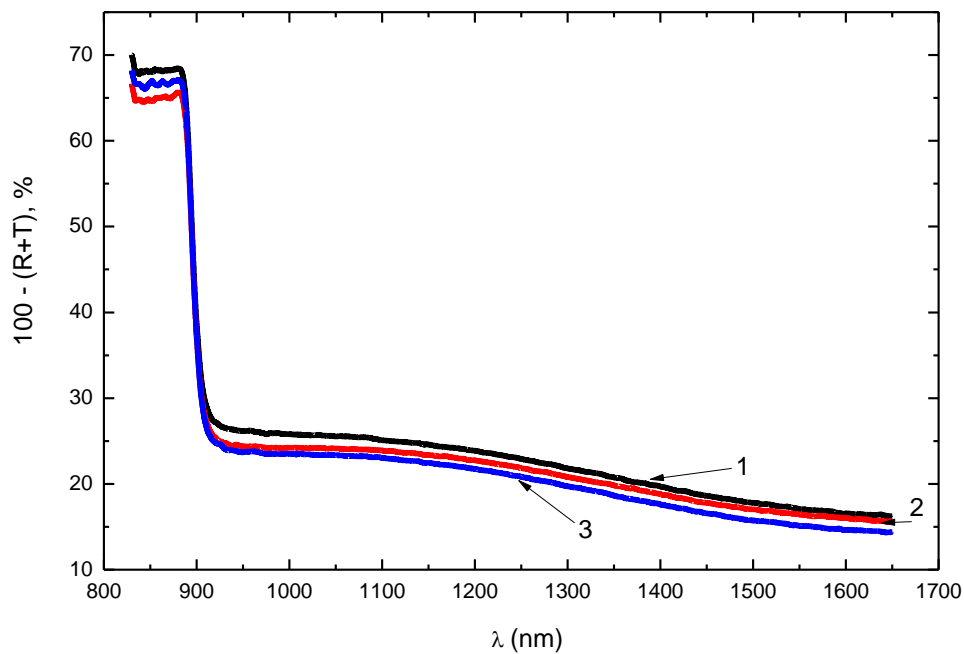
показник заломлення твердого розчину (рис. 3, 6).

Оскільки коефіцієнт відбивання  $R = f(\lambda)$  пов'язаний із коефіцієнтом пропускання  $T = f(\lambda)$  і коефіцієнтом поглинання  $D = f(\lambda)$  співвідношенням  $R+T+D=1$  (при цьому розсіювання світлової хвилі в досліджуваному зразку не враховується), то в даній роботі також побудовано спектри поглинання  $D=1-(R+T)$  від довжини світлової (електромагнітної) хвилі  $\lambda$ .

Побудовані оптичні спектри поглинання  $D = [1-(R+T)] = f(\lambda)$  вказаних матеріалів повністю



**Рис. 7.** Спектри поглинання монокристалів n-Si(100): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-3 відповідно.

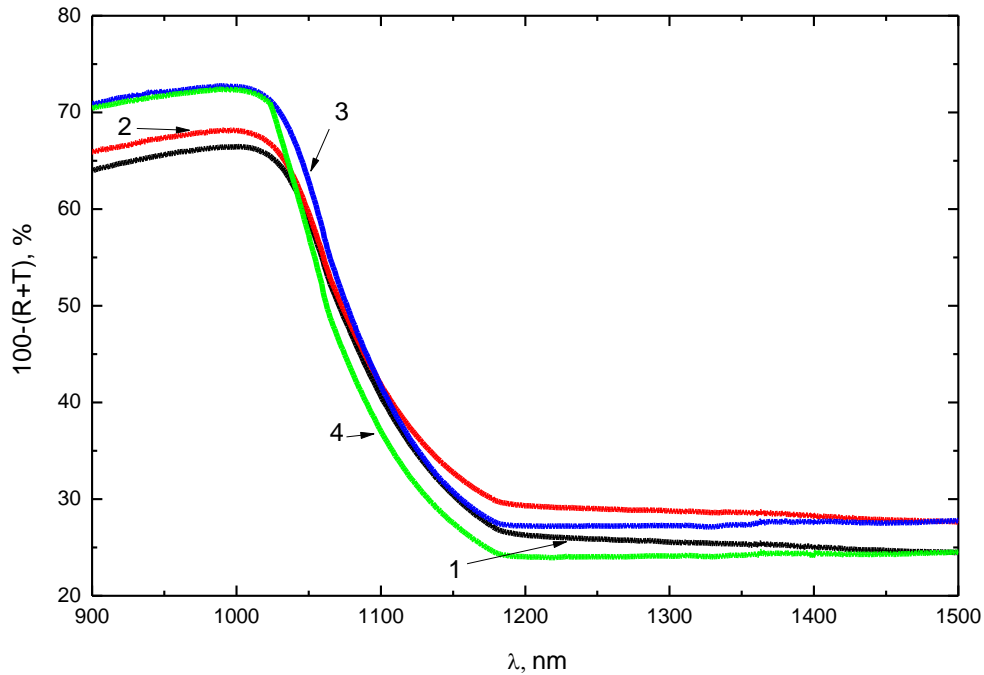


**Рис. 8.** Спектри поглинання монокристалів n-GaAs(100): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см<sup>2</sup>; 108 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-3 відповідно.

корелюють із оптичними спектрами пропускання  $T = f(\lambda)$  та відбивання  $R = f(\lambda)$ . Із спектрів поглинання (рис. 7-9) досліджуваних матеріалів видно, що у низькоенергетичній області спектрів, тобто при енергіях світлової (електромагнітної) хвилі  $E$ , які значно менші від енергії фундаментального оптичного переходу  $E_0$ , вказаних матеріалів, поглинання мінімальне. При енергіях  $E$ , які співмірні із енергією фундаментального оптичного переходу  $E_0$ , тобто  $E \leq E_0$ , поглинання зростає і досягає

максимального значення.

Виходячи з принципу невизначеності Гейзенберга для енергії  $E$  і часу  $t$  ( $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ) релаксаційні ефекти в поглинанні світла кристалом описують параметром уширення  $\Delta E = \hbar / \tau$  (уширення електронного переходу  $E_0$  пов'язане з часом життя вільних носіїв заряду через взаємодію їх з коливаннями ґратки, домішками, дефектами в тому числі і поверхневого характеру), де  $\tau$  – час енергетичної релаксації фотогенерованих носіїв



**Рис. 9.** Спектри поглинання твердих розчинів  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0,85$ ): вихідний зразок – крива 1 та зразки опромінені енергіями 46,6 мДж/см<sup>2</sup>; 102,3 мДж/см<sup>2</sup>; 163,5 мДж/см<sup>2</sup> криві 2-4 відповідно.

заряду.

Згідно експериментальних даних, по оптичних спектрах пропускання та відбивання (рис. 1 - 6) для монокристалів n-Si (100) із питомим опором 5 Ом·см; монокристалів n-GaAs (100) із питомим опором 10 Ом·см; твердих розчинів  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0,85$ ) енергетичне уширення оптичних спектрів даних матеріалів дорівнює 0,152 еВ; 0,074 еВ; 0,189 еВ відповідно.

Час енергетичної релаксації фотогенерованих пар  $\tau$  для монокристалів n-Si(100); n-GaAs(100) та твердих розчинів  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0,85$ ) дорівнює  $4,330 \cdot 10^{-15}$  с;  $8,895 \cdot 10^{-15}$  с та  $3,483 \cdot 10^{-15}$  с відповідно.

Енергетичне уширення оптичних спектрів (спектрів пропускання, відбивання) для монокристалів n-GaAs(100) дорівнює 0,074 еВ. Дане чисельне значення є значно меншим, ніж для монокристалів n-Si(100), яке дорівнює 0,152 еВ, і для твердих розчинів  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0,85$ ), яке дорівнює 0,189 еВ. Це пов'язано із тією обставиною, що напівпровідник GaAs є прямозонним напівпровідником, а напівпровідникові матеріали Si,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0,85$ ) ( $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0,85$ )) – набуває кремнієвої структури, про що свідчать оптичні спектри відбивання (рис. 6) даного матеріалу) – непрямозонні. В непрямозонних напівпровідниках в електронному оптичному переході  $E_0$  беруть участь як фотони так і квазічастинки фонони. Слід відмітити, що крім того у твердих розчинах

виникають додаткові механізми розсіювання світлових (електромагнітних) хвиль.

Згідно літературних даних [8-10] оксидні покриття поверхонь досліджених матеріалів – це аморфні плівки, товщина яких коливається в границях 0,5 - 0,7 нм. Слід відмітити, що на інтерфейсі напівпровідник-окисел існує перехідний шар окислу.

## Висновки

Експериментальні дослідження показали, що основним механізмом впливу імпульсного лазерного опромінення на оптичні властивості тонких приповерхневих шарів досліджених кристалів є структурне гетерування, тобто поглинання, обумовлене наявністю ділянок напівпровідників що мають дефектну структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки. В кремнії роль гетера виконують поверхневі шари  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_{2-x}\text{P}$ ,  $\text{SiC}$  та інші, в германію –  $\text{GeO}_2$  або  $\text{GeO}$ , в арсеніді галію –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  та інші.

**Генцарь П.О.** – старший науковий співробітник;  
**Левицький С.М.** - старший науковий співробітник

- [1] В.А. Зуев, В.Г. Литовченко, В.Г. Попов, Квантовая электроника 23, 33 (1982).  
[2] В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Г.Г. Червяков, Е.Б. Яковлев, Взаимодействие лазерного излучения с веществом (Физматлит, Москва, 2008).

- [3] У. Дьюли, Лазерная технология и анализ материалов (Мир, Москва, 1986).
- [4] П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицкий, В.А. Гнатюк, ФХТТ 15(4), 856 (2014).
- [5] П.О. Генцарь, С.М. Левицкий, Хімія, фізика та технологія поверхні 7(2), 186 (2016).
- [6] П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицкий, УФЖ 62(11), 947 (2017).
- [7] П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицкий, І.Б. Янчук, С.Р. Лаворик, ФХТТ 15(2), 303 (2014).
- [8] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн, Поверхности и границы раздела полупроводников (Мир, Москва, 1990).
- [9] Проблемы физики поверхности полупроводников (Наукова думка, Київ, 1981).
- [10] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, Физика легированной металлами поверхности полупроводников (Наукова думка, Київ, 1988).

P.O. Gentsar, S.M. Levytskyi

## **Influence of Laser Radiation on Optical Properties of Semiconductor Materials**

*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
e-mail: rastneg@isp.kiev.ua*

In this paper, the transmission and reflection spectra of n-Si(100) single crystals are measured; n-GaAs(100); solid solutions of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.85$ ) in the range  $(0.2 - 1.7) \cdot 10^{-6}$  m before and after laser irradiation at the wavelength  $\lambda = 532$  nm. It is established that the main mechanism of influence of pulsed laser irradiation on the optical properties of thin surface layers of the investigated crystals is structural gettering, that is, the absorption due to the presence of sections of semiconductors that have a defective structure and have the ability to actively absorb defects and points.

**Key words:** transmission, reflection, absorption, laser irradiation, n-Si(100), n-GaAs(100),  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ .