

Импульсная лазерная абляция бинарных полупроводников: механизмы испарения и генерация кластеров

А.В.Булгаков, А.Б.Евтушенко, Ю.Г.Шухов, И.Озеров, В.Марин

Проведено сравнительное исследование формирования малых кластеров при импульсной абляции в вакууме двух бинарных полупроводников, оксида цинка и фосфида индия, лазерными импульсами УФ, видимого и ИК диапазонов. Найдены условия облучения, при которых в продуктах абляции образуются нейтральные и заряженные кластеры Zn_nO_m и In_nP_m различной стехиометрии. Методом времяпролетной масс-спектрометрии анализировались размер и состав кластеров, динамика их разлета и реакционная способность. Особое внимание уделено изучению механизмов абляции ZnO и InP в зависимости от интенсивности излучения с привлечением различных моделей абляции. Установлено, что ZnO испаряется конгруэнтно в широком диапазоне условий облучения, а при абляции InP поверхность мишени обогащается индием. Показано, что столь разный характер абляции полупроводников определяет состав формирующихся наноструктур: кластеры оксида цинка являются преимущественно стехиометрическими, тогда как частицы In_nP_m существенно обогащены индием.

Ключевые слова: лазерная абляция, кластеры, бинарные полупроводники, оксид цинка, фосфид индия, конгруэнтное испарение, нетепловая эмиссия частиц, масс-спектрометрия.

1. Введение

Нанокластеры и наноструктурные материалы на основе бинарных полупроводников, таких как ZnO, InP, CdTe, SiO и др., привлекают к себе все большее внимание в связи с существующими и потенциальными применениями в самых разнообразных областях науки и технологии [1–4]. Далеко не полный перечень областей их приложений включает катализ, нанoeлектронику, устройства оптоэлектроники и сенсоры, солнечную энергетику, медицину. Благодаря развитой поверхности (в частице размером 1 нм практически все атомы являются поверхностными) и проявлению эффекта квантового конфайнмента [5] наноразмерные полупроводники имеют уникальные оптические, электронные, каталитические и другие свойства, привлекающие для приложений. Так, солнечные батареи на основе наноразмерного теллурида кадмия демонстрируют рекордную эффективность преобразования солнечной энергии [6] и рассматриваются в настоящее время как более перспективные для массового применения по сравнению с традиционными кремниевыми батареями [7]. Нанокристаллы фосфида индия имеют высокую эффективность фотолюминесценции в широком диапазоне спектра [8]. Наноструктурированный оксид цинка является одним из наиболее перспективных материалов для создания полевых эмиттеров [9], оптоэлектронных устройств УФ диапазона [3, 10], нанолазеров [11, 12].

Для получения нанокластеров и наноструктурных материалов применяются различные методы – газодинамические, химические, плазменные, лучевые [13–15]. Один

из наиболее перспективных методов синтеза кластеров – импульсная лазерная абляция (ИЛА). Основным ее достоинством является возможность исключить наличие посторонних примесей в синтезируемых наноструктурах, что особенно важно для приложений (один посторонний атом в частице размером 2 нм соответствует концентрации дефектов $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и может существенно изменить ее свойства). К достоинствам метода ИЛА относятся также его гибкость и возможность контроля процесса роста кластеров. Формирование нанокластеров при ИЛА может происходить по двум различным сценариям: агрегация исходных продуктов абляции (атомов, молекул) в расширяющейся лазерной плазме и прямая эмиссия с облучаемой поверхности. В последнее время достигнут существенный прогресс в синтезе методом ИЛА нанокластеров однокомпонентных полупроводников с контролируемым размером, формой и оптическими свойствами [16, 17], а также в понимании и количественном описании процесса формирования кластеров [18–20]. Что же касается многокомпонентных наноструктур, то, несмотря на широкое применение в последнее время метода ИЛА для синтеза нанокластеров бинарных полупроводников [8, 21–23], процессы их формирования в условиях ИЛА изучены пока слабо, что затрудняет получение нанокластеров с заданными свойствами. При этом дополнительная сложность при синтезе связана с тем, что помимо размера кластера надо контролировать и его состав, который радикальным образом влияет на оптические, электронные и структурные свойства кластера [15]. Более того, путем варьирования состава оказывается возможным стабилизировать многокомпонентные нанокластеры определенного размера [24].

Размер и стехиометрия многокомпонентных нанокластеров, получаемых методом ИЛА, существенно зависят от условий абляции, в частности от интенсивности и длины волны лазерного излучения, а также от параметров окружающего газа (сорт, давление, температура) [21, 25–28]. Серьезной проблемой при использовании и анализе ИЛА многокомпонентных материалов является возможность

А.В.Булгаков, А.Б.Евтушенко, Ю.Г.Шухов. Институт теплофизики им. С.С.Кутателадзе СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 1; e-mail: bulgakov@itp.nsc.ru
I.Ozerov, W.Marine. Université de la Méditerranée, CINaM, UPR CNRS 3118, Marseille, France

нарушения стехиометрии мишени в процессе ее облучения вследствие различной летучести компонентов (так называемое неконгруэнтное испарение). При этом поверхность мишени по мере ее облучения обогащается менее летучим компонентом, что приводит к изменению ее теплофизических и оптических свойств. Эффект неконгруэнтного испарения многокомпонентных материалов при их термическом нагреве (терморазложении) известен уже более 100 лет, и основополагающие работы по его изучению связаны с такими именами как Герц, Кнудсен, Ленгмюр и Аррениус [29]. Бинарные полупроводники по характеру термического испарения делятся на два типа. Одни, такие как ZnO, испаряются конгруэнтно в широком диапазоне температур [30], тогда как другие, например InP [31], CdTe [32] или GaAs [33], преимущественно теряют более летучий компонент при нагреве выше некоторой предельной температуры.

Механизм неконгруэнтного испарения до сих пор остается предметом дискуссий даже для такой сравнительно простой ситуации, как термический нагрев [34]. В случае ИЛА анализ процесса испарения осложняется тем, что он является принципиально нестационарным, а кроме теплового механизма возможно проявление таких эффектов, как нетепловая десорбция, электронное возбуждение образца, создание дефектов при многократном облучении и т. п. [35]. Неконгруэнтное испарение наблюдалось при ИЛА ряда бинарных полупроводников [36–39], а также сплавов [40]. Очевидно, что изменение состава облучаемой поверхности играет принципиальную роль в процессе формирования нанокластеров методом ИЛА, а также при лазерном напылении многокомпонентных пленок. Имеющиеся в литературе данные о составе кластеров бинарных полупроводников в продуктах ИЛА достаточно противоречивы. Так, в [41] были зарегистрированы нестехиометрические (обогащенные цинком) кластеры Zn_nO_m при абляции оксида цинка, тогда как в других работах при похожих условиях наблюдались стехиометрические [42] и даже обогащенные кислородом [43] кластеры.

В настоящей работе приведены результаты исследования формирования малых кластеров при ИЛА в вакууме двух бинарных полупроводников – оксида цинка и фосфида индия. Абляция осуществлялась наносекундными импульсами лазерного излучения в ИК (1064 нм), видимом (532 нм) и УФ (193 нм) диапазонах длин волн, а также фемтосекундными импульсами лазерного излучения на длине волны 800 нм. Методом времяпролетной (ВП) масс-спектрометрии получены данные о размере, составе и реакционной способности нейтральных и заряженных кластеров для различных условий облучения. Особое внимание уделено изучению механизмов абляции InP и ZnO в зависимости от интенсивности излучения. Полученные данные о глубине абляции InP анализируются с использованием тепловой и нетепловой моделей абляции. Показано, что под действием импульсов ИК и видимого излучения оксид цинка испаряется конгруэнтно, что способствует формированию стехиометрических кластеров $(ZnO)_n$ в лазерном факеле. Напротив, при абляции фосфида индия поверхность мишени обогащается индием, и состав образующихся кластеров сильно отличается от стехиометрического. Анализируются динамика разлета различных компонентов факела и изменение состава продуктов абляции по мере облучения мишени. Обнаружен эффект задержанного испарения фосфора при абляции InP. Обсуждается влияние механизма лазерного испаре-

ния, характера разлета продуктов абляции, а также длины волны лазерного излучения на процесс формирования кластеров.

2. Схема экспериментов

Эксперименты по абляции проведены с двумя бинарными полупроводниками – поликристаллической спеченой мишенью ZnO и монокристаллом InP (100). Эксперименты выполнены при остаточном давлении 10^{-5} Па. Для абляции использовались четыре различные лазерные системы, работающие на длинах волн $\lambda = 1064$ нм (Nd:YAG-лазер, длительность импульса 9 нс), 532 нм (вторая гармоника излучения Nd:YAG-лазера, 7 нс), 193 нм (ArF-лазер, 15 нс) и 800 нм (Ti:сапфировый лазер, 100 фс). Во всех случаях лазерные импульсы имели гауссов профиль по времени, а указанные длительности импульсов соответствовали ширине профиля на полувысоте. Излучение с помощью линзы фокусировалось на поверхность мишени в пятно площадью ~ 0.5 мм² (определялась по уровню $1/e^2$). Плотность энергии излучения на мишени F_0 варьировалась в диапазоне 0.3–8 Дж/см² для ZnO и в диапазоне 0.05–1 Дж/см² для InP. Мишень размещалась в вакуумной камере на вращающемся держателе, чтобы избежать образования кратера на поверхности при многоимпульсном воздействии.

Исследования были основаны на масс-спектрометрическом анализе относительных концентраций и скоростей различных частиц в факеле продуктов абляции. Общая схема экспериментов показана на рис.1. Продукты абляции разлетались в вакуум в бесполовом пространстве по направлению к ионному источнику ВП масс-спектрометра. Конструкция установки позволяет независимо анализировать заряженные и нейтральные частицы факела. В последнем случае собственные ионы плазмы отсекались от ионного источника с помощью отклоняющих пластин (ОП-1 на рис.1, напряженность электрического поля 150 В/мм). Ионизация нейтральных частиц осуществлялась на расстоянии 6 см от мишени импульсным электронным ударом (энергия электронов 90 эВ, длительность импульса 1 мкс) или импульсом излучения ArF-лазера (193 нм, 5 нс). Образовавшиеся ионы (либо собственные заряженные частицы плазмы) выталкивались высоковольтным импульсом в перпендикулярном направлении, проходили через систему отклоняющих пластин ОП-2 и попадали в поле дрейфа масс-спектрометра. Динамика разлета факела анализировалась на основе ВП распреде-

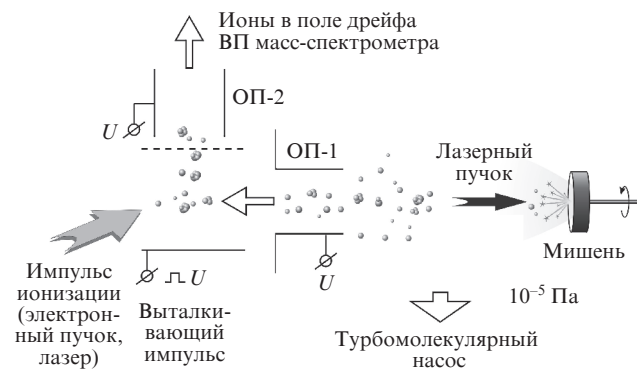


Рис.1. Схема эксперимента (ОП-1 и ОП-2 – отклоняющие пластины).

лений частиц, получаемых при варьировании времени задержки τ между импульсом ионизации и аблирующим лазерным импульсом.

Используемый масс-спектрометр типа масс-рефлектор имеет динамический диапазон до 8000 а.е.м. и разрешение ~ 1000 , что позволило различить кластеры Zn_nO_m и $Zn_{n\pm 1}O_{m\mp 4}$ по изотопному распределению атомов цинка, а также идентифицировать гидрированные кластеры. При исследовании кластеров использовался специальный фильтр ионов, установленный перед детектором масс-спектрометра, позволяющий отсеять доминирующие атомарные ионы (Zn^+ или In^+) и тем самым избежать насыщения детектора. Детектор представляет собой сборку из трех микроканальных пластин в шевронной конфигурации. Сигнал с детектора усиливался широкополосным усилителем Novelec AD100B и регистрировался с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS 5034. Все приведенные масс-спектрометрические данные, если это не оговорено особо, получены при усреднении по 150–200 лазерным импульсам. Детали экспериментальной установки описаны в работах [20, 27, 44–46].

Были проведены масс-спектрометрические исследования трех типов: анализ относительных концентраций частиц в лазерном факеле в зависимости от условий облучения, исследование динамики разлета основных частиц факела и измерение выхода отдельных частиц в зависимости от числа лазерных импульсов, воздействующих на одну точку мишени. Кроме того, для InP проведены измерения полной удаленной массы путем взвешивания мишени до и после облучения значительным числом (10^4 – 10^5) импульсов с помощью прецизионных весов GH-202-A&D (точность измерений 10 мкг). Результаты весовых измерений использовались для калибровки масс-спектрометрических данных (интеграл от ВП распределений) с целью определения выхода частиц при низких интенсивностях излучения.

3. Анализ механизмов абляции

Механизмы абляции бинарных полупроводников рассматриваются в этом разделе на примере абляции InP наносекундными импульсами лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм) на основе экспериментальных данных об удаленной массе (глубине абляции). Эксперименты проведены в режиме многоимпульсного облучения, когда соотношение концентраций индия и фосфора в продуктах абляции выходит на постоянное значение, что соответствует режиму конгруэнтного испарения (см. разд.4.3). Поэтому для оценки глубины абляции по масс-спектрометрическим данным проводились измерения только для атомов индия, чувствительность регистрации которых значительно выше, чем частиц фосфора. На рис.2 представлены результаты измерений средней глубины абляции Z_0 , полученные весовым и масс-спектрометрическим методами (в последнем случае использовались и электронный, и лазерный способы ионизации). Для наглядности данные приведены в удаленных за импульс монослоях (МС) кристаллической решетки (1 МС ≈ 1.8 нг/мм²). Условная граница перехода к режиму развитой абляции соответствует испарению 1 МС [35] и реализуется в данных условиях при $F_0 \approx 170$ мДж/см². При больших плотностях энергии излучения число столкновений частиц в факеле становится существенным, и можно ожидать образования кластеров в результате агрегации.

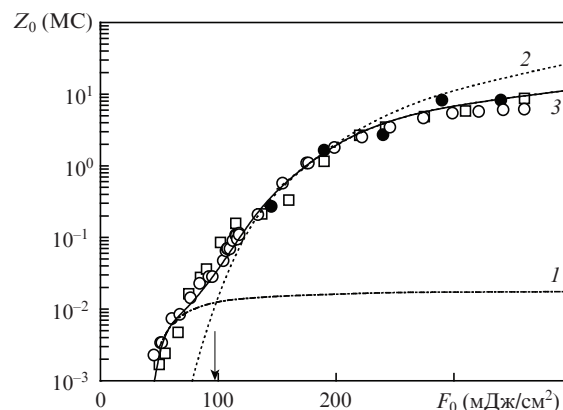


Рис.2. Зависимости средней глубины абляции InP от плотности энергии лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм. Точки – экспериментальные данные, полученные методами масс-спектрометрии с электронной (\square) и лазерной (\circ) ионизацией, а также при весовых измерениях (\bullet). Кривые – расчет по модели нетепловой эмиссии [68] (1), по тепловой модели без учета плазменного экранирования (2) и расчет суммарной глубины абляции по тепловой и нетепловой моделям с учетом экранирования (3) (см. пояснения в тексте).

Для анализа полученной зависимости $Z_0(F_0)$ естественно воспользоваться тепловой моделью, которая является наиболее развитой из всех моделей абляции [35, 47–51]. В модели предполагается, что действие лазерного импульса сводится к тепловому нагреву мишени, который описывается нестационарным уравнением теплопроводности. В одномерном приближении (справедливом для многих ситуаций [50]) и в системе координат, связанной с движущимся фронтом испарения, уравнение имеет вид

$$c\rho\left[\frac{\partial T}{\partial t} - u(t)\frac{\partial T}{\partial z}\right] = \frac{\partial}{\partial z}\lambda_T\frac{\partial T}{\partial z} + (1 - R)\alpha_b I(t)\exp(-\alpha_b z) \quad (1)$$

с граничными условиями

$$T(z, 0) = T_0, \quad T(0, t) = T_s, \quad \lambda_T \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = Lu(t), \quad (2)$$

где c – теплоемкость; ρ – плотность; λ_T – коэффициент теплопроводности; R и α_b – коэффициенты отражения и поглощения; $I(t)$ – интенсивность излучения на поверхности; L – скрытая теплота испарения; $u(t)$ – скорость фронта испарения (скорость абляции), которая определяется суммой массовых потоков j_i отдельных компонентов с поверхности [52, 53]:

$$u(t) = \frac{1}{\rho} \sum_i j_i. \quad (3)$$

В рамках тепловой модели обычно полагается, что реализуется механизм поверхностного (нормального) испарения, и поток уносимого с поверхности вещества можно найти из уравнения Герца–Кнудсена [50–55]

$$j_i(T_s) = (1 - \beta)p_i(T_s)\sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T_s}}, \quad (4)$$

где $p_i(T_s)$ – парциальное давление i -го компонента над поверхностью при температуре поверхности T_s ; m_i – мас-

са частицы i -го компонента. Коэффициент β учитывает обратный поток частиц факела на поверхность и для абляции в вакууме равен 0.18 [47, 56].

Основными продуктами испарения InP являются атомы In и молекулы P_2 (см. разд. 4). Давление насыщенного пара более летучего фосфора выше давления индия [57], поэтому поверхность изначально стехиометрической мишени по мере облучения обогащается индием, и полный поток молекул P_2 с поверхности уменьшается. При достаточно продолжительном облучении устанавливается стационарный режим конгруэнтного испарения (см. разд.4.3), в котором $j_{In}/m_{In} = 2j_{P_2}/m_{P_2}$. В то же время известно, что давление насыщенного пара индия над поверхностями InP и металлического In одинаково [57]. Естественно ожидать, что и в промежуточном случае обогащенной индием поверхности InP давление насыщенного пара индия будет таким же. Тогда для скорости абляции имеем выражение

$$u(t) = u[T_s(t)] = \frac{1 - \beta}{\rho} \left(\frac{m_{In} + m_{P_2}/2}{\sqrt{m_{In}}} \right) \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T_s} p_{sat}(T_s)}, \quad (5)$$

где p_{sat} – давление насыщенного пара In над поверхностью InP при температуре поверхности T_s , для нахождения которой использовалось уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$p_{sat}(T_s) = p_b \exp \left[\frac{L}{k_B} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \quad (6)$$

где p_b – реперное значение давления насыщенного пара In при температуре кипения T_b .

В режиме развитой абляции обычно имеет место эффект экранирования излучения продуктами абляции вследствие поглощения части излучения лазерной плазмой [35, 47, 50, 51]. В рассматриваемых условиях данный эффект может быть относительно просто учтен с помощью модели, описанной в [50]. Согласно [50] интенсивность излучения $I(t)$ на поверхности мишени в (1) записывается как

$$I(t) = I_0(t) \exp[-\Lambda(t)], \quad (7)$$

где $I_0(t)$ – интенсивность падающего излучения; $\Lambda(t)$ – полная оптическая толщина плазмы, которую для умеренных интенсивностей излучения можно представить в виде

$$\Lambda(t) = a\Delta z(t) + bE_{abs}(t). \quad (8)$$

Здесь $\Delta z(t)$ – текущая глубина абляции;

$$E_{abs}(t) = \int_0^t I_0(t') \{1 - \exp[-\Lambda(t')]\} dt'$$

– поглощенная в плазме к моменту времени t энергия излучения. Коэффициенты a и b рассматриваются как свободные параметры и подбираются исходя из наилучшего совпадения с экспериментальными данными о глубине абляции.

Мы провели теоретический анализ абляции фосфида индия импульсами излучения с $\lambda = 532$ нм на основе уравнений (1)–(8). Расчет проводился для реального (гауссова) профиля импульса длительностью 7 нс и следующих параметров InP: $L = 233$ кДж/моль, $T_b = 1203$ К, $p_b = 1$ Па [57], $\alpha_b = 9.5 \times 10^4$ см $^{-1}$, $R = 0.325$ [58]. Использовались температурные зависимости $\lambda_T(T)$ [59] и $c(T)$ [60]. В расчете

было учтено, что реальный лазерный пучок имеет гауссово распределение интенсивности по поперечному сечению. Из решения уравнения (1) для постоянной плотности энергии находилась локальная масса $\Delta m = \rho \Delta z$, испаренная с поверхности некоего колечка толщиной Δr в пределах пятна облучения, где реализуется данное значение интенсивности. Далее путем численного интегрирования по площади пятна определялась полная испаренная масса M_0 и эффективная глубина абляции $Z_0 = M_0/(S\rho)$, где S – площадь пятна.

Результаты расчета по тепловой модели приведены на рис.2. Без учета поглощения в плазме (кривая 2) модель хорошо описывает эксперимент лишь в относительно узком интервале плотностей энергии излучения $F_0 \approx 120 - 220$ мДж/см 2 . Порог плавления мишени соответствует значению 97 мДж/см 2 (показан стрелкой на рис.2). Отметим, что в данном случае в расчете не использовались подгоночные параметры. При $F_0 > 220$ мДж/см 2 кривая 2 идет заметно выше экспериментальных значений, которые выходят на насыщение при $F_0 \approx 300$ мДж/см 2 , что связано с эффектом экранирования. Расчет с учетом эффектов поглощения в плазме с коэффициентами $a = 1.5 \times 10^4$ см $^{-1}$ и $b = 30$ см 2 /Дж из уравнения (8) позволил описать экспериментальные данные во всем диапазоне плотностей энергии излучения выше порога плавления (ветвь кривой 3 для $F_0 > 120$ мДж/см 2). Отметим, что найденные значения a и b хорошо согласуются с оценками по формуле Унзольда–Крамерса для коэффициента поглощения в равновесной плазме [50, 61]. Для температуры плазмы 15000 К (оценка по ВП распределениям атомов индия, см. разд.5) по этой формуле получаем $a = 1.3 \times 10^4$ см $^{-1}$, $b = 22.4$ см 2 /Дж. Температура поверхности при этом, естественно, значительно ниже. На рис.3 показана полученная в расчете зависимость максимальной температуры поверхности от F_0 .

В то же время при низких плотностях энергии излучения наблюдаемые скорости испарения не могут быть описаны в рамках теплового механизма испарения. При $F_0 < 100$ мДж/см 2 экспериментальные данные на один-два порядка превышают результат расчета по тепловой модели (рис.2). Очевидно, имеет место эффективная нетепловая эмиссия частиц с поверхности InP в условиях, когда температура облучаемой поверхности ниже точки плавления. Явление нетепловой лазерной десорбции с поверхности полупроводников хорошо известно и наблюдается при энергиях фотонов как больше, так и меньше ширины запрещенной зоны [62–64]. Однако его механизмы до

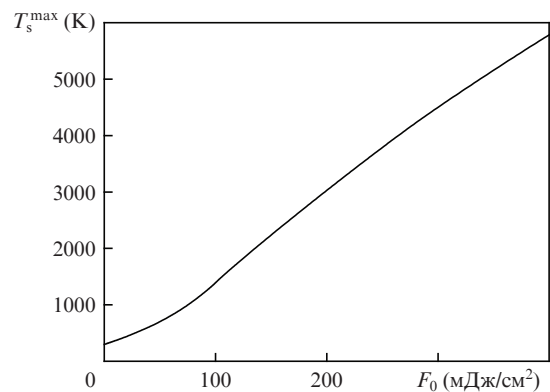


Рис.3. Расчетная зависимость максимальной температуры T_s^{\max} поверхности InP при облучении импульсами лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм.

сих пор недостаточно ясны. Для объяснения нетепловой эмиссии атомов и ионов привлекаются такие эффекты, как локализация электронного возбуждения на дефектах [64, 65], захват лазерно-индуцированных носителей (электронов и дырок) поверхностными атомами [63], локализация двух дырок [66], зарядка поверхности и кулоновский взрыв [46, 67], рекомбинация электрон-дырочных пар [68]. Для анализа результатов, полученных в настоящей работе, мы воспользуемся моделью Стрекалова [68], которая была успешно применена для описания нетепловой эмиссии при воздействии на полупроводники пикосекундных лазерных импульсов [69].

Согласно Стрекалову физический механизм неравновесного испарения с холодной поверхности полупроводника заключается в передаче поверхностному атому энергии безызлучательной рекомбинации электрон-дырочной пары, возникшей под действием излучения. Это приводит к изменению пороговых условий сублимации и резкому увеличению ее вероятности. Скорость неравновесного испарения в соответствии с работой [68] дается выражением

$$J_S = \frac{256\pi^{5/2}}{9\epsilon_0^2 \hbar k_B T} N n_{e-h}^{4/3}(t) \sqrt{\frac{E_b - E_g}{k_B T}} e^4 a_{\text{lat}}^2 \exp\left(-\frac{E_b - E_g}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где N – поверхностная плотность атомов; $n_{e-h}(t)$ – концентрация носителей на облучаемой поверхности; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость; a_{lat} – постоянная решетки (5.87 Å для InP); E_b – энергия связи атома с поверхностью; E_g – ширина запрещенной зоны (1.35 эВ при $T = 300$ К); e – заряд электрона. Величина E_b для случая обогащенной индием поверхности InP неизвестна и использовалась как свободный параметр модели, значение которого определялось из условия наилучшего совпадения результатов расчета по формуле (9) с экспериментальными данными о глубине испарения. Очевидно, значение E_b должно находиться в интервале между величинами энтальпии реакции $\text{InP}(s) \rightarrow \text{In}(g) + 1/2\text{P}_2(g)$ (4.0 эВ [70]) и энтальпии сублимации индия над поверхностью InP (2.4 эВ [57]). В результате для рассматриваемых условий получено $E_b = 2.75$ эВ.

Для расчета скорости испарения по формуле (9) необходимо знать неравновесные концентрации носителей (электронов и дырок) $n_{e-h}(t)$, инициированных в полупроводнике лазерным излучением. Расчет $n_{e-h}(t)$ был проведен по модели [71] на основе решения одномерного нестационарного уравнения непрерывности с учетом генерации носителей в однофотонном процессе поглощения излучения и их гибели в результате рекомбинации:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} - u(t) \frac{\partial n_c}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_a(z, T) \frac{\partial n_c}{\partial z} \right] + a_b \frac{I(t)}{\hbar\omega} - \frac{n_c - n_0}{\tau_{\text{Aug}}} - \frac{n_c - n_0}{\tau_{\text{rad}}}, \quad (10)$$

где n_c – концентрация носителей (концентрации электронов и дырок полагаются равными); D_a – коэффициент амбиполярной диффузии носителей; $\hbar\omega$ – энергия фотона (2.34 эВ); n_0 – равновесная концентрация носителей при температуре решетки. По сравнению с уравнениями модели [71] в (10) наряду с оже-рекомбинацией учитывается излучательная рекомбинация носителей [46]. Соответствующие времена жизни τ_{Aug} и τ_{rad} брались из работ [2, 58]. Для расчета коэффициента D_a использовалось урав-

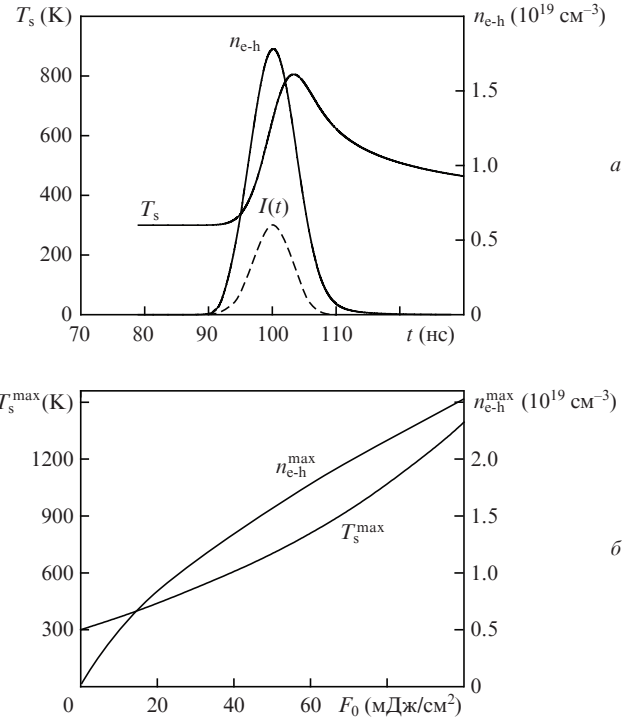


Рис.4. Зависимости неравновесных концентрации носителей n_{e-h} и температуры T_s поверхности InP от времени для плотности энергии излучения 60 мДж/см² (а) и их максимальных значений от плотности энергии излучения (б). Штриховая кривая – профиль импульса лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм (в расчете максимум импульса соответствует моменту времени $t = 100$ нс).

нение Эйнштейна, в которое включены температурные зависимости для подвижностей носителей из [2]. Температура решетки T при расчете концентрации носителей бралась из решения тепловой задачи. Расчет проводился для температур ниже точки плавления, поскольку при плавлении происходит металлизация InP [72] и электрон-дырочные пары полностью рекомбинируют.

Результаты моделирования генерации неравновесных носителей в InP под действием импульсов лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм показаны на рис.4. Эволюцию во времени концентрации носителей в приповерхностном слое для плотности энергии излучения 60 мДж/см² иллюстрирует рис.4.а. Максимальное значение $n_{e-h} \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, что хорошо согласуется с оценкой Стрекалова [68] концентраций носителей, при которых следует ожидать эффективного неравновесного испарения полупроводников. Заметим, что это значение n_{e-h} на два порядка ниже критической плазменной плотности ($4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [61]), следовательно, экранирование излучения носителями не происходит. Временная зависимость $n_{e-h}(t)$ практически повторяет профиль лазерного импульса (рис.4.а), что объясняется высокой скоростью рекомбинации электрон-дырочных пар ($\tau_{\text{rad}} \sim 160$ пс для $n_{e-h} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [2]). Для сравнения на рис.4.а показан также временной профиль температуры поверхности T_s , максимум которого отстает на ~ 5 нс от пика лазерного импульса. Такая задержка нагрева поверхности связана с оттоком тепла в глубь мишени вследствие теплопроводности [73]. Зависимости максимальных значений n_{e-h} и T_s от плотности энергии излучения для режимов без плавления мишени показаны на рис.4.б.

Модель Стрекалова позволила объяснить наблюдаемые высокие скорости испарения InP при низких плот-

ностях энергии облучения. На рис.2 кривой 1 показаны результаты расчета глубины испарения по формуле (9) для энергии связи $E_b = 2.75$ эВ. Максимальная глубина, обусловленная нетепловой эмиссией, достигается вблизи точки плавления и составляет ~ 0.01 мс. По-видимому, этот эффект можно использовать для прецизионной обработки и структурирования поверхности полупроводников наносекундными лазерными импульсами низкой интенсивности. Кривой 3 на рис.2 показана суммарная скорость теплового и нетеплового испарения. Видно, что комбинированная модель позволяет хорошо описать экспериментальные данные во всем исследованном диапазоне F_0 .

Таким образом, абляция фосфида индия импульсами лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм при умеренных и высоких интенсивностях излучения (выше порога плавления) хорошо описывается тепловым механизмом абляции. В режиме развитой абляции ($F_0 > 200$ мДж/см²) необходимо учитывать экранирование излучения плазмой продуктов абляции. Для низких интенсивностей (ниже порога плавления) имеет место эффективная нетепловая эмиссия частиц с поверхности, которая может быть объяснена в рамках модели Стрекалова [68] рекомбинацией лазерно-индуцированных электрон-дырочных пар. Отметим, что сильная нетепловая эмиссия частиц с поверхности при ее облучении лазерными импульсами низкой интенсивности является, по-видимому, достаточно общим эффектом для бинарных полупроводников. Так, при абляции теллурида кадмия импульсами КгF-лазера измеренная глубина испарения значительно превышает результаты расчетов по тепловой модели для $F_0 < 60$ мДж/см² [53].

4. Состав продуктов абляции

На рис.5 приведены типичные масс-спектры основных нейтральных продуктов абляции ZnO и InP. В случае ZnO основными частицами являются атомы Zn и молекулы O₂. Атомарный кислород присутствует в заметно меньшем количестве. При плотности энергии излучения свыше ~ 0.7 Дж/см² в факеле наблюдаются однократно заряженные частицы, представленные в основном ионами Zn⁺ и, в меньшем количестве, ионами Zn²⁺. Оценка доли ионов с учетом чувствительности масс-спектрометрической регистрации нейтральных и заряженных частиц свидетельствует о том, что степень ионизации факела не превышает 2% во всем исследованном диапазоне F_0 . В случае абляции InP основными продуктами являются нейтральные In и P₂. Кроме того, в заметном количестве присутствуют атомы P и молекулы P₃ и P₄ (рис.5,б). Заряженный компонент факела также представлен в основном ионами металла In⁺ и In²⁺. При высоких интенсивностях наблюдался также ион P⁺. Вследствие низкого потенциала ионизации индия (5.8 эВ) степень ионизации лазерного факела в этом случае выше, чем при абляции ZnO, и достигает $\sim 10\%$ при $F_0 \sim 1$ Дж/см². Соответственно пороги образования плазмы довольно низки и составляют ~ 150 мДж/см² для импульсов излучения с $\lambda = 532$ нм, ~ 300 мДж/см² для импульсов с $\lambda = 1064$ нм и ~ 100 мДж/см² для фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм.

При определенных условиях облучения в продуктах абляции исследуемых полупроводников наблюдались нейтральные и заряженные кластеры различной стехиометрии. Ниже будут представлены результаты исследования формирования кластеров при лазерной абляции ZnO и InP.

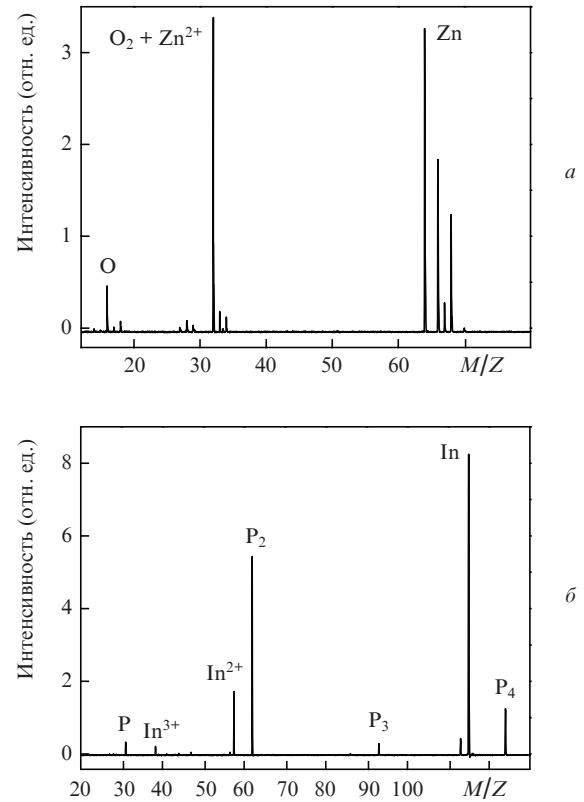


Рис.5. Типичные масс-спектры основных нейтральных продуктов абляции ZnO (а) и InP (б) импульсами лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм при плотности энергии $F_0 = 1.5$ Дж/см² (а) и 250 мДж/см² (б). Ионизация частиц осуществлялась электронным ударом.

4.1. Образование кластеров при лазерной абляции оксида цинка

При лазерной абляции ZnO во всем исследованном диапазоне длин волн (от УФ до ИК) в продуктах абляции были зарегистрированы кластеры Zn_nO_m, имеющие различный состав и довольно широкое распределение по размерам. Кластеры наблюдались в узких интервалах плотности энергии излучения, равных примерно 0.5–1 Дж/см² для $\lambda = 193$ нм, 1–3 Дж/см² для $\lambda = 532$ нм и 2–4 Дж/см² для $\lambda = 1064$ нм. Следовательно, оптимальные для формирования кластеров значения F_0 уменьшаются с уменьшением длины волны излучения.

На рис.6 показан типичный масс-спектр частиц, полученных при абляции ZnO лазерными импульсами УФ диапазона ($\lambda = 193$ нм), когда энергия кванта (6.4 эВ) больше ширины запрещенной зоны (3.37 эВ). Основные кластеры при этом обогащены цинком. В зависимости от соотношения числа атомов металла и кислорода кластеры могут быть сгруппированы в три семейства Zn_nO_{n-k}⁺ с $k = 1, 2$ и 3. Наибольшую концентрацию имеет семейство с одним недостающим атомом кислорода и с монотонно спадающим распределением кластеров по размерам. При этом семейство с $k = 3$, по-видимому, предпочтительнее, чем с $k = 2$. Стехиометрические кластеры (ZnO)_n⁺ наблюдаются лишь в очень незначительных количествах для $n = 2, 3$ и 6–9. При варьировании времени задержки τ установлено, что все кластеры имеют в факеле примерно одинаковую скорость (~ 1.4 км/с), несмотря на существенное различие в массах. Это свидетельствует в пользу того, что кластеры образуются в результате агрегации частиц

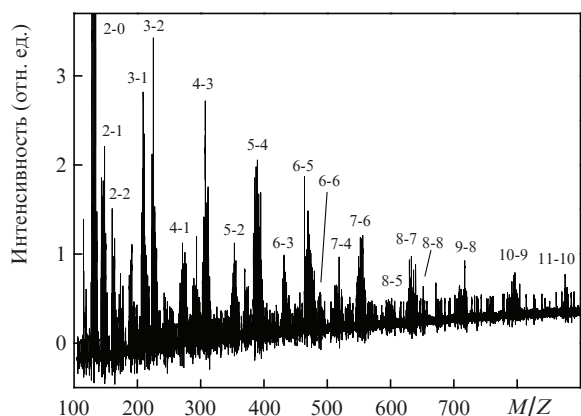


Рис.6. Масс-спектр заряженных кластеров $Zn_nO_m^+$ в продуктах абляции ZnO импульсами лазерного излучения с $\lambda = 193$ нм при плотности энергии $F_0 = 0.8$ Дж/см² и времени задержки $\tau = 42$ мкс (соответствует максимальному выходу кластеров). Пары цифр $n-m$ над пиками обозначают число атомов Zn и O в кластере. Спектр получен при усреднении по первым 25 лазерным импульсам, воздействующим на свежую поверхность ZnO.

в расширяющемся факеле аналогично тому, как это происходит в сверхзвуковых газовых струях [74, 75], а не эмитируются с поверхности мишени, когда следует ожидать скорее равенства кинетических энергий кластера [20, 45].

При абляции ZnO лазерными импульсами УФ диапазона эффективное образование кластеров с распределением, как на рис.6, наблюдается лишь для свежей поверхности мишени, подвергнутой воздействию не более 50 импульсов. При более продолжительном облучении выход кластеров резко уменьшается. Данный факт, а также нестехиометричность образующихся кластеров объясняются тем, что поверхность ZnO под действием излучения с $\lambda = 193$ нм обогащается цинком (достаточно 100 импульсов для обогащения до $\sim 80\%$ [37]). Для получения стехиометрических кластеров в этих условиях необходимо использовать кислородсодержащий фоновый газ [21, 25]. Отметим, что даже в условиях избытка цинка в лазерном факеле чисто металлических кластеры Zn_n не образуются.

Совершенно иная ситуация имеет место при абляции ZnO лазерными импульсами видимого и ИК диапазонов длин волн, когда энергии квантов меньше ширины запрещенной зоны. В этих условиях наблюдается эффективное формирование широкого спектра кластеров различного состава, особенно стехиометрических. На рис.7 показан масс-спектр кластерных катионов $Zn_nO_m^+$ в продуктах абляции ZnO импульсами излучения с $\lambda = 1064$ нм, когда кластеры образуются наиболее эффективно (при оптимальных условиях ($F_0 = 2-4$ Дж/см²) доля кластерных ионов достигает 10% от общего числа заряженных частиц факела). При этом продолжительное облучение одного и того же места мишени не приводит к заметному уменьшению выхода кластеров. Как и в случае абляции УФ излучением, кластеры всех размеров имеют одинаковую среднюю скорость (~ 1.5 км/с), что указывает на их конденсационную природу.

Распределение кластеров по размерам является монотонно убывающим без явно выраженных «магических» частиц, однако состав кластеров зависит от их размера n (рис.7). Кластеры наименьшего размера ($n = 2, 3$) являются преимущественно нестехиометрическими ($n > m$). Малые кластеры ($n = 4-9$) представлены в виде двойного пика, соответствующего частицам $Zn_nO_n^+$ и $Zn_nO_{n-1}^+$, име-

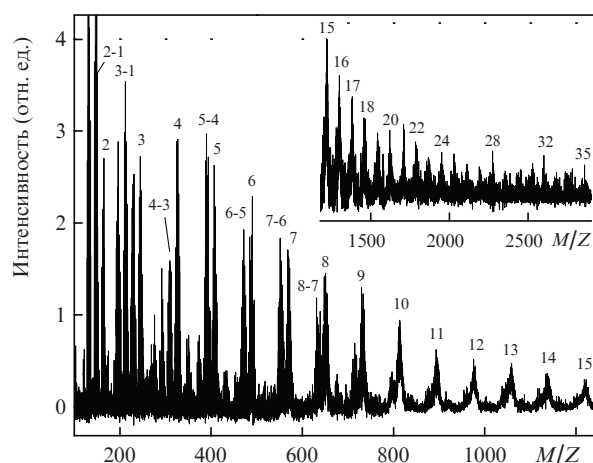


Рис.7. Масс-спектр заряженных кластеров $Zn_nO_m^+$ в продуктах абляции ZnO импульсами лазерного излучения с $\lambda = 1064$ нм при плотности энергии $F_0 = 3$ Дж/см² и времени задержки $\tau = 40$ мкс. Обозначения $n-m$ те же, что и на рис.6. Одиночные цифры над пиками соответствуют числу атомов n в стехиометрических кластерах $(ZnO)_n$.

ющим примерно равные концентрации. Средние и большие кластеры ($n > 9$) являются преимущественно стехиометрическими. Наибольший зарегистрированный в наших экспериментах кластер имеет размер $n = 35$, однако, учитывая резкое уменьшение эффективности масс-спектрометрической регистрации больших кластеров с помощью микроканальных пластин [76, 77], можно ожидать, что в факеле присутствуют и более тяжелые частицы, а реальное распределение сдвинуто в сторону больших размеров. Распределения, аналогичные показанному на рис.7, были получены нами при абляции ZnO импульсами излучения с $\lambda = 532$ нм, а также авторами [42] для импульсов излучения с $\lambda = 337$ нм. В то же время в работе [43] были зарегистрированы лишь отдельные слабые сигналы от кластеров при абляции ZnO ИК излучением (1064 нм), что связано, по-видимому, со слишком высокой плотностью энергии излучения (7.7 Дж/см²) в экспериментах [43].

Детальный анализ масс-спектра, приведенного на рис.7, показывает, что стехиометрические заряженные кластеры $(ZnO)_n^+$ обладают высокой реакционной способностью по отношению к водороду, который, по-видимому, присутствует в виде малой примеси в мишени. При уменьшении числа атомов кислорода m в кластере $Zn_nO_m^+$ его реакционная способность уменьшается, что иллюстрирует рис.8. Так, тример цинка Zn_3^+ совсем не взаимодействует с водородом. Дефицитные по кислороду чистые $(Zn_3O^+$ и $Zn_3O_2^+)$ и соответствующие гидрированные $(Zn_3OH^+$ и $Zn_3O_2H^+)$ кластеры имеют примерно равные концентрации (в масс-спектре наблюдаются два почти одинаковых изотопных распределения, сдвинутых на 1 а.е.м.). При $n = m$ частицы $Zn_3O_3H^+$ доминируют над чистыми стехиометрическими кластерами (рис.8), однако с увеличением n реакционная способность кластеров $(ZnO)_n$ снижается [27].

На рис.9 показан типичный масс-спектр нейтральных кластеров, полученных в тех же «оптимальных» условиях абляции, что и спектр заряженных кластеров (см. рис.7). Для ионизации частиц в этом случае использовался электронный удар. Нейтральные кластеры являются преимущественно стехиометрическими и проявляют высокую стабильность по отношению к гидрированию (водородсодержащие нейтральные кластеры не зарегистрирова-

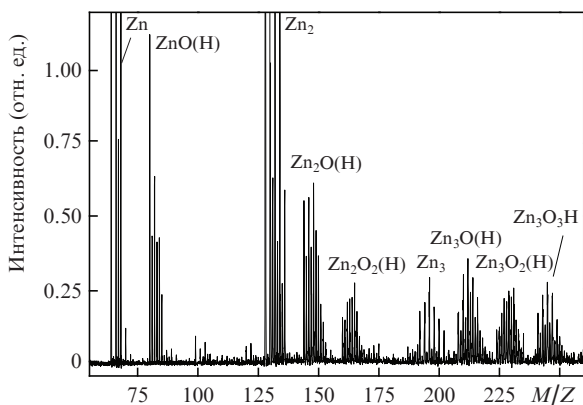


Рис.8. Масс-спектр малых заряженных кластеров $Zn_nO_m^+$. Условия абляции и регистрации те же, что и для рис.7. Пики, соответствующие смеси чистых и гидрированных кластеров оксида цинка, обозначены как $Zn_nO_m(H)$.

ны). Наиболее яркой особенностью полученного распределения является доминирование тетрамера (ZnO)₄. Это довольно неожиданно, поскольку квантово-механические расчеты структур малых нейтральных кластеров оксида цинка [78, 79] не предсказывают какой-то особой стабильности тетрамера. Мы полагаем, что его появление в спектре как «магического» кластера связано с фрагментацией кластеров большего размера под действием электронного удара. В пользу этого предположения говорит то, что тетрамер служит одним из «строительных блоков» кластеров оксида цинка [79]. Мы попробовали зарегистрировать нейтральные кластеры в продуктах абляции ZnO, используя фотоионизацию лазерным излучением с $\lambda = 193$ нм вместо электронного удара, однако не смогли зарегистрировать частицы тяжелее димера. Такая сильная фотофрагментация указывает на то, что потенциал ионизации E_i кластеров выше энергии кванта (6.4 эВ) и имеет место двухфотонный процесс ионизации, вероятность фрагментации в котором высока [80]. Действительно, согласно расчетам [78] потенциал E_i кластеров (ZnO)_n с размерами $n = 10-16$ равен примерно 7.7 эВ. Представляется интересным исследовать нейтральные кластеры оксида цинка (которые, по-видимому, присутствуют в факеле при данных условиях абляции в значительных количествах, в том числе и кластеры больших размеров) с помощью «мягкой» однофотонной ионизации, например

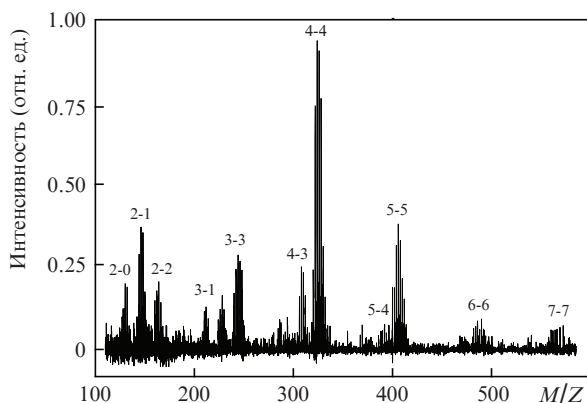


Рис.9. Масс-спектр нейтральных кластеров Zn_nO_m в продуктах абляции ZnO импульсами лазерного излучения с $\lambda = 1064$ нм (ионизация электронным ударом). Условия абляции и обозначения пиков те же, что и для рис.7.

излучением F₂-лазера (энергия кванта 7.9 эВ). Мы планируем провести такие эксперименты в ближайшее время.

4.2. Образование кластеров при лазерной абляции фосфида индия

Как и в случае ZnO, кластеры фосфида индия были зарегистрированы лишь в относительно узких диапазонах плотностей энергии облучения: 200–400 мДж/см² для $\lambda = 532$ нм и 400–700 мДж/см² для $\lambda = 1064$ нм. Для фемтосекундных ИК импульсов, когда формирование кластеров было особенно эффективным, они наблюдаются во всем исследованном диапазоне F_0 , начиная практически от порога абляции (~ 100 мДж/см²). Как и для ZnO, условия генерации кластеров сильно зависят от того, больше или меньше энергия кванта ширины запрещенной зоны. Однако, в отличие от кластеров оксида цинка, кластеры в продуктах абляции InP во всех случаях сильно обогащены металлом.

При абляции фосфида индия излучением с $\lambda = 532$ нм заряженные кластеры наблюдались только для свежей поверхности InP, подвергнутой воздействию не более чем 20 импульсов. Анализ состава продуктов абляции после каждого импульса показал, что максимальный выход кластеров имеет место после третьего и четвертого импульсов, а затем резко падает. Первые два импульса служат для подготовки поверхности к эмиссии кластеров и удаления поверхностных примесей. На рис.10 показан масс-спектр ионов, полученный после четвертого импульса. В отличие от гладких распределений кластерных катионов оксида цинка (рис.6 и 7), лишь четыре «магических» кластера $In_nP_m^+$ ($n = 4-6$, $m = 1-3$) присутствуют в масс-спектре. Интересно, что именно эти частицы наблюдались ранее при анализе нейтральных продуктов абляции InP лазерными импульсами в фоновом газе [24]. В экспериментах настоящей работы фоновый газ не использовался, и нейтральные кластеры при абляции InP видимым излучением зарегистрированы не были.

Совершенно иная ситуация возникает при использовании для абляции InP лазерных ИК импульсов (как наносекундных, так и фемтосекундных) с $\hbar\omega < E_g$, когда в факеле в значительных концентрациях присутствуют нейтральные и заряженные кластеры. Аналогично лазерной абляции ZnO импульсами видимого и ИК диапазонов, ге-

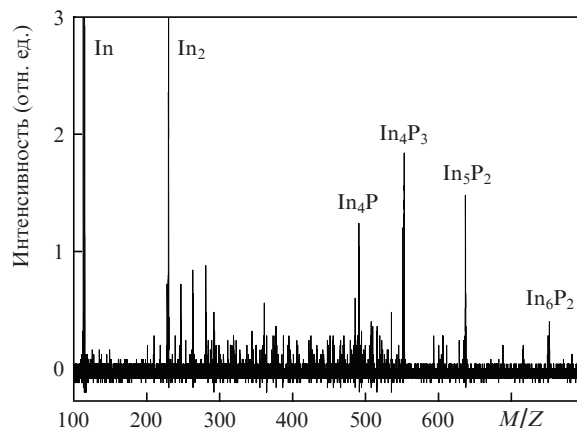


Рис.10. Масс-спектр заряженных кластеров $In_nP_m^+$ в продуктах абляции InP лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм и плотностью энергии $F_0 = 280$ мДж/см². Спектр записан после четвертого импульса, воздействующего на свежую поверхность InP.

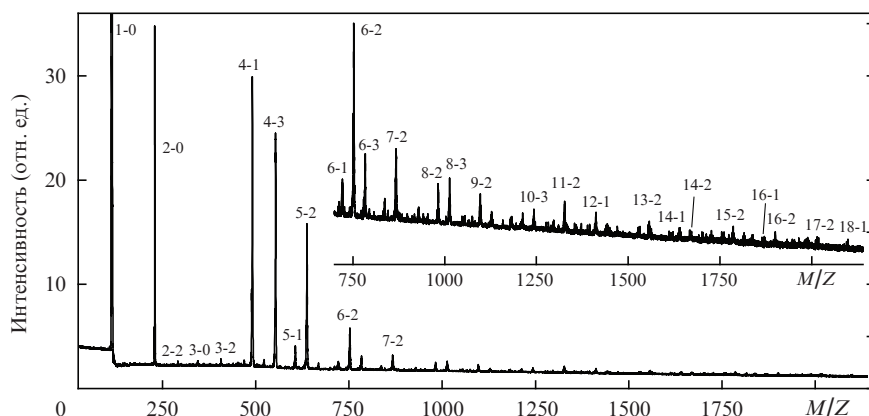


Рис.11. Масс-спектр заряженных кластеров In_nP_m^+ в продуктах абляции InP фемтосекундными импульсами лазерного излучения с $\lambda = 800$ нм и плотностью энергии $F_0 = 260$ мДж/см². Пары цифр над пиками соответствуют значениям n и m .

нерация кластеров теперь происходит не только со свежей поверхности, но и с поверхности мишени после ее продолжительного облучения. На рис.11 приведен масс-спектр заряженных кластеров, полученных при многократном (более 1000 импульсов) воздействии на InP фемтосекундных импульсов лазерного излучения с $\lambda = 800$ нм, когда кластеры образуются особенно эффективно. Все кластеры In_nP_m^+ являются сильно нестехиометрическими, и даже самые большие из них содержат не более трех атомов фосфора. Доминируют в масс-спектре те же катионы, что наблюдались при абляции видимым излучением (рис.10). В зависимости от соотношения числа атомов индия и фосфора кластеры In_nP_m^+ можно разделить на два основных семейства – In_nP^+ и In_nP_2^+ , причем сумма $n + m$ является нечетным числом (за исключением кластера In_6P_2). Как и в случае кластеров оксида цинка, все кластеры In_nP_m^+ имеют примерно одинаковую скорость в лазерном факеле (~ 2 км/с), что говорит об их образовании вследствие конденсации в газовой фазе. Использование для абляции наносекундных импульсов излучения с $\lambda = 1064$ нм приводит к генерации кластеров с аналогичным распределением (рис.11), однако их выход при этом меньше. Последнее не является удивительным, поскольку фемтосекундная лазерная абляция по сравнению с наносекунд-

ной создает, вообще говоря, более благоприятные условия для газофазной агрегации частиц [20,81] вследствие отсутствия поглощения излучения в плазме и узкой направленности лазерного факела «вперед», что увеличивает число столкновений частиц при разлете.

Типичный масс-спектр нейтральных кластеров при абляции InP лазерными импульсами ИК диапазона приведен на рис.12. Ионизация частиц в этих экспериментах осуществлялась излучением ArF-лазера, энергия кванта которого (6.4 эВ) выше потенциала ионизации E_i кластеров In_nP_m (по крайней мере для $n > 3$ [24]), поэтому можно считать, что значительной фрагментации кластеров при ионизации не происходит, и наблюдаемое распределение соответствует истинному. Аналогично кластерным катионам In_nP_m^+ нейтральные частицы сильно обогащены индием. Сравнивая распределения на рис.11 и 12, видим, что нейтральные кластеры имеют, как правило, на один атом фосфора меньше, чем катионы того же размера n . При этом кластеры In_4P и In_5P_2 проявляют себя как «магические» в обоих распределениях. Тот факт, что все кластеры In_nP_m в лазерном факеле сильно обогащены индием, объясняется, как будет показано ниже, неконгруэнтным испарением InP и характером последующего разлета испаренных частиц.

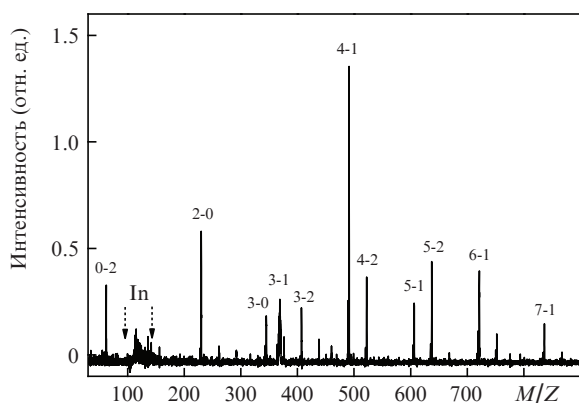


Рис.12. Масс-спектр нейтральных кластеров In_nP_m в продуктах лазерной абляции InP ($\lambda = 1064$ нм, $F_0 = 500$ мДж/см²). Ионизация осуществлялась расфокусированным излучением ArF-лазера с плотностью энергии ~ 20 мДж/см². Детектор был заблокирован во время прихода доминирующих ионов In^+ с помощью фильтра (блокируемый интервал показан штриховыми стрелками).

4.3. Влияние числа лазерных импульсов на состав продуктов абляции

Чтобы проследить эволюцию процесса лазерного испарения по мере облучения мишеней ZnO и InP, были проведены масс-спектрометрические измерения выхода основных нейтральных продуктов абляции этих материалов при воздействии отдельных последовательных импульсов на одну и ту же точку исходно свежей поверхности. Плотность энергии облучения при этом поддерживалась постоянной, а время задержки τ соответствовало наибольшему сигналу частиц (максимуму ВП распределений). На рис.13,а представлены результаты таких измерений для атомов Zn и молекул O_2 в продуктах абляции ZnO импульсами излучения с $\lambda = 1064$ нм и $F_0 = 3$ Дж/см² (т.е. при наиболее благоприятных условиях для генерации кластеров, см. разд.4.1). Сначала, при воздействии первых нескольких импульсов, выход частиц уменьшается, достигая минимума, а затем снова возрастает и после ~ 1000 импульсов выходит на квазистационарный уровень

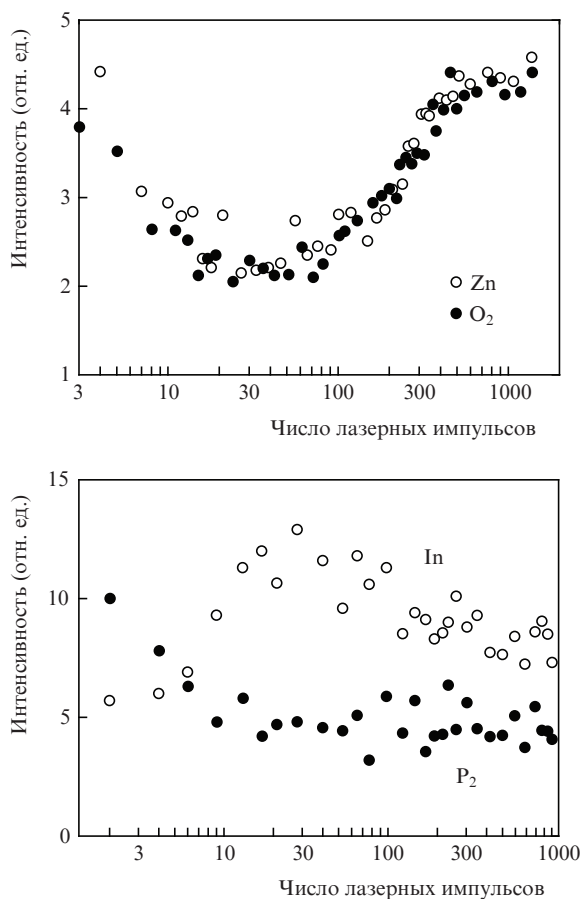


Рис.13. Зависимости выхода основных нейтральных продуктов абляции ZnO (а) и InP (б) от числа последовательных импульсов лазерного излучения с $\lambda = 1064$ нм при времени задержки $\tau = 30$ мкс и плотности энергии $F_0 = 3$ (а) и 0.5 Дж/см² (б).

и дальше практически не меняется. Аналогичные зависимости были получены для меньших значений F_0 (при этом для выхода на стационарный уровень нужно большее число импульсов), а также для импульсов лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм.

Такая немонотонная зависимость связана, по-видимому, со сложной модификацией поверхности ZnO в процессе облучения и изменением ее оптических свойств, в частности вследствие генерации кислородных вакансий [21]. Более важным в контексте лазерного синтеза кластеров является тот факт, что отношение выходов цинка и кислорода остается постоянным (равным ~ 1 в пределах погрешности измерений). Это означает, что лазерное испарение ZnO в данных условиях происходит конгруэнтно без изменения состава поверхности мишени, аналогично тому, как это имеет место при обычном термическом нагреве. В то же время неконгруэнтное испарение, очевидно, имеет место при воздействии на ZnO импульсов излучения с $\lambda = 193$ нм, когда поверхность обогащается цинком [37] и наблюдается генерация нестехиометрических кластеров (см. разд.4.1).

Совершенно иначе по мере облучения мишени эволюционирует состав продуктов абляции InP. На рис.13,б приведены зависимости выходов атомов In и молекул P₂ от числа импульсов для оптимальных с точки зрения генерации кластеров условий абляции ($\lambda = 1064$ нм, $F_0 = 500$ мДж/см²). При облучении свежей поверхности первыми несколькими импульсами сигнал более летучего фос-

фора значительно превышает сигнал индия. Воздействие последующих импульсов приводит к резкому снижению выхода фосфора и, наоборот, к увеличению абсолютного выхода индия. После нескольких сотен импульсов оба сигнала выходят на квазистационарные уровни, причем выход индия превышает выход фосфора. Аналогичные зависимости были зарегистрированы нами и для излучения с $\lambda = 532$ нм, а ранее наблюдались для $\lambda = 337$ нм [36]. Естественное объяснение этого заключается в том, что, как и при термическом нагреве, испарение является неконгруэнтным и мишень теряет при облучении непропорционально много фосфора. Действительно, исследования поверхности InP после облучения импульсами излучения с $\lambda = 532$ нм показали, что при превышении плотностью энергии излучения некоторого порогового значения поверхность обогащается индием [82]. Важно отметить, однако, что наблюдаемый выход указанных зависимостей на квазистационарный уровень после достаточно большого числа лазерных импульсов (рис.13,б) указывает на то, что в целом (интегрально) испарение становится конгруэнтным, несмотря на избыток индия на поверхности. Это возможно при условии, что фосфор и индий испаряются на разных временных масштабах. Ниже мы покажем, что это условие действительно реализуется в многоимпульсном режиме абляции InP.

Экспериментальные результаты, представленные в этом разделе, свидетельствуют о том, что процесс формирования кластеров при лазерной абляции полупроводников ZnO и InP существенно зависит от того, как соотносятся между собой энергия кванта излучения $\hbar\omega$ и ширина запрещенной зоны полупроводника E_g . При $\hbar\omega > E_g$ наблюдаются только заряженные кластеры, и эффективность их образования быстро падает по мере облучения мишени. Напротив, при $\hbar\omega < E_g$ в продуктах абляции в значительных количествах наблюдаются как заряженные, так и нейтральные кластеры, а продолжительное облучение мишени не приводит к заметному уменьшению их числа. Для объяснения этих фактов необходимы, очевидно, дополнительные детальные исследования. Мы можем предположить, что такое поведение обусловлено сильным различием в оптических свойствах полупроводника для двух рассматриваемых случаев, в частности в коэффициентах поглощения. При $\hbar\omega > E_g$ энергия лазерного излучения поглощается в тонком приповерхностном скин-слое, поэтому трудно одновременно удовлетворить двум требованиям, выполнение которых необходимо для агрегации частиц в факеле: обеспечению достаточно большой плотности частиц (т.е. большой глубине абляции) и относительно низкой их температуры, когда в факеле могут создаваться высокие степени пересыщения паров [14, 20, 83, 84]. Кроме того, в этом случае, как правило, значительную роль в процессе абляции играют нетепловые (электронные) механизмы [35], приводящие к прямому разрыву связей атомов на поверхности и эффективному удалению более летучего компонента (в том числе и для таких материалов как ZnO, испаряющихся конгруэнтно при термическом нагреве). Для низкоэнергетичных квантов ($\hbar\omega < E_g$) коэффициент поглощения мал, и излучение глубоко проникает в мишень. В этих условиях более вероятно найти режим облучения, когда испаряется достаточно большое количество вещества при не слишком высокой температуре. Такие благоприятные для формирования кластеров режимы реализуются, как показано в настоящей работе, лишь в узких диапазонах интенсивности излучения.

5. Динамика разлета продуктов абляции

Для более детального анализа процессов лазерного испарения бинарных полупроводников и формирования кластеров были проведены исследования динамики разлета основных продуктов абляции ZnO и InP путем варьирования времени задержки τ между лазерным импульсом и импульсом ионизации. На рис.14,*а* показаны ВП распределения нейтральных частиц Zn и O₂ для оптимальных условий абляции ZnO ($\lambda = 1064$ нм, $F_0 = 3$ Дж/см²), соответствующих наибольшему выходу кластеров (см. рис. 7 и 9). Видно, что атомы цинка и молекулы кислорода имеют одинаковую среднюю скорость и разлетаются совместно, несмотря на значительное различие в массах этих частиц. Это свидетельствует о том, что гидродинамическая (столкновительная) стадия расширения факела является достаточно продолжительной [45], что благоприятствует процессу агрегации. Столкновения частиц разного сорта в этих условиях равновероятны, и, следовательно, кластеры могут самоорганизовываться в наиболее предпочтительные стабильные структуры, являющиеся, по всей видимости, стехиометрическими в случае оксида цинка.

Совершенно иной характер разлета факела наблюдается при абляции фосфида индия. На рис.14,*б* приведены ВП распределения атомов In и молекул P₂, полученные для условий абляции, соответствующих максимальному выходу кластеров ($\lambda = 1064$ нм, $F_0 = 500$ мДж/см², см.

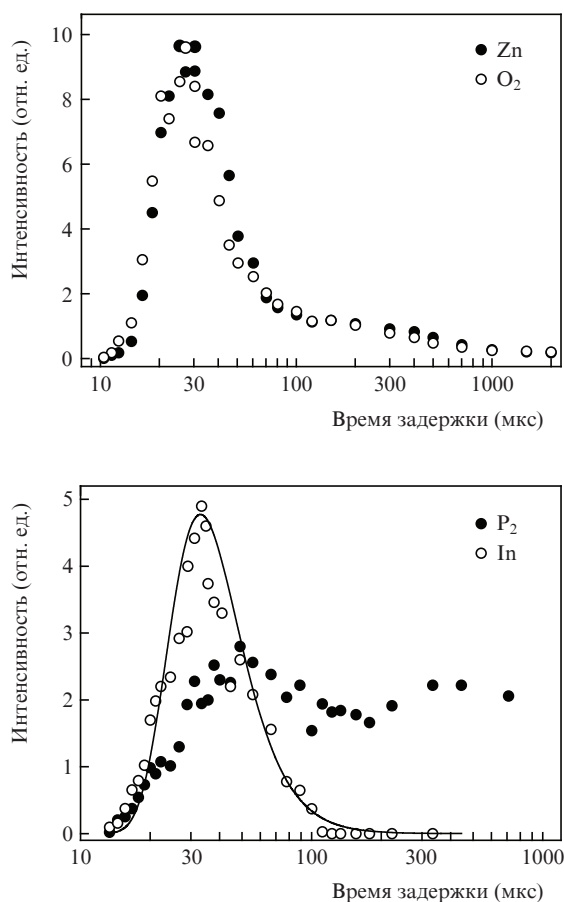


Рис.14. Времяпролетные распределения основных нейтральных продуктов абляции ZnO при $F_0 = 3$ Дж/см² (*а*) и InP при $F_0 = 0.5$ Дж/см² (*б*) лазерным излучением с $\lambda = 1064$ нм. Сплошная кривая – аппроксимация данных для атомов индия распределением Максвелла–Больцмана с эффективной температурой 15000 К.

рис.12). Распределение атомов индия аналогично наблюдаемому для Zn и O₂ при абляции ZnO (рис.14,*а*) – оно однопиковое и достаточно узкое, а максимум приходится на то же значение $\tau \approx 30$ мкс (соответствующая наиболее вероятная скорость составляет ~ 2 км/с). Аппроксимация ВП распределения индия равновесным распределением Максвелла–Больцмана (сплошная кривая на рис.14,*б*) дает разумную эффективную температуру частиц в факеле ~ 15000 К. В то же время более легкие молекулы P₂ прилетают в точку регистрации с заметным опозданием по сравнению с атомами индия. В ВП распределении молекул фосфора это проявляется в виде медленного хвоста (рис.14,*б*). При увеличении плотности энергии облучения до 700 мДж/см² и выше эти медленные молекулы становятся доминирующими. Аналогичные ВП распределения с задержанным хвостом получены и для других частиц фосфора (P, P₃ и P₄) при абляции InP импульсами излучения с $\lambda = 532$ и 1064 нм. Эту особенность разлета частиц фосфора можно объяснить конгруэнтностью (в целом за импульс) испарения InP при многоимпульсном лазерном воздействии (см. разд.4). Действительно, поверхность мишени при этом обогащена индием, и большая часть атомов In при тепловом механизме абляции испаряется в течение действия лазерного импульса, когда температура поверхности максимальна (см. разд.3). При этом нагрев мишени излучением приводит к активации процесса диффузии в приповерхностном слое и частичной компенсации недостатка более летучего компонента на поверхности [52, 53]. Продиффундировавшие из глубины мишени к поверхности частицы фосфора испаряются в течение достаточно долгого времени в процессе остывания мишени (по крайней мере до температуры поверхности $T_s \sim 600$ К [31]), что и проявляется в виде хвоста распределения молекул P₂ на рис.14,*б*. Чем выше интенсивность облучения, тем выше степень обогащения поверхности индием и, следовательно, тем больше частиц фосфора испаряется с задержкой, обеспечивая стехиометрию испарения при многоимпульсном облучении InP. Разнесенность во времени процессов испарения индия и фосфора при лазерной абляции InP, а также разные скорости частиц In и P₂ при разлете приводят к тому, что эти частицы имеют мало шансов столкнуться друг с другом в процессе разлета, тогда как вероятность столкновений частиц индия между собой велика. Это объясняет, почему наблюдаемые при абляции InP кластеры существенно обогащены индием.

Представленные экспериментальные результаты указывают на то, что характер лазерного испарения бинарных полупроводников (конгруэнтное или неконгруэнтное) во многом такой же, как и при обычном термическом нагреве. Это дает возможность предсказывать состав частиц в продуктах абляции (будут или не будут они стехиометрическими) на основе термодинамических свойств испаряемых материалов. Вопрос о том, почему одни сложные полупроводники (например, ZnO) испаряются конгруэнтно, а другие (такие, как InP) – нет, выходит за рамки настоящей работы и требует отдельного исследования. На наш взгляд, характер испарения определяется во многом диапазоном концентраций компонентов, в котором вещество остается термодинамически стабильным (или, другими словами, существованием у исследуемого соединения областей гомогенности в конденсированной фазе [85]). Чем больше этот диапазон, тем сильнее может быть нарушение стехиометрии при испарении. Физически это, по-видимому, означает, что соединения с пере-

менным составом могут при нагревании структурно трансформироваться таким образом, чтобы освободить более летучий компонент. Так, при плавлении некоторых бинарных полупроводников в них возможно образование кластеров и разветвленных цепей из атомов одного компонента [86]. Что касается рассматриваемых здесь материалов, то известно, что кристаллическая структура ZnO стабильна лишь в очень узком диапазоне концентраций компонентов (отклонение от стехиометрического состава составляет не более 0.1 ат.% [87]). Следовательно, ZnO испаряется конгруэнтно. Напротив, фосфид индия остается стабильным в широком диапазоне концентраций компонентов (по крайней мере от 0 до 55 ат.% фосфора [88]), поэтому его испарение происходит неконгруэнтно.

6. Заключение

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования формирования кластеров при импульсной лазерной абляции в вакууме двух бинарных полупроводников, ZnO и InP, наноструктуры на основе которых являются перспективными для многих приложений. Для абляции использовались наносекундные и фемтосекундные лазерные импульсы в широком диапазоне длин волн лазерного излучения – от УФ до ИК. Основное внимание уделено анализу механизмов абляции и исследованию малых кластеров в продуктах абляции, служащих зародышами для роста кластеров большего размера (механизмы и условия формирования, состав кластеров, реакционная способность). На примере фосфида индия показано, что для умеренных и высоких интенсивностей излучения (выше порога плавления) процесс абляции хорошо описывается тепловой моделью. При низких интенсивностях излучения обнаружена эффективная десорбция с поверхности, которая не может быть объяснена тепловым механизмом. Развита модель нетепловой эмиссии частиц с поверхности полупроводника на основе механизма неравновесного испарения, предложенного Стрекаловым [68]. В узких диапазонах плотностей энергии облучения в продуктах абляции ZnO и InP зарегистрированы нейтральные и заряженные кластеры различной стехиометрии.

Установлено, что наиболее эффективно кластеры образуются при абляции полупроводников излучением с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны. В этом случае кластеры оксида цинка являются преимущественно стехиометрическими, а распределение заряженных кластеров по размерам не содержит каких-либо выделенных размеров. В масс-спектре нейтральных кластеров доминирует пик, соответствующий тетрамеру (ZnO)₄, что связано, по-видимому, с фрагментацией нейтральных кластеров большего размера под действием диагностического электронного пучка. Напротив, все зарегистрированные кластеры In_nP_m (нейтральные и заряженные) являются нестехиометрическими, существенно обогащенными индием (число атомов P в кластере не превышает трех), а наибольшую концентрацию имеет «магический» кластер In₄P.

Найдено, что малые стехиометрические кластерные катионы (ZnO)_n⁺ обладают высокой реакционной способностью по отношению к водороду. На основе масс-спектрометрического анализа эволюции состава лазерного факела при воздействии на полупроводники последовательности лазерных импульсов и исследования динамики разлета факела установлено, что лазерная абляция оксида цинка происходит конгруэнтно в широком диапазоне

условий облучения. Более того, при определенных интенсивностях облучения ZnO основные продукты абляции разлетаются совместно, что создает благоприятные условия для формирования стехиометрических кластеров. Напротив, абляция фосфида индия сопровождается преимущественной потерей фосфора облучаемой поверхностью. Обнаружен эффект задержанного испарения фосфора при облучении InP в многоимпульсном режиме абляции. Эффект объясняется активацией диффузии фосфора к поверхности под действием лазерного излучения. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что характер лазерной абляции бинарных полупроводников (конгруэнтное или неконгруэнтное испарение) является определяющим при формировании состава кластеров в продуктах абляции.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Н.М.Булгакову и Й.Бонзе (J.Vonse) за полезные и стимулирующие обсуждения работы. Образцы фосфида индия были любезно предоставлены Й.Бонзе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-91291-ИНИС).

1. Алферов Ж.И. *УФН*, **172**, 1068 (2002).
2. Pearsall T.P. (Ed.). *Properties, Processing and Applications of Indium Phosphide* (London: IEE Publishing, 2000).
3. Jagadish C., Pearton S. (Eds). *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (Oxford – Amsterdam: Elsevier, 2006).
4. Chandrasekhar S. *Solid-State Electron.*, **41**, 1413 (1997).
5. Haug H., Koch S.W. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (Singapore: World Scientific Publishing, 1994).
6. Morales-Acevedo A. *Solar Energy*, **80**, 675 (2006).
7. Zweibel K. *Science*, **328**, 699 (2010).
8. Xu S., Ziegler J., Nann T. *J. Mater. Chem.*, **18**, 2653 (2008).
9. Late J.D., Misra P., Singh B.N., Kukreja L.M., Joag D.S., More M.A. *Appl. Phys. A*, **95**, 613 (2009).
10. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
11. Huang M.H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. *Science*, **292**, 1897 (2001).
12. Chelnokov E.V., Bityurin N., Ozerov I., Marine W. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 171119 (2006).
13. Johnston R.L. *Atomic and Molecular Clusters* (London: CRC Press, 2002).
14. Смирнов Б.М. *УФН*, **173**, 609 (2003).
15. Макаров Г.Н. *УФН*, **176**, 121 (2006).
16. Patrone L., Nelson D., Safarov V.I., Sentsis M., Marine W. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3829 (2000).
17. Seto T., Orii T., Hirasawa M., Aya N. *Thin Solid Films*, **437**, 230 (2003).
18. Luk'yanchuk B., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, **154-155**, 314 (2000).
19. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. *УФН*, **172**, 301 (2002).
20. Bulgakov A.V., Ozerov I., Marine W. *Appl. Phys. A*, **79**, 1591 (2004).
21. Ozerov I., Nelson D., Bulgakov A.V., Marine W., Sentsis M. *Appl. Surf. Sci.*, **212-213**, 349 (2003).
22. Neretina S., Mascher P., Hughes R.A., Braidy N., Gong W.H., Britten J.F., Preston J.S., Sochinskii N.V., Dippe P. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133101 (2006).
23. Bonse J., Munz M., Sturm H. *J. Appl. Phys.*, **97**, 013538 (2005).
24. Kolenbrander K.D., Mandich M.L. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2169 (1990).
25. Ozerov I., Bulgakov A.V., Nelson D.K., Castell R., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 1 (2005).
26. Jadraque M., Domingo C., Martin M. *J. Appl. Phys.*, **104**, 024306 (2008).
27. Bulgakov A.V., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G., Ozerov I., Marine W. *Appl. Phys. A*, **101**, 585 (2010).
28. Bulgakov A.V., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G., Ozerov I., Marine W. *AIP Conf. Proc.*, **1278**, 78 (2010).
29. Львов Б.В. *Терморазложение твердых и жидких веществ* (СПб.: изд-во Политехнического ун-та, 2006).
30. Anthrop D.F., Searcy A.W. *J. Phys. Chem.*, **68**, 2335 (1964).

31. Farrow R.F.C. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7**, 2436 (1974).
32. Fang R., Brebrick R.F. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 443 (1996).
33. Alexeev A.N., Karpov S.Yu., Maiorov M.A., Myachin V.E., Pogorelsky Yu.V., Sokolov I.A. *J. Cryst. Growth*, **166**, 167 (1996).
34. L'vov B.V. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **96**, 487 (2009).
35. Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 2000).
36. Dubreuil B., Gibert T. *J. Appl. Phys.*, **76**, 7545 (1994).
37. Claeysens F., Cheesman A., Henley S.J., Ashfold M.N.R. *J. Appl. Phys.*, **92**, 6886 (2002).
38. Brewer P.D., Zinck J.J., Olson G.L. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2526 (1990).
39. Abe K., Eryu O., Nakashima S., Terai M., Kubo M., Niraula M., Yasuda K. *J. Electron. Mater.*, **34**, 1428 (2005).
40. Garcia K.K., Lindner H., von Bohlen A., Vadla C., Niemax K. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **23**, 470 (2008).
41. Aubriet F., Poleunis C., Muller J.-F., Bertrand P. *J. Mass Spectrometry*, **41**, 527 (2006).
42. Kukreja L.M., Rohlfing A., Misra P., Hellinkamp F., Dreiswerd K. *Appl. Phys. A*, **78**, 641 (2004).
43. McLoughlin C., Hough P., Costello J., Mosnier J.-P. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5338 (2009).
44. Bulgakov A.V., Predtechensky M.R., Mayorov A.P. *Appl. Surf. Sci.*, **96-98**, 159 (1996).
45. Bulgakov A.V., Bobrenok O.F., Kosyakov V.I. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 19 (2000).
46. Marine W., Bulgakova N.M., Patrone L., Ozerov I. *Appl. Phys. A*, **79**, 771 (2004).
47. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. *Действие излучения большой мощности на металлы* (М.: Наука, 1970).
48. Батанов В.А., Бункин Ф.В., Прохоров А.М., Федоров В.Б. *ЖЭТФ*, **63**, 586 (1972).
49. Tokarev V.N., Lunney J.G., Marine W., Sentis M. *J. Appl. Phys.*, **78**, 1241 (1995).
50. Булгаков А.В., Булгакова Н.М. *Квантовая электроника*, **27**, 154 (1999).
51. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V. *Appl. Phys. A*, **73**, 199 (2001).
52. Zhvavyi S.P., Zykov G.L. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 586 (2006).
53. Bulgakova O.A., Bulgakova N.M., Zhukov V.P., *Appl. Phys. A*, **101**, 53 (2010).
54. Самохин А.А. *Труды ФИАН*, **13**, 3 (1988).
55. Miotello A., Kelly R. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3535 (1995).
56. Анисимов С.И. *ЖЭТФ*, **54**, 339 (1968).
57. Tmar M., Gabriel A., Chatillon C., Ansara I. *J. Cryst. Growth*, **68**, 557 (1984).
58. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/>.
59. Kudman I., Steigmeier E.F. *Phys. Rev.*, **133**, 1665 (1964).
60. Itagaki K., Yamaguchi K. *Thermochim. Acta*, **163**, 1 (1990).
61. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966).
62. Itoh N. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **27**, 155 (1987).
63. Лазнева Э.Ф. *Лазерная десорбция* (Л.: изд-во Ленинградского ун-та, 1990).
64. Kanasaki J., Okano A., Ishikawa K., Nakai Y., Itoh N. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **101**, 93 (1995).
65. Wu Z. *Phys. Lett. A*, **131**, 486 (1988).
66. Sumi H. *Surf. Sci.*, **248**, 382 (1991).
67. Marine W., Bulgakova N.M., Patrone L., Ozerov I. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094902 (2008).
68. Стрекалов В.Н. *ФТТ*, **20**, 1939 (1986).
69. Raff M., Schütze M., Trappe C., Hannot R., Kurz H. *Phys. Rev. B*, **50**, 11031 (1994).
70. Panish M., Arthur J. *J. Chem. Thermodyn.*, **2**, 299 (1970).
71. Lietoila A., Gibbons J. *J. Appl. Phys.*, **53**, 3207 (1982).
72. Васильев В.П., Гашон Ж.-К. *Неорганические материалы*, **42**, 1293 (2006).
73. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., Babich L.P. *Appl. Phys. A*, **79**, 1323 (2004).
74. Hagen O.F., Obert W. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1793 (1972).
75. Golomb D., Good R.E., Balley A.B., Busby M.R., Dawbarn R. *J. Chem. Phys.*, **57**, 3844 (1972).
76. Beuhler R.J., Friedman L. *Nucl. Instrum. Meth.*, **170**, 309 (1980).
77. Hedén M., Kjellberg M., Bulgakov A.V., Hansen K., Campbell E.E.B. *Eur. Phys. J. D*, **43**, 255 (2007).
78. Reber A.C., Khanna S.N., Hunjan J.S., Beltran M.R. *Eur. Phys. J. D*, **43**, 221 (2007).
79. Al-Sunaidi A.A., Sokol A.A., Catlow C.R.A., Woodley S.M. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18860 (2008).
80. Campbell E.E.B., Hansen K., Hedén M., Kjellberg M., Bulgakov A.V. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 1183 (2006).
81. Ye M., Grigoropoulos C.P. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5183 (2001).
82. Moison J.M., Bensoussan M. *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 315 (1982).
83. Райзер Ю.П. *ЖЭТФ*, **37**, 1741 (1959).
84. Bulgakov A.V., Ozerov I., Marine W. *Thin Solid Films*, **453-454**, 557 (2004).
85. Гусев А.И. *ТВТ*, **29**, 695 (1991).
86. Godlevsky V.V., Derby J.J., Chelikowsky J.R. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4959 (1998).
87. Wriedt H.A. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **8**, 166 (1987).
88. Shafer M., Weiser K. *J. Phys. Chem.*, **61**, 1424 (1957).