

П.О. ГЕНЦАРЬ, С.М. ЛЕВИЦЬКИЙ, О.В. СТРОНСЬКИЙ

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: levytyskyi@ua.fm)

ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ (ДОВЖИНА ЕЛЕКТРОМАГНІТНОЇ ХВИЛІ 266 нм) НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ CdTe ТА Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te В ОБЛАСТІ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ОПТИЧНОГО ПЕРЕХОДУ E₀

УДК 539.2:621.315.548.0:
612.029.62, 621.315.592

В даній роботі проведено оптичні дослідження спектрів пропускання та відбивання монокристалів p-CdTe(111), а також твердого розчину Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te в діапазоні (0,8–1,7) · 10⁻⁶ м до та після лазерного опромінення на довжині електромагнітної хвилі λ = 266 нм в інтервалі енергій 17,2–47,01 мДж/см². Встановлено, що основним механізмом впливу імпульсного лазерного опромінення на оптичні властивості тонких приповерхневих шарів досліджених кристалів є структурне гетерування, тобто поглинання, зумовлене наявністю ділянок напівпровідників, що мають дефектну структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки.

Ключові слова: CdTe, CdZnTe, пропускання, відбивання, поглинання, лазерне опромінення.

1. Вступ

Детектуючі системи, за допомогою яких можна ефективно виявляти та розрізняти небезпечні предмети і радіонукліди, є напівпровідникові сенсори, чутливі до різного роду іонізуючого випромінювання. У цьому аспекті особлива увага приділяється напівпровідниковим матеріалам CdTe та Cd_{1-x}Zn_xTe, що зумовлено їхніми привабливими фізичними характеристиками: елементи цієї сполуки мають порівняно великі атомні числа, значний поперечний переріз для фотоелектричного поглинання, достатню ширину забороненої зони, відповідно, високий питомий опір. Все це є тими перевагами, які роблять дані напівпровідники перспективним матеріалом для розробки ядерних детекторів, що можуть функціонувати при кімнатній температурі (без охолодження) і, як свідчать численні дослідження в усьому світі, на основі діодів

метал-Cd(Zn)Te проводиться багато спроб сконструювати інструменти для детектування та вимірювання рентгенівського і гамма випромінювання [1–5]. Одним із етапів виготовлення даних сенсорних структур є лазерна обробка поверхні матеріалу [6,7]. При вивченні впливу лазерного опромінення на функціональні матеріали електронної техніки дуже важливими є два параметри: енергія лазерного випромінювання E та величина фундаментального оптичного переходу напівпровідника E_0 .

Вивчення механізмів лазерного опромінення є важливим для подальшого 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 такі: іонізаційний механізм; механізм безвипромінювальної рекомбінації; механізм

© П.О. ГЕНЦАРЬ, С.М. ЛЕВИЦЬКИЙ,
О.В. СТРОНСЬКИЙ, 2021

випромінювальної рекомбінації; механізм ударної хвилі (структурне гетерування). Методи лазерного гетерування дозволяють уникати додаткових дефектів кристала і створювати необхідну конфігурацію деформаційного поля (локальні ділянки) [8–10].

2. Експериментальні результати та їх обговорення

В даній роботі з метою з'ясування механізмів впливу імпульсного лазерного опромінення на тонкі приповерхневі шари напівпровідників поміряно спектри пропускання та відбивання монокристалів p -CdTe(111) із питомим опором $\rho = (2-5) \cdot 10^9$ Ом·см; твердого розчину $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ із питомим опором $\rho = (0,5-3) \cdot 10^{10}$ Ом·см в діапазоні $(0,8-1,7) \cdot 10^{-6}$ м до та після лазерного опромінення.

Поверхня кристалів (досліджуваних зразків) піддавалась механічній обробці (різка, шліфування, полірування) із подальшою хімічною обробкою (промивання, травлення, промивання) та просушуванням зразків. На наступному етапі зразки, із лінійними розмірами $5 \times 5 \times 0,5$ мм³, піддавались лазерній обробці, а саме поверхня кристала була рівномірно опромінена при кімнатній температурі ($T = 300$ К), одиночними імпульсами випромінювання Nd:YAG лазера ($\lambda = 266$ нм) наносекундної тривалості ($\tau = 5-6$ нс) в інтервалі енергій $17,2-47,01$ мДж/см².

Кількісною характеристикою оптичного явища відбивання електромагнітних хвиль є енергетичний коефіцієнт відбивання R . Коефіцієнт відбивання R_{01} при нормальному падінні або відбивання R_{01} напівнескінченного ізотропного середовища (напівпровідника, твердого тіла) визначається таким співвідношенням:

$$R_{01} = \frac{(n - n_0)^2 + \chi^2}{(n + n_0)^2 + \chi^2}, \quad (1)$$

де n_0 , n – показники заломлення зовнішнього середовища та напівпровідника відповідно; χ – коефіцієнт екстинкції напівпровідника.

Оптична глибина d_{opt} проникнення електромагнітної хвилі в напівпровідниковий матеріал дорівнює $1/\alpha$, де α – коефіцієнт поглинання напівпровідника. Для напівпровідників α вище краю поглинання має порядок 10^4-10^6 см⁻¹, тому при відби-

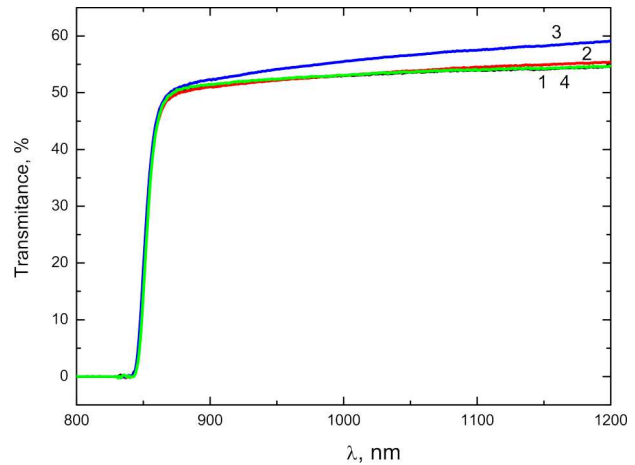


Рис. 1. Спектри пропускання монокристалів p -CdTe(111): вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями $17,2$ мДж/см²; $30,84$ мДж/см²; $47,01$ мДж/см² криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

ванні електромагнітна хвиля буде зондувати тільки дуже тонкий шар в близькості поверхні зразка (близько 1 мкм або менше).

Із класичної фізики відомо, що пропускання функціональних матеріалів електронної техніки для довжини світлової хвилі λ виражається через коефіцієнт відбивання R_{01} , показник поглинання α та товщину зразка d за допомогою співвідношення

$$T = \frac{(1 - R_{01})^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_{01}^2 e^{-\alpha d}}. \quad (2)$$

На рис. 1 показано оптичні спектри пропускання $T = f(\lambda)$ монокристалів p -CdTe(111) із питомим опором $\rho = (2-5) \cdot 10^9$ Ом·см (вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені густинами енергій $17,2$ мДж/см²; $30,84$ мДж/см²; $47,01$ мДж/см² криві 2–4 відповідно). Як видно із рисунка, пропускання монокристалів p -CdTe (111) практично не змінюється при даній лазерній обробці, тобто зміни оптичних констант (показника заломлення n , коефіцієнта екстинкції χ , коефіцієнта поглинання α) не є суттєвими.

На рис. 2 показано оптичні спектри пропускання $T = f(\lambda)$ твердого розчину $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ із питомим опором $\rho = (0,5-3) \cdot 10^{10}$ Ом·см (вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями $17,2$ мДж/см²; $30,84$ мДж/см²; $47,01$ мДж/см² криві 2–4 відповідно). Як видно із рисунка, при

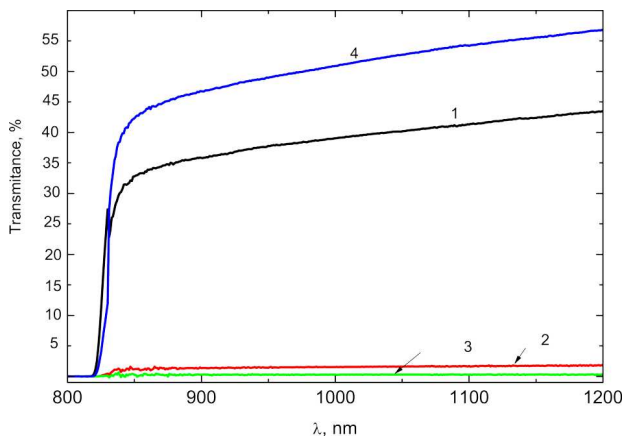


Рис. 2. Спектри пропускання твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$: вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

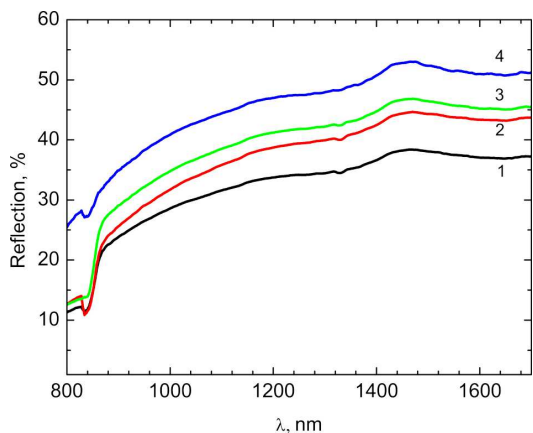


Рис. 3. Спектри відбивання монокристалів $p-CdTe(111)$: вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

даному лазерному опроміненні твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ густинами енергії 17,2 мДж/см² та 30,84 мДж/см² пропускання даного матеріалу практично відсутнє, а при густині енергії 47,01 мДж/см² – збільшується у порівнянні із пропусканням вихідних зразків. Такий хід кривих пропускання можна пояснити змінами оптичних констант, при лазерному опроміненні, як тонких приповерхневих шарів досліджуваних матеріалів, так і їх об'єму.

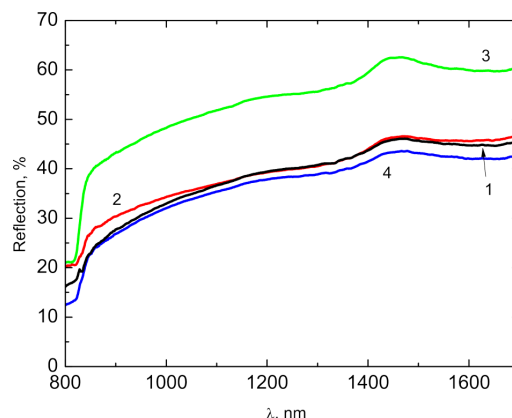


Рис. 4. Спектри відбивання твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$: вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

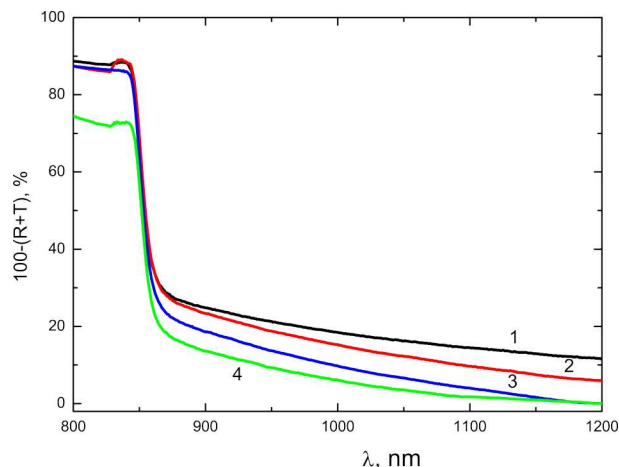


Рис. 5. Спектри поглинання монокристалів $p-CdTe(111)$: вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

На рис. 3, 4 наведено спектри оптичного відбивання монокристалів $p-CdTe(111)$ та твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ в області фундаментального оптичного переходу E_0 при даній лазерній обробці (криві 1 – вихідні зразки; криві 2–4 зразки, опромінені густинами енергій 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² відповідно). Як видно із рис. 3, 4, відбиваюча здатність досліджуваних матеріалів збільшується із збільшенням густини енергії лазерного опромінення. Це пояснює

ться інтегральним ефектом, тобто в процесі оптичного відбивання приймає участь тонкий приповерхневий шар напівпровідникового матеріалу та об'єм матеріалу (комплексний показник заломлення приповерхневого шару $\tilde{n}_s = n_s + i\chi_s$ відрізняється від комплексного показника заломлення об'ємного матеріалу $\tilde{n}_v = n_v + i\chi_v$). Отримані спектри відбивання зразків свідчать про те, що при опроміненні відбувається лазерно-стимульована взаємодія домішок і дефектів, що приводить до утворення нейтральних комплексів та зменшення інтенсивності процесів домішкового розсіювання, тобто в тонкому приповерхневому шарі досліджуваного матеріалу відбуваються структурні зміни. Поведінка спектрів відбивання досліджуваних зразків вказує, що основним механізмом дії лазерного опромінення є нетермічний механізм, а саме структурне гетерування.

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

Побудовані оптичні спектри поглинання $D = [1 - (T + R)] = f(\lambda)$ вказаних матеріалів повністю корелюють із оптичними спектрами пропускання $T = f(\lambda)$ та відбивання $R = f(\lambda)$. Із спектрів поглинання (рис. 5, 6) 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 монокристалів *p*-CdTe(111) після лазерної обробки густинами енергії 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² стає меншим у порівнянні із вихідними зразками (рис. 5). Для твердого розчину Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te поглинання досліджуваних зразків значно збільшується при лазерній обробці густинами енергії 17,2 мДж/см² та 30,84 мДж/см² (рис. 6 криві 2, 3), та значно зменшується при лазерній обробці густинами енергії 47,01 мДж/см² (рис. 6 крива 4). Слід відзначити, що в твердих розчинах, як правило, існують неоднорідності як по поверхні, так і по об'єму зразка.

Виходячи з принципу невизначеності Гейзенберга для енергії E і часу t ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$) релакса-

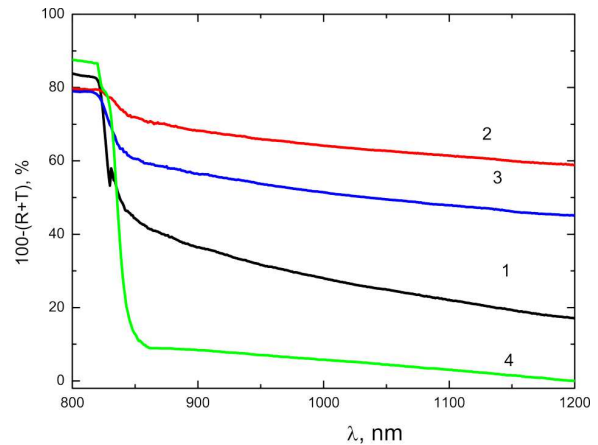


Рис. 6. Спектри поглинання твердого розчину Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te: вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см²; 30,84 мДж/см²; 47,01 мДж/см² криві 2–4 4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

ційні 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 τ – час енергетичної релаксації фотогенерованих носіїв заряду [11].

Згідно з експериментальними даними, по оптичних спектрах пропускання та відбивання (рис. 1–4) для монокристалів *p*-CdTe(111) із питомим опором $\rho = (2-5) \cdot 10^9$ Ом·см; твердого розчину Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te із питомим опором $\rho = (0,5-3) \cdot 10^{10}$ Ом·см енергетичне уширення оптичних спектрів даних матеріалів дорівнює 0,05 еВ; 0,071 еВ, відповідно.

Час енергетичної релаксації фотогенерованих носіїв заряду τ для монокристалів *p*-CdTe(111); твердий розчин Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te дорівнює $1,316 \times 10^{-14}$ с; $0,927 \cdot 10^{-14}$ с відповідно.

Згідно з літературними даними [12–14] оксидні покриття поверхонь досліджених матеріалів – це аморфні плівки, товщина яких коливається в границях 0,5–7 нм. Слід відзначити, що на інтерфейсі напівпровідник–окисел існує перехідний шар окислу.

3. Висновки

Проведені оптичні дослідження спектрів пропускання та відбивання монокристалів *p*-CdTe(111),

твердого розчину $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ в діапазоні $(0,8-1,7) \cdot 10^{-6}$ м до та після лазерного опромінення на довжині електромагнітної хвилі $\lambda = 266$ нм в інтервалі енергій 17,2–47,01 мДж/см² показали:

а) збільшення відбиваючої здатності досліджуваних матеріалів при даній лазерній обробці, що пояснюється інтегральним ефектом, тобто в процесі оптичного відбивання приймає участь тонкий приповерхневий шар напівпровідникового матеріалу та об'єм матеріалу (комплексний показник заломлення приповерхневого шару $\tilde{n}_s = n_s + i\chi_s$ відрізняється від комплексного показника заломлення об'ємного матеріалу $\tilde{n}_v = n_v + i\chi_v$). Отримані спектри відбивання зразків свідчать про те, що при опроміненні відбувається лазерно-стимульована взаємодія домішок і дефектів, що приводить до утворення нейтральних комплексів та зменшення інтенсивності процесів домішкового розсіювання;

б) експериментальні дослідження показали, що основним механізмом впливу імпульсного лазерного опромінення на оптичні властивості тонких приповерхневих шарів досліджених кристалів є структурне гетерування, тобто поглинання, зумовлене наявністю ділянок напівпровідників, що мають дефектну структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки. В монокристалах $p\text{-CdTe}(111)$ та твердого розчину $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ роль гетера виконують окисли кадмію, телуру, цинку та їх комплекси.

1. Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк. *Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості* (Іван Федоров, 2000).
2. В.І. Хіврич. *Ефекти компенсації та проникаючої радіації в монокристалах CdTe* (Інститут ядерних досліджень, 2010).
3. P.J. Sellin. Recent advances in compound semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods A* **513**, 332 (2003).
4. T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunnett, L. Franks, R.B. James. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. *Mater. Sci. Eng. R* **32**, 103 (2001).

5. A. Owens, A. Peacock. Compound semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods A* **531**, 18 (2004).
6. V.A. Gnatyuk, S.N. Levytskyi, O.I. Vlasenko, T. Aoki. Formation of doped nano-layers in CdTe semiconductor crystals by laser irradiation with nanosecond pulses. *Thai J. Nanosci. Nanotechnol.* **1**, No. 2, 7 (2016).
7. П.О. Генцарь, О.І. Власенко. *Електронні явища в оптичних спектрах приповерхневих шарів та об'єму матеріалів IV, A_{III}B_V, A_{II}B_{VI}, та A_{III}B_{VI} груп* (АРТ ОК, 2017) [ISBN: 978-966-97621-3-9].
8. В.А. Зуев, В.Г. Литовченко, В.Г. Попов. *Квантовая электроника* **23**, 33 (1982).
9. В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Г.Г. Червяков, Е.Б. Яковлев. *Взаимодействие лазерного излучения с веществом* (Физматлит, 2008).
10. У. Дьюли. *Лазерная технология и анализ материалов* (Мир, 1986).
11. А.М. Евстигнеев, П.А. Генцар, С.А. Груша, Р.В. Конакова, А.Н. Красику, О.В. Снитко, Ю.А. Тхорик. Столкновительное уширение оптических спектров и его связь с подвижностью. *ФТП* **21** (6), 1138 (1987).
12. Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (Мир, 1990).
13. *Проблемы физики поверхности полупроводников* (Наукова думка, 1981).
14. В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Наукова думка, 1988).

Одержано 16.02.20

P.O. Gentsar, S.M. Levytskyi, A.V. Stronski

INFLUENCE OF PULSED 266-nm LASER RADIATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CdTe AND Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te IN THE REGION OF THE FUNDAMENTAL OPTICAL TRANSITION

Optical research of the transmittance and reflectance spectra of $p\text{-CdTe}(111)$ single crystals and $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ solid solution specimens in a spectral interval of $(0.8 \div 1.7) \times 10^{-6}$ m before and after their laser irradiation at the wavelength $\lambda = 266$ nm to energy doses of 17.2–47.01 mJ/cm² has been carried out. The structural gettering, i.e. the absorption due to the presence of regions in semiconductors with a defect structure that can actively absorb point defects and bind impurities, was found to be the main mechanism of influence of a pulsed laser radiation on the optical properties of thin near-surface layers in the studied crystals.

Keywords: CdTe, CdZnTe, transmission, reflection, absorption, laser irradiation.