

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<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te В ОБЛАСТІ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ОПТИЧНОГО ПЕРЕХОДУ E<sub>0</sub>

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<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te в діапазоні (0,8–1,7) · 10<sup>-6</sup> м до та після лазерного опромінення на довжині електромагнітної хвилі λ = 266 нм в інтервалі енергій 17,2–47,01 мДж/см<sup>2</sup>. 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<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te, 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.

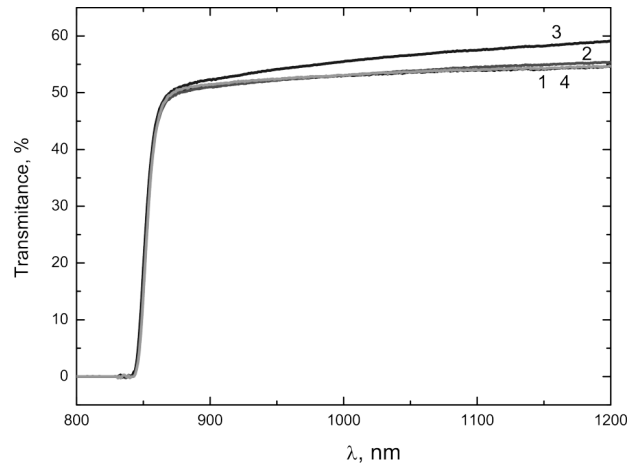
Поверхня кристалів (досліджуваних зразків) піддавалась механічній обробці (різка, шліфування, полірування) із подальшою хімічною обробкою (промивання, травлення, промивання) та просушуванням зразків. На наступному етапі зразки, із лінійними розмірами  $5 \times 5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, піддавались 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/см<sup>2</sup>.

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;  $\chi$  – коефіцієнт екстинкції напівпровідника.

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



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

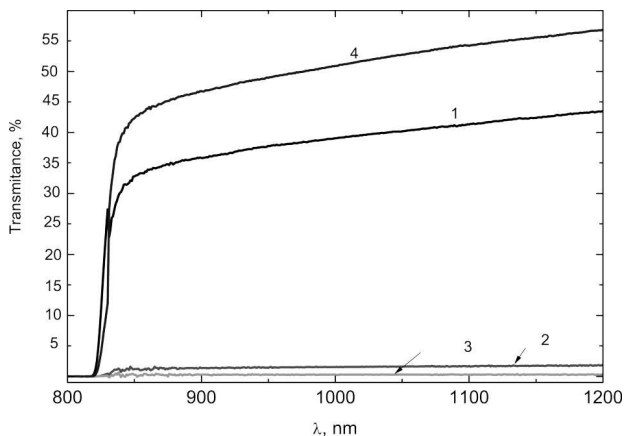
ванні електромагнітна хвиля буде зондувати тільки дуже тонкий шар в близькості поверхні зразка (близько  $1$  мкм або менше).

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

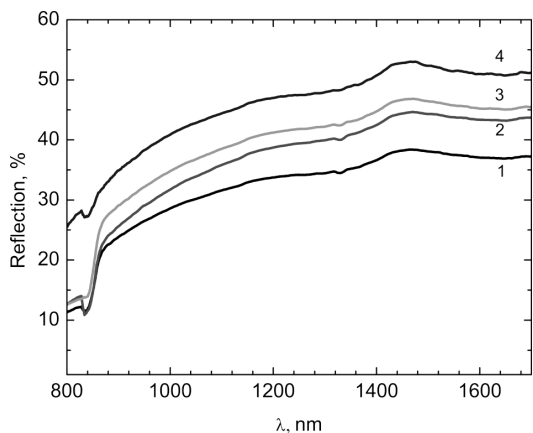
$$T = \frac{(1 - R_{01})^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_{01}^2 e^{-\alpha d}}. \quad (2)$$

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/см<sup>2</sup>;  $30,84$  мДж/см<sup>2</sup>;  $47,01$  мДж/см<sup>2</sup> 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  $\chi$ , коефіцієнта поглинання  $\alpha$ ) 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/см<sup>2</sup>;  $30,84$  мДж/см<sup>2</sup>;  $47,01$  мДж/см<sup>2</sup> криві 2–4 відповідно). Як видно із рисунка, при

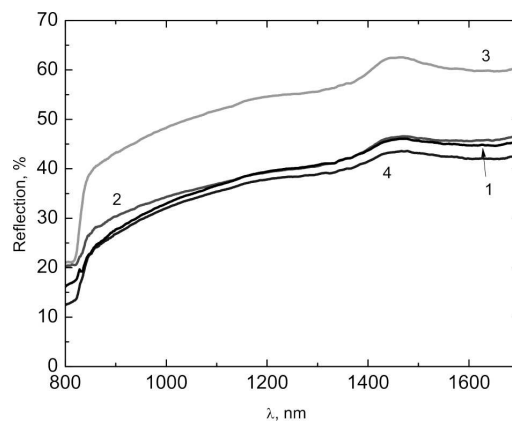


**Рис. 2.** Спектри пропускання твердого розчину  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ : вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

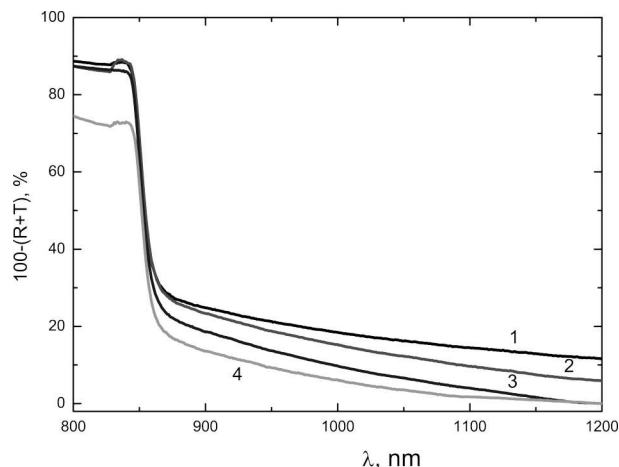


**Рис. 3.** Спектри відбивання монокристалів  $p-CdTe(111)$ : вихідний зразок – крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

даному лазерному опроміненні твердого розчину  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  густинами енергії 17,2 мДж/см<sup>2</sup> та 30,84 мДж/см<sup>2</sup> пропускання даного матеріалу практично відсутнє, а при густині енергії 47,01 мДж/см<sup>2</sup> – 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/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> 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  $\lambda$ .

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/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> стає меншим у порівнянні із вихідними зразками (рис. 5). Для твердого розчину Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te поглинання досліджуваних зразків значно збільшується при лазерній обробці густинами енергії 17,2 мДж/см<sup>2</sup> та 30,84 мДж/см<sup>2</sup> (рис. 6 криві 2, 3), та значно зменшується при лазерній обробці густинами енергії 47,01 мДж/см<sup>2</sup> (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-

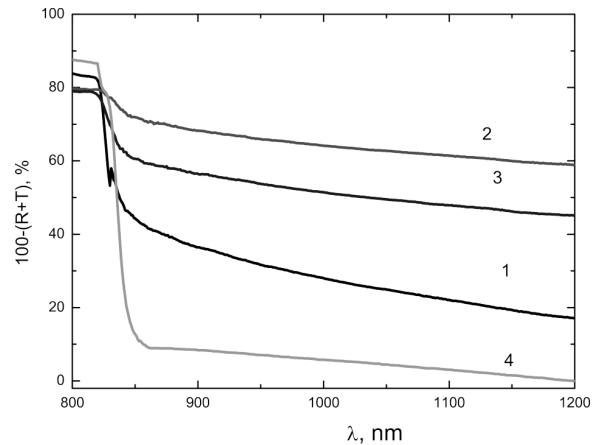


Рис. 6. Спектри поглинання твердого розчину Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te: вихідний зразок — крива 1 та зразки, опромінені енергіями 17,2 мДж/см<sup>2</sup>; 30,84 мДж/см<sup>2</sup>; 47,01 мДж/см<sup>2</sup> криві 2–4 відповідно. Довжина хвилі лазерного випромінювання 266 нм

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  $\tau$  — 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<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>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  $\tau$  для монокристалів  $p$ -CdTe(111); твердий розчин Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>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/см<sup>2</sup> 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<sub>III</sub>B<sub>V</sub>, A<sub>II</sub>B<sub>VI</sub>, та A<sub>III</sub>B<sub>VI</sub> 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. Красико, 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<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>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/cm<sup>2</sup> 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.