

Влияние импульсного лазерного облучения на оптические характеристики и фотопроводимость твердых растворов CdHgTe

© Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Лакеенков*, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Государственный научно-исследовательский институт редких металлов,
Москва, Россия

(Получена 23 сентября 1996 г. Принята к печати 25 декабря 1996 г.)

Путем численного моделирования процесса облучения $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ наносекундными импульсами излучения рубинового лазера определен порог плавления: $W_m = 40 \div 50 \text{ мДж/см}^2$ при исходной температуре кристаллов $T_0 = 100 \text{ К}$ и $W_m = 30 \div 40 \text{ мДж/см}^2$ при $T_0 = 300 \text{ К}$. Обнаружена лазерно-индуцированная модификация поверхности образца при облучении с плотностью энергии $W < W_m$, проявляющаяся в гашении стационарной фотопроводимости и росте коэффициента отражения. Лазерное воздействие с W выше порога плавления приводит к дальнейшему росту коэффициента отражения в области до $W \gtrsim 100 \text{ мДж/см}^2$ и падению при $W > 110 \text{ мДж/см}^2$. При надпороговом облучении зафиксировано монотонное уменьшение сигнала фотопроводимости с ростом плотности энергии излучения лазерного импульса, что может быть объяснено дефектообразованием, вызванным лазерно-индуцированным изменением состава приповерхностной области.

Твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ является одним из материалов современной оптоэлектроники и широко используется для изготовления приемников инфракрасного излучения. Важное значение имеет разработка новых методов направленной модификации электрических и оптических свойств данного соединения. К их числу относятся импульсное лазерное облучение (ИЛО), отличающееся локальностью и кратковременностью воздействия на полупроводник [1]. Исследования лазерно-индуцированной модификации структурных, композиционных, рекомбинационных свойств CdHgTe , проводившиеся с использованием оже-спектроскопии [2,3], резерфордского обратного рассеяния [3–5], оптических методов [6–8], позволили выявить ряд процессов, происходящих при ИЛО, в том числе обеднение поверхности CdHgTe ртутью [4] и появление немонотонного распределения концентраций компонентов [3].

Однако по ряду вопросов ИЛО CdHgTe в литературе не существует единого мнения. Прежде всего это относится к величине плотности энергии W_m , при которой происходит плавление поверхности CdHgTe при ИЛО. Знание величины W_m представляется весьма важным для выяснения вопроса о механизмах лазерно-индуцированной модификации полупроводника [9]. Отметим отсутствие прямых экспериментальных измерений величины W_m . Имеющиеся в литературе расчетные значения и данные, полученные из косвенных наблюдений, весьма противоречивы. Так, в работах [2,6] порог плавления для облучения наносекундными импульсами $\text{YAG}:\text{Nd}$ -лазера оценен в $30 \div 40 \text{ мДж/см}^2$. В [8] порогом плавления для ИЛО CdHgTe излучением рубинового лазера считается значение 160 мДж/см^2 . Расчеты, проведенные в [10] для случая облучения наносекундными импульсами рубинового лазера, дали величину $W_m = 180 \text{ мДж/см}^2$. Последние значения представляются весьма завышенными, поскольку CdHgTe отличается малой теплопроводностью и низкой температурой плавления.

Данные о вариации электронных свойств CdHgTe при ИЛО немногочисленны и противоречивы. Так, в [7] наблюдалось уменьшение сигнала фотопроводимости (ФП) в результате ИЛО. В работе [8], напротив, сообщалось о значительном росте сигнала ФП при облучении до- и послепороговыми, с точки зрения авторов, импульсами. Эти противоречия могут быть связаны с отсутствием точной информации о пороге плавления, а также о лазерно-индуцированном изменении коэффициента отражения. Модификация последнего в результате лазерного воздействия может изменить регистрируемый сигнал ФП.

В настоящей работе были проведены расчеты тепловых полей в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ с целью определения порога плавления поверхности при воздействии наносекундными импульсами излучения рубинового лазера. Экспериментально исследовались изменения коэффициента отражения в результате ИЛО. Измерялись сигналы стационарной ФП CdHgTe до и после лазерного воздействия.

Численное моделирование импульсного лазерного облучения CdHgTe

Рассматривалось воздействие наносекундными импульсами излучения рубинового лазера на монокристаллы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2$) при исходных температурах поверхности $T_0 = 300$ и 100 К . Последнее значение было выбрано в связи с тем, что измерения ФП проводились именно при этой температуре. Решалось одномерное уравнение теплопроводности [1]

$$\rho C(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right] + P(x, t)$$

с граничными условиями

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad T|_{x \rightarrow \infty} = T_0,$$

где ρ — плотность, $C(T)$ — теплоемкость, $K(T)$ — теплопроводность, $P(x, t)$ — функция генерации тепла,

$$P(x, t) = (1 - R)\alpha I(t) \exp(-\alpha x),$$

α — коэффициент поглощения, R — коэффициент отражения, $I(t)$ — интенсивность лазерного импульса.

Предполагалось, что лазерный импульс имеет гауссову форму с длительностью на половине высоты 20 нс. В расчетах были использованы зависимости $C(T)$, $K(T)$ из работы [10], экстраполированные в область низких температур в случае облучения при $T_0 = 100$ К. В соответствии с данными работы [11] считалось, что коэффициент поглощения в твердой фазе $\alpha = 1.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и коэффициент отражения $R = 0.35$ (α и R были приняты не зависящими от температуры). Коэффициент поглощения $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ в жидкой фазе был выбран равным $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [12], а коэффициент отражения полагался неизменным ввиду малости его вариаций при плавлении (см. далее). Температура плавления была выбрана равной $T_m = 1018$ К, т.е. занимающей промежуточное положение между значениями 975 и 1063 К, которые определяют интервал температур фазового перехода твердое тело–жидкость в твердом растворе $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ [13].

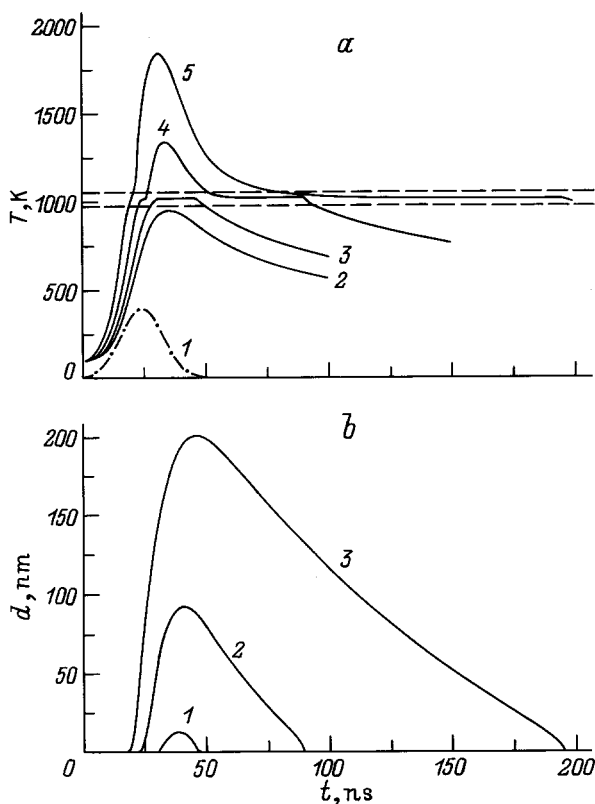


Рис. 1. *a* — температура поверхности (T) $\text{Cd}_{0.23}\text{Hg}_{0.77}\text{Te}$ в зависимости от времени облучения (t). W , мДж/см²: 2 — 40, 3 — 50, 4 — 70, 5 — 110; $T_0 = 100$ К; 1 — лазерный импульс; штриховые линии соответствуют $T = 975$ и 1050 К, между которыми происходит плавление. *b* — толщина расплавленного слоя d в зависимости от времени облучения t при $W = 50$ (1), 70 (2), 110 (3) мДж/см² и $T_0 = 100$ К.

На рис. 1, *a* приведены зависимости температуры поверхности полупроводника (T), а на рис. 1, *b* — толщины расплавленного слоя (d) в случае облучения при $T_0 = 100$ К. Как видно из рис. 1, при $W \simeq 50$ мДж/см² температура поверхности достигает T_m , а толщина расплава составляет около 10 нм. С учетом диапазона температур плавления для твердого раствора CdHgTe величина порога плавления W_m лежит в интервале плотностей энергий $40 \div 50$ мДж/см² при $T_0 = 100$ К. С ростом плотности энергии W температура поверхности и толщина расплавленного слоя также увеличиваются, достигая 1850 К и 200 нм соответственно при $W = 110$ мДж/см².

Аналогичные расчеты, выполненные нами при исходной температуре кристалла $T_0 = 300$ К, дают значения порога плавления $30 \div 40$ мДж/см², что согласуется со значением W_m , полученным в [2] из анализа композиционных изменений.

Методика эксперимента

Были использованы монокристаллы $\text{Cd}_{0.23}\text{Hg}_{0.77}\text{Te}$ ориентации [111], выращенные модифицированным методом Бриджмена в условиях непрерывной подпитки зоны расплава твердой фазой. Перед проведением экспериментов образцы обрабатывались в растворе брома в этаноле.

Облучение выполнялось импульсами излучения рубинового лазера (длина волны $\lambda = 694$ нм, длительность импульса $\tau = 20$ нс) в вакууме при $T_0 = 100$ К. Для получения однородного и неполяризованного излучения использовался кварцевый гомогенизатор [9].

Измерялись как статические, так и динамические изменения коэффициента отражения при однократном ИЛО. Для этого регистрировалась интенсивность отраженного от поверхности образца пробного луча Ar^+ -лазера ($\lambda = 488$ нм). Временное разрешение системы регистрации было не хуже 5 нс.

Изменение рекомбинационных свойств при многократном облучении импульсами различной плотности энергии контролировалось методом стационарной ФП, возбуждаемой излучением непрерывных Ar^+ - и He-Ne -лазеров с $\lambda = 488, 633$ и 1150 нм при 100 К. Используемые излучения имели примерно равные интенсивности.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены временные зависимости коэффициента отражения в процессе облучения с различными плотностями энергии. Уже при $W = 28$ мДж/см² становятся заметны вариации коэффициента отражения ΔR , и они увеличиваются с ростом W . При $W > 30$ мДж/см² коэффициент отражения не возвращается к своему исходному значению R_0 . Действительно, как видно из рис. 3, стационарный коэффициент отражения увеличивается при ИЛО с $W = 30 \div 100$ мДж/см². Лазерное

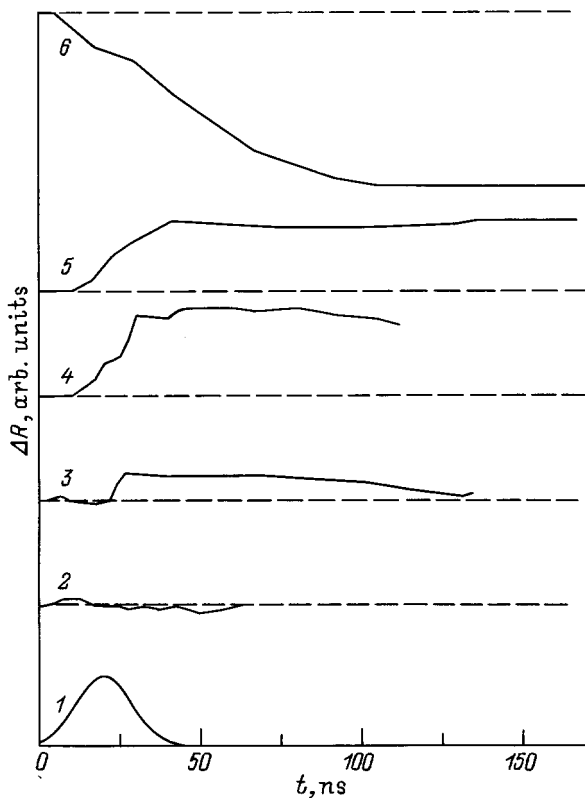


Рис. 2. Динамика изменения коэффициента отражения (ΔR) $\text{Cd}_{0.23}\text{Hg}_{0.77}\text{Te}$ при облучении. W , $\text{мДж}/\text{см}^2$: 2 — 19, 3 — 28, 4 — 32, 5 — 77, 6 — 123; $T_0 = 100 \text{ К}$. 1 — лазерный импульс.

воздействие с плотностями энергии $W > 100 \text{ мДж}/\text{см}^2$ приводит к падению коэффициента отражения, как видно из рис. 2 (кривая 6) и рис. 3. Одновременно наблюдался рост диффузного рассеяния света от поверхности образца. Измерения спектральной зависимости коэффициента отражения образцов CdHgTe показали, что после ИЛО с используемыми плотностями энергий существенных изменений формы спектра в диапазоне $0.4 \div 1 \text{ мкм}$ не происходит.

Зависимость величины стационарной ФП I_{PC} от плотности энергии приведена на рис. 4. Видно, что при $W = 27 \text{ мДж}/\text{см}^2$ начинается уменьшение сигнала ФП. Величина изменения ФП увеличивается с ростом плотности энергии ИЛО и стремится к некоторому стационарному значению. Степень гашения ФП увеличивается с уменьшением длины волны возбуждающего света.

Обсуждение результатов

Лазерно-индуцированные изменения коэффициента отражения и ФП начинаются при $W \approx 30 \text{ мДж}/\text{см}^2$. Данная величина меньше, чем определенный при расчетах порог плавления $W_m = 40 \div 50 \text{ мДж}/\text{см}^2$. Это, вероятно, указывает на возможность протекания допороговых процессов при ИЛО CdHgTe . В качестве некоторых возможных допороговых процессов можно

указать сублимацию компонентов при нагреве. Так, например, ртуть, характеризующаяся давлением насыщенных паров $p_s \approx 30 \text{ атм}$ при $T = 970 \text{ К}$ [14], может эффективно испаряться до начала процесса плавления. Это согласуется с данными, полученными в работе [15] при импульсном термическом отжиге CdHgTe . При интерпретации изменений коэффициента отражения и ФП нельзя также исключать возможность иных допороговых механизмов лазерно-индуцированного дефектообразования в приповерхностной области, например, электронно-деформационно-теплового механизма [9].

Обсудим изменения свойств CdHgTe при облучении с энергиями $W \geq W_m$. Максимальный рост коэффициента отражения в результате ИЛО (рис. 3) достигает 30% ($R \approx 0.45$), что соответствует величине изменения коэффициента отражения при ИЛО CdTe [16], но меньше, чем аналогичные вариации при лазерном облучении материалов A^{IV} и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [17]. Отметим, однако, что динамика изменения коэффициента отражения при ИЛО

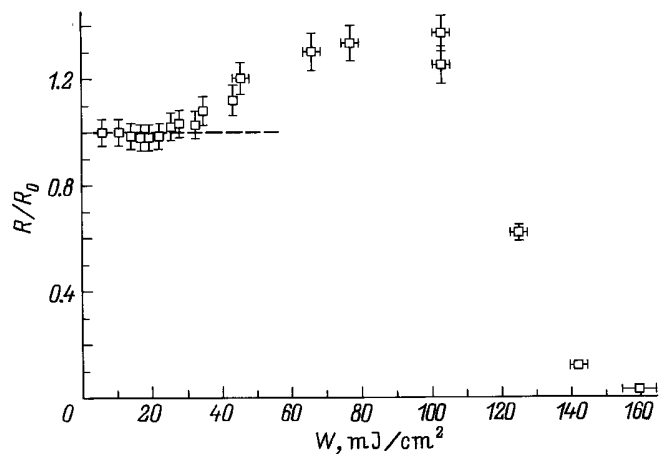


Рис. 3. Зависимость стационарного коэффициента отражения $\text{Cd}_{0.23}\text{Hg}_{0.77}\text{Te}$ от плотности энергии лазерного импульса. $T_0 = 100 \text{ К}$.

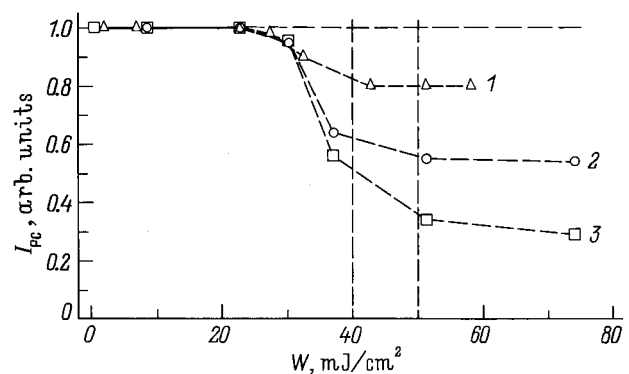


Рис. 4. Зависимость величины стационарной фотопроводимости $\text{Cd}_{0.23}\text{Hg}_{0.77}\text{Te}$, нормированной на исходное значение (I_{PC}), от плотности энергии ИЛО. Длина волны возбуждающего излучения λ , мкм : 1 — 1.15, 2 — 0.633, 3 — 0.488. Вертикальными линиями обозначен интервал плотностей энергий, в котором находится порог плавления. $T_0 = 100 \text{ К}$.

CdHgTe существенно отличается от динамики изменения коэффициента отражения при ИЛО CdTe и материалов A^{IV} и $A^{III}B^V$, у которых регистрировалась немонотонная зависимость $R(t)$ в процессе лазерного воздействия. Это отличие, возможно, связано с более сложными композиционными изменениями в CdHgTe при ИЛО.

Увеличение коэффициента отражения в результате ИЛО с $30 < W < 100$ мДж/см² можно объяснить изменением кристаллической структуры приповерхностного слоя. Другой причиной может быть выделение фазы с большим коэффициентом отражения (например, обогащенной Hg или Te) в приповерхностном слое. В пользу первого предположения свидетельствует наблюдавшийся в [4] отжиг импульсами рубинового лазера ионно-имплантированного $Cd_xHg_{1-x}Te$. Второе предположение о выделении на поверхности фазы с обогащением Hg было выдвинуто в [6]. В [2] наблюдалось увеличение концентрации ртути на глубине $5 \div 10$ нм. Хотя в других исследованиях по изменению состава CdHgTe в результате ИЛО [3,4] увеличения концентрации Hg не регистрировалось, возможность образования тонкого слоя, обогащенного ртутью, была показана в работе [18], объясняющей экспериментальные результаты [3] на основе испарения, диффузии и сегрегации Hg в расплаве. Нельзя также исключить возможность образования тонкого слоя, обогащенного Te, на поверхности образцов после лазерного воздействия, с чем может быть связан наблюдаемый рост коэффициента отражения. Однако прямые экспериментальные свидетельства сегрегации теллура в CdHgTe после ИЛО нам неизвестны.

Падение коэффициента отражения при ИЛО с $W > 110$ мДж/см² связано, на наш взгляд, прежде всего с интенсивным испарением и кипением расплавленного слоя, приводящими к существенному разрушению поверхности. Этот вывод подтверждается тем, что при электронно-микроскопических исследованиях образцов CdHgTe, подвергнутых ИЛО с $W = 100 \div 150$ мДж/см², наблюдается заметное изменение морфологии поверхности [2,8].

Обсудим данные по влиянию надпорогового ИЛО на ФП. Величина лазерно-индуцированного гашения ФП не может быть объяснена изменением коэффициента отражения ввиду малых вариаций и неизменности формы спектра последнего после ИЛО. Стало быть, можно сделать вывод об уменьшении времени жизни неосновных носителей заряда в результате дефектообразования. Большая степень гашения ФП, возбуждаемой более коротковолновым излучением, объясняется поверхностной локализацией возникающих дефектов. Выход на стационарное значение ФП, вероятно, связан с вкладом носителей заряда, продифференцировавшихся в объем. Действительно, длина диффузии носителей заряда в CdHgTe составляет 10 мкм [19], тогда как толщина расплавленного слоя при $W = 70$ мДж/см² не превышает 100 нм (см. рис. 1, b), а толщина дефектного слоя образовавшегося в результате лазерного воздействия с той же плотностью энергии, определенная методом резерфордовского обрат-

ного рассеяния [5], составляет 40 нм. В качестве возможного механизма образования дефектов можно предположить изменение состава приповерхностной области. Последнее подтверждается изменениями коэффициента отражения после ИЛО. Характер возможных модификаций состава (профили распределения компонентов) в результате ИЛО требует дальнейших исследований.

Итак, в настоящей работе были проведены расчеты тепловых полей в $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ и определен порог плавления данного материала наносекундными импульсами рубинового лазера, который составил $W_m = 40 \div 50$ мДж/см² при исходной температуре кристаллов $T_0 = 100$ К и $W_m = 30 \div 40$ мДж/см² при $T_0 = 300$ К. Обнаружено лазерно-индуцированное дефектообразование при облучении с $W < W_m$, проявляющееся в гашении стационарной ФП и росте коэффициента отражения. Лазерное воздействие с $W \geq W_m$ приводит к немонотонной зависимости коэффициента отражения от плотности энергии: росту при $W < 100$ мДж/см² и падению при $W > 110$ мДж/см². Сигнал ФП при надпороговом воздействии уменьшается, что может быть объяснено лазерно-индуцированным дефектообразованием, связанным, например, с изменением состава поврежденной области при ИЛО. Измерения ФП на разных длинах волн свидетельствуют о поверхностной природе лазерно-индуцированных дефектов.

Список литературы

- [1] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1982).
- [2] П.В. Голошихин, К.Е. Миронов, А.Я. Поляков. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 12, 12 (1991).
- [3] C.N. Afonso, M. Alonso, J.L.N. Neira, A.D. Sequeira, M.F. da Silva, J.C. Soares. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **7**, 3258 (1989).
- [4] G. Bahr, R. Kalish. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 730 (1981).
- [5] Л.А. Головань, А. Перес Наварро, П.К. Кашкаров, В.С. Куликаускас, В.Ю. Тимошенко, Н.Г. Чеченин. *Поверхность. Физика, химия, механика* (в печати).
- [6] Г.Г. Громов, С.В. Серегин, С.В. Жук, В.Б. Уфимцев. *Физика и химия обраб. материалов*, № 4, 19 (1990).
- [7] И.С. Вирт, А.С. Любченко, П.Е. Мозоль, В.А. Гнатюк. *ФТП*, **23**, 1386 (1986).
- [8] P.E. Mozol, V.V. Borsch, V.A. Gnatyuk, E.P. Kopishynskaya, A.I. Vlasenko. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 61 (1995).
- [9] П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 6, 5 (1995).
- [10] M.M. Jevtić, M.J. Šćepanović. *Appl. Phys. A*, **53**, 332 (1991).
- [11] L. Viña, C. Umbach, M. Cardona, L. Vodopyanov. *Phys. Rev. B*, **29**, 6752 (1984).
- [12] R.O. Bell, M. Toulemonde, P. Siffert. *Appl. Phys.*, **9**, 313 (1979).
- [13] J.C. Brice, P. Capper, C.L. Jones. *J. Cryst. Growth*, **75**, 395 (1986).
- [14] D. Long, J.L. Schmidt. *Semiconductors and Semimetals* (1970) v. 5, p. 185.
- [15] K.C. Demiduk, W.G. Opyd, J.F. Gibbons, T.W. Sigmon, T.J. Magee, R.D. Ormond. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1661 (1983).

- [16] Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Письма ЖТФ, **21**, вып. 23, 26 (1995).
- [17] P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, N.G. Chechenin, A.N. Obraztsov. Laser Physics, **2**, 790 (1992).
- [18] M. Šćeranović, M. Jevtić. Phys. St. Sol. (a), **147**, 379 (1995).
- [19] Н.С. Барышев, Б.Л. Гельмонт, М.И. Ибрагимова. ФТП, **24**, 209 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of pulsed laser irradiation on optical properties and photoconductivity of CdHgTe

L.A. Golovan, P.K. Kashkarov, V.M. Lakeenkov*,
V.Yu. Timoshenko

M.V. Lomonosov Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

*State Scientific Research Institute of Rare Metals,
Moscow, Russia

Abstract The melting thresholds $W_m = 40 \div 50 \text{ mJ/cm}^2$ at initial temperature $T_0 = 100 \text{ K}$ and $W_m = 30 \div 40 \text{ mJ/cm}^2$ at $T_0 = 300 \text{ K}$ were determined by a numerical simulation of the process of nanosecond ruby laser pulsed irradiation of $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$. Laser-induced modification of the sample surface under irradiation with energy $W < W_m$ that resulted in a stationary photoconductivity quenching and a rise of the reflection coefficient was found. Laser treatment with W above the melting thresholds caused the additional increase of the reflection coefficient at $W_m < 100 \text{ mJ/cm}^2$ and its drop at $W_m > 110 \text{ mJ/cm}^2$. Above-threshold irradiation resulted in a monotone decrease of the photoconductivity that can be explained by the defect formation in the near-surface region due to the composition variations.

E-mail: vtim@ofme.phys.msu.su (Timoshenko)