

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАПІВПРОВІДНИКІВ

На правах рукопису

ГНАТЮК Володимир Анастасійович

**МОДИФІКАЦІЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ
ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Se$, $Cd_xHg_{1-x}Te$
ПРИ ЛАЗЕРНОМУ ОПРОМІНЕННІ**

01.04.10 — фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ — 1993

№ 26.770

Робота виконана в Інституті напівпровідників АН України, м. Київ

Науковий керівник — доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник **МОЗОЛЬ П. О.**

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор **СИЗОВ Ф. Ф.**
доктор фізико-математичних наук,
академік Академії прикладної радіоелектроніки,
професор **ДЯКІН В. В.**

Провідна установа — Інститут прикладних проблем механіки і математики АН України, м. Львів

Захист відбудеться « 19 » березня 1993 р. о 14¹⁵ год
на засіданні спеціалізованої ради К 016.25.01
при Інституті напівпровідників АН України
(252650, Київ-28, пр. Науки, 45)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці
Інституту напівпровідників АН України

Автореферат розісланий « 17 » лютого 1993 р.

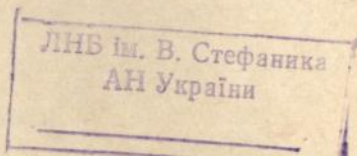
Вчений секретар
спеціалізованої ради

БЕЛЯЄВ О. Є.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00825608 (Т)



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення впливу лазерного випромінювання на дефектну структуру напівпровідників є частиною фундаментальної проблеми взаємодії випромінювання з речовиною. Інтерес до процесів лазерного дефектоутворення викликаний також необхідністю з'ясування причин деградації напівпровідникових елементів лазерної техніки і можливістю використання опромінення для направленої зміни параметрів матеріалів. Істотна залежність фотоелектричних та електрофізичних властивостей твердих розчинів (ТР) $Zn_xCd_{1-x}Se$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) від ступеня структурної досконалості робить актуальною проблему розробки способів активної дії на дефекти кристалічної решітки з метою зменшення їх концентрації, зниження електричної активності або контрольованої генерації дефектів певного типу.

Лазерне опромінення, завдяки перевагам (короткочасність, високі інтенсивність, локальність) перед традиційними методами обробки напівпровідників, є ефективним способом зміни дефектної структури і, відповідно, властивостей матеріалів. Все це, а також широке промислове застосування досліджуваних в роботі матеріалів ($ZnSe$ для оптичних елементів лазерної техніки, ТР для фотоприймачів: $Zn_xCd_{1-x}Se$ у видимій, а $Cd_xHg_{1-x}Te$ в інфрачервоній (ІЧ) ділянці спектру) зумовлює ряд досліджень по даній проблемі. Але успішне практичне використання їх результатів стримується недостатнім вивченням деяких аспектів. Зокрема, не з'ясовано залежність результатів лазерної обробки від вихідної структури напівпровідників, немає однозначності в питаннях щодо накопичення дефектів, променевої стійкості, перерозподілу компонентів сполук при дії імпульсів лазерного випромінювання (ІЛВ) наносекундної тривалості. Останнє має велике значення у зв'язку з можливістю зміни складу ТР в приповерхневій області. Оскільки КРТ є основним матеріалом для фотоприймачів ІЧ-діапазону, то особлива увага приділяється проблемі модифікації його фотоелектричних властивостей. Дані про можливість направленої зміни їх при наносекундному лазерному опроміненні практично відсутні, хоча вказаний режим обробки дозволяє уникнути прогрівання об'єму матеріалу і змінює властивості лише тонкого приповерхневого шару.

Важливе значення має встановлення домінуючих механізмів лазерного дефектоутворення в напівпровідниках. Для цього в роботі використовувались широко- і вузькощілинні матеріали, що дало змогу розглянути випадки дії лазерного випромінювання з області прозорості і з області фундаментального поглинання ТР.

Мета роботи. Модифікація системи дефектів структури $\text{TP Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ за допомогою опромінення наносекундними імпульсами рубінового лазера для встановлення закономірностей дефектоутворення та направленої зміни фотоелектричних характеристик.

В дисертації ставилися такі задачі.

1. Дослідження впливу дефектоутворення, стимульованого лазерним випромінюванням з інтенсивністю нижче порогу плавлення або руйнування матеріалу, на нерівноважні процеси в TP ZnCdSe і CdHgTe .

2. Встановлення зв'язку результатів лазерного опромінення з вихідною дефектною структурою напівпровідників.

3. Вивчення структури і морфології TP KPT при дії наносекундних ІЛВ в широкому діапазоні інтенсивності.

4. Аналіз вкладу конкуруючих процесів в дефектоутворення при лазерному опроміненні прозорих і сильнопоглинаючих напівпровідників.

5. Вивчення можливості цілеспрямованої зміни електрофізичних і фотоелектричних властивостей досліджуваних TP за допомогою ІЛВ.

Об'єкти дослідження. Для досягнення поставленої мети в роботі використовувались об'єкти різного типу: монокристали $\text{TP Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ n-типу різного складу, включаючи промисловий ZnSe з різним рівнем фонових домішок, а також кристали, епітаксціальні шари (ЕШ) і плівки n- і p-типу $\text{TP Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, що розрізнялись складом і структурною досконалістю.

Наукова новизна роботи.

1. Показано, що ріст фото- і рівноважної провідності при опроміненні монокристалів $\text{TP Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ з інтенсивністю нижче порогу руйнування або плавлення матеріалу викликаний утворенням точкових дефектів - міжних донорів і компенсуючих їх центрів fotocутливості.

2. Встановлено, що збільшення ширини забороненої зони в приповерхневій області монокристалів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, підданих впливу ІЛВ, пов'язано зі зміною складу TP .

3. Вперше експериментально досліджено ефект збільшення стаціонарної фотопровідності (ФП) в вискоомних спеціально нелегованих монокристалах ZnSe після лазерного опромінення з допороговою інтенсивністю і встановлено зв'язок вказаного ефекту зі зміною точково-дефектної структури матеріалу.

4. Вперше виявлено зміщення максимумів спектрів ФП і фотомігнотного ефекту (ФМЕ) у короткохвильовий (КХ) бік після обробки кристалів KPT n-типу наносекундними ІЛВ; показано, що КХ є сув обумовлений утворенням в приповерхневій області шару p-типу провідності в більшою, чим в об'ємі, шириною забороненої зони.

5. Встановлено, що лазерне опромінення з допороговою інтенсивністю модифікує точково-дефектну структуру тонкого високопровідного n-шару на плівках КРТ р-типу аналогічно термовідпалу, а при вищих інтенсивностях ІЛВ призводить до створення приповерхневого р⁺-шару з більшою шириною забороненої зони.

6. Вперше показано, що обробка ЕШ КРТ з комірковою структурою наносекундними ІЛВ з інтенсивністю як до, так і після плавлення поверхні ТР викликає зростання fotocутливості і модифікацію виду спектру ФП, обумовлених гетеруючими властивостями меж комірок та зміною ширини забороненої зони приповерхневої області відповідно.

7. Вперше експериментально визначено порогову густину енергії імпульсів випромінювання рубінового лазера наносекундної тривалості, що призводить до зміни морфології поверхні ТР КРТ і виявлено виділення телури на ній.

Практичне значення роботи.

1. Запропоновано спосіб керування фотоелектричними характеристиками монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Se$ за допомогою опромінення ІЛВ, що дозволяє значно підвищити їх fotocутливість в широкому спектральному діапазоні.

2. Виявлено, що ефект збільшення ФП в промислових спеціально нелегованих монокристалах $ZnSe$ при дії ІЛВ допорогової інтенсивності викликаний утворенням точкових дефектів структури і може бути застосований для контролю деградації оптичних елементів з $ZnSe$ в лазерних установках.

3. Показано можливість направленої зміни фотоелектричних та електрофізичних параметрів кристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ шляхом їх обробки наносекундними ІЛВ; встановлено режими опромінення для оптимізації цих параметрів і підвищення їх стабільності.

4. Встановлено залежність результатів лазерного впливу від вихідної дефектної структури ТР КРТ, що дало змогу запропонувати спосіб збільшення fotocутливості і керування спектральним розподілом ФП ЕШ КРТ з комірковою будовою, який полягає в обробці їх ІЛВ визначеного діапазону інтенсивності.

Основні положення, висунуті на захист.

1. Дія наносекундних імпульсів випромінювання рубінового лазера на монокристали $Zn_xCd_{1-x}Se$ призводить до збільшення рівноважної провідності, ФП і ширини забороненої зони, що зумовлено утворенням мілких доворів і компенсуючих їх центрів fotocутливості, а також зміною складу ТР.

2. Ефект збільшення стаціонарної ФП, стимульований допороговим

лазерним опроміненням, в високоомних спеціально нелегованих монокристалах ZnSe має місце при малій ($\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$) концентрації фонових домішок і спричинений перебудовою системи власних точкових дефектів структури.

3. Підвищення фоточутливості при лазерному опроміненні ЕШ КРТ в комірковою будовою обумовлено гетеружними властивостями меж комірок і пов'язано з сегрегацією домішок, власних точкових дефектів на стоки, якими служать області малої розорієнтації, а також зі зміною електронного стану останніх.

4. Опромієнення ТР КРТ ІЛВ наносекундної тривалості призводить до збільшення ширини забороненої зони в приповерхневій області, пов'язаному зі зміною складу за рахунок лазерностимульованої десорбції ртуті, при цьому надлишковий телур виділяється на поверхні.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідалися на 2 Міжнародних, 10 Всесоюзних і 2 Республіканських конференціях. У тому числі: ІХ Республіканська школа-сеінар "Спектроскопія молекул и кристаллов" (Тернопіль, 1989), ІІ Всесоюзний сеінар "Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках" (Павлодар, 1989), І Всесоюзна наукова конференція "Фотозлектрические явления в полупроводниках" (Ташкент, 1989), Всесоюзна конференція молодих вчених і спеціалістів в фізичної хімії "Фізхимія-90" (Москва, 1990), VIII Всесоюзна конференція із взаємодії оптичного випромієнування з речовиною (Ленінград, 1990), Всесоюзний науковий сеінар "Многослойные структуры на основе узкозонных полупроводников" (Нукус, 1990), XII Всесоюзна конференція в фізики напівпровідників (Київ, 1990), 46-та науково-технічна конференція, присвячена Дню радіо "Актуальные проблемы развития радиотехники, электроники, связи" (Ленінград, 1991), X Міжнародна школа-сеінар "Спектроскопія молекул и кристаллов" (Суми, 1991), Перша міжвузівська конференція "Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава" (Ніжин, 1991), Третя Всесоюзна науково-технічна конференція "Материаловедение халькогенидных полупроводников" (Чернівці, 1991), Всесоюзна науково-технічна конференція "Приборы с отрицательным сопротивлением и интегральные преобразователи на их основе" (Баку, 1991), ІІ Всесоюзна наукова конференція "Фотозлектрические явления в полупроводниках" (Ашгабад, 1991), Міжнародна конференція в питань електронних матеріалів (Новосибірськ, 1992).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 роботи, з них 9 - статті в періодичних наукових виданнях, 13 - тези доповідей на наукових конференціях.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використовуваної літератури. Матеріал викладений на 154 сторінках, включаючи 32 малюнки, 1 таблицю і бібліографію із 154 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовується актуальність теми дисертаційної роботи, формулюється мета і задачі досліджень, вказується наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, перелічуються основні положення, висунуті на захист, реферативно викладений зміст дисертації і приводяться відомості щодо апробації роботи.

У першому розділі дається огляд теоретичних і експериментальних робіт, присвячених взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниками. Розглядаються різноманітні механізми дефектоутворення, стимульованого лазерним опроміненням. Аналізується вклад цих механізмів у процес перебудови дефектної структури у випадку прозорих і сильнопоглинаючих матеріалів. Приводяться наявні в літературі і використовувані в роботі вирази, що описують процеси взаємодії лазерного випромінювання з твердим тілом.

Дефекти структури визначають основні фотоелектричні та електрофізичні властивості напівпровідникових сполук A_2B_6 та TR на їх основі. Тому особлива увага приділяється можливостям направлено формування цих характеристик шляхом активного впливу на дефектну структуру досліджуваних в роботі матеріалів при лазерному опроміненні. Приводяться результати досліджень, отримані різними методами, в тому числі й тими, що використовувались в роботі - методи ФП, релаксації ФП, фотолумінесценції (ФЛ), термостимульованої провідності (ТСП), люксамперних характеристик (ЛАХ) фотоструму, комбінаційного розсіяння світла (КРС), ефекту Холла, ФМЕ, електронно-зондового мікроаналізу, рентгенівських дифрактометрії і топографії, оптичної та електронної мікроскопії.

Розглядається стан питання обробки $TR Cd_xHg_{1-x}Te$ ІЛВ різної тривалості. Аналізуються механізми зміни фотоелектричних, електрофізичних і гальваноманітних властивостей при цьому. Відзначається, що основна роль в роботах надається тепловому механізму генерації електрично активних власних точкових дефектів. Приводяться результати досліджень модифікації структури і морфології поверхні $TR KPT$ при лазерному опроміненні. Акцентується увага на питаннях, які неоднозначно висвітлюються в літературі.

Другий розділ присвячений експериментальним дослідженням процесів дефектоутворення при лазерному опроміненні монокристалів $\text{TP Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ різного складу, включаючи високоомні спеціально нелеговані промислові кристали ZnSe , які відрізнялися концентрацією неконтрольованих домішок. Встановлено, що обробка вказаних TP імпульсами випромінювання рубінового лазера (з області прозорості) тривалістю $t = 20$ нс з густиною потужності нижче порогу плавлення або руйнування кристалів спричиняє ріст темної (σ_T) і світлової ($\sigma_{\text{св}}$) провідності в $10\text{-}10^4$ раз. Для ZnSe спостерігається збільшення тільки $\sigma_{\text{св}}$ (в $10\text{-}100$ раз), причому такий ефект притаманний лише кристалам з низьким рівнем фонових домішок.

Дослідження спектральних характеристик ФП $\text{TP Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ показало, що максимальний ріст fotocутливості відбувається в KX ділянці від максимуму ФП, який зміщується у бік коротких хвиль. Величина зсуву залежить від дози опромінення D ($D = I \cdot N \cdot t$, де I - густина потужності, а N - кількість імпульсів ІЛВ) і становила $3\text{-}10$ нм. Відповідне зміщення мало місце і для лінії вільного екситону в спектрах ФЛ, які збуджувалися криптоновим ($\lambda = 647,1$ нм) лазером при 77 К. Півширина лінії вільного екситону при цьому зменшується, що пов'язано з покращенням однорідності складу TP поблизу поверхні.

Доволі значний зсув максимумів спектрів ФП і екситонної ФЛ у KX бік після опромінення кристалів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ зумовлений дефектоутворенням, яке спричиняє перебудову кристалічної решітки і формування у приповерхневій області шару з більшою шириною забороненої зони в зв'язку зі зміною складу TP . Останнє підтверджується результатами вимірювань спектрів КРС, що збуджувалися таким же чином як і ФЛ, тобто випромінюванням з області власного поглинання кристалів. При цьому реалізується умова резонансного КРС, в спектрах якого проявляються тільки повздовжні оптичні фонони. Оскільки $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ характеризується одномодовим типом перебудови фононів, то спостерігається смуга LO фонона, частотне положення якої залежить від складу TP . Лазерне опромінення призводить до зміщення цієї смуги у бік більших частот на ~ 4 см^{-1} , що відповідає зростанню складу x на $3\text{-}5$ %.

Представлені результати дозволяють стверджувати, що причиною збільшення ширини забороненої зони у приповерхневій області TP є збіднення її CdSe компонентом, можливо, внаслідок лазерностимульованої десорбції атомів Cd і виділення надлишкового селену на поверхні. З останнім пов'язується поява додаткової смуги в спектрах КРС. Слід зазначити, що опромінення з густиною потужності вище порогу руйнування поверхні призводить до повернення максимумів ФЛ і КРС у

вихідні положення. У цьому випадку відбувається вилучення не тільки атомів Cd, а і десорбція Zn і Se, отже, склад TP не змінюється.

З метою вивчення процесів, що приводять до збільшення fotocутливості монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Se$ при обробці їх ІЛВ, здійснювалися вимірювання ТСП, ЛАХ фотоструму та ФЛ при високих рівнях збудження азотним ($\lambda = 337,1$ нм) лазером. На підставі результатів цих досліджень аналізуються механізми зростання інтенсивності ФП. Встановлено, що вказаний ефект пов'язаний з утворенням мільких донорів (вакансій Se) і компенсуючих їх центрів fotocутливості (вакансій Cd).

Зміни G_v, G_{sv} , ширини забороненої зони TP $Zn_xCd_{1-x}Se$ найбільш значні в області складу $x < 0,54$, що відповідає гексагональній модифікації кристалів, і зменшуються при наближенні x у бік ZnSe, а при $x > 0,88$ практично не спостерігаються. Ефект росту fotocутливості при лазерному опроміненні ZnSe має місце тільки для високоомних спеціально нелегованих кристалів з концентрацією залишкових домішок $N < 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Спектри ФП зразків з мінімальним рівнем домішок ($N \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) мали вигляд селективної смуги з максимумом, відповідним зона-зонному поглинанню. Спектри кристалів з $N \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ поряд з власним максимумом ФП містили смугу з довгохвильового (ДХ) боку, яка пов'язана з домішковою провідністю. Лазерне опромінення призводить до збільшення fotocутливості на всій ділянці спектру, але переважно власної ФП, що спричинює модифікацію спектру цих кристалів до подібного спектрам максимально „чистих“ зразків.

Виявлені зміни ФП кристалів ZnSe зумовлені перебудовою системи точкових дефектів структури. На це вказує зменшення інтенсивності екситонної ФЛ, спектри якої збуджувалися азотним лазером при 77 К. Обробка ІЛВ з допороговою густиною потужності спричинює виникнення електрично активних дефектів і формування безекситонного шару в приповерхневій області кристалів. Збільшення концентрації точкових дефектів підтверджується змінами в спектрах КРС, що збуджувалися аргонним лазером ($\lambda = 514,5$ нм). Зокрема, незначний перерозподіл інтенсивностей LO і TO фононів, а також поява додаткових ліній з максимумами $\nu_1 = 77 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_2 = 117 \text{ см}^{-1}$, обумовлених порушенням правил відбору. Саме розупорядкування решітки кристала, спричинене ростом концентрації точкових дефектів, призводить до активізації акустичних фононів в оптичному спектрі: TA в особливій точці X зони Бриллюена (ν_1) і 2TA в особливій точці L зони Бриллюена (ν_2).

При лазерному опроміненні кристалів ZnSe з низьким рівнем неконтрольованих домішок на фоні загального підвищення дефектності зростає концентрація точкових дефектів, які є центрами fotocутливо-

сті. Останнє і служить основною причиною збільшення стаціонарної ФП. Незмінність темнової провідності свідчить про те, що донорні центри при цьому повністю компенсуються акцепторами.

Вимірювання спектрів ФП при пошаровому стравлюванні опромієних кристалів $Zn_xCd_{1-x}Se$ і $ZnSe$ показали, що перелічені вище зміни властивостей мають місце в приповерхневій області товщиною ~ 12 мкм для TP і ~ 5 мкм для $ZnSe$. Фотострум визначається цим шаром. Відсутність ефекту збільшення ФП при лазерній обробці кристалів $ZnSe$ з $N \gg 10^{17} \text{ см}^{-3}$ пов'язана зі значним розмноженням дефектів внаслідок сильнішого поглинання випромінювання. Через вищу концентрацію залишкових домішок можливе утворення не фоточутливих комплексів. Все це повинно призводити до зменшення часу життя та рухливості нерівноважних носіїв заряду (ННЗ) і, відповідно, падіння фотоструму, що й спостерігається в таких кристалах із зростанням дози опромінення.

У третьому розділі приводяться результати досліджень фотоелектричних, електрофізичних, гальваномагнітних властивостей кристалів, епітаксіальних плівок і шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$, підданих впливу наносекундних ІЛВ в широкому діапазоні густини енергії. Показано, що зміна вказаних параметрів залежить від структурної досконалості TP і визначається модифікацією системи дефектів.

Так, лазерна обробка кристалів $Cd_{0,23}Hg_{0,77}Te$ n-типу високої структурної досконалості з густиною енергії нижче порогу плавлення призводить до магнітопольової залежності коефіцієнта Холла $R_x(H)$ і КХ зміщенню максимумів ФП і ФМЕ на величину $\sim 10-15$ мЗВ. При цьому інтенсивність ФП падає, а сигнал ФМЕ збільшується. Поява залежності R_x від напруженості магнітного поля H свідчить про утворення шару р-типу провідності і вбудованого р-n переходу, а зсув максимумів спектрів спричинений збільшенням ширини забороненої зони. Останнє зумовлено зміною складу TP в приповерхневій області і напругами в ній внаслідок дії ударних хвиль, що виникають при опроміненні.

Модифікація характеристик кристалів КРТ викликана перебудовою точково-дефектної структури TP . Лазерне випромінювання призводить до десорбції міжвузлової ртуті (донорів) з утворенням збідненого по основним носіям та інвертованого шару. При більших дозах ІЛВ відбувається подальше вилучення атомів ртуті, що спричинює ріст концентрації акцепторів (вакансій Hg). Останнє підтверджується значним (в ~ 100 разів) збільшенням сигналу ФМЕ. Підвищення дефектності матеріалу зумовлює падіння інтенсивності ФП. Вказані зміни мають місце в приповерхневій області кристалів, стравлювання якої відновлює характеристики TP . Приводяться результати досліджень впливу ІЛВ на

дифузійно товсті і тонкі зразки, а також на кристали КРТ після механічної обробки поверхні. Для цих випадків аналізуються енергетичні діаграми приповерхневого шару кристалів, приводяться вирази для струму ФМЕ у рамках моделі двошарової структури.

Ефективна для ІЛВ наносекундної тривалості на точково-дефектну структуру тонкого шару ТР внаслідок малої глибини впливу дозволяє модифікувати властивості епітаксialьних плівок КРТ, в яких характер розподілу домішок і власних точкових дефектів по товщині неоднорідний, особливо в приповерхневій області. При вирощуванні таких плівок на поверхні, як правило, утворюється збагачений ртуттю високопровідний шар, який внаслідок більшого відношення рухливостей електронів і дірок ($\mu_n/\mu_p \gg 1$) спотворює результати контролю електрофізичних параметрів. Існування такого шару підтверджувалось даними вимірювань магнітопольових залежностей коефіцієнта Холла $R_x(H)$ і відносноі поперечноі електропровідності $M(H)$ епітаксialьних плівок $Cd_{0,21}Hg_{0,79}Te$ р-типу товщиною ~ 18 мкм, отриманих на підложках CdTe. Вигляд залежності $R_x(H)$ вихідних зразків був подібний до вигляду притаманного модельним n-p-n структурам, для яких величина і монотонна залежність $R_x(H)$ пов'язані із впливом n-шару. Величина і характер залежності $M(H)$ були типові для кристалів n-Cd_xHg_{1-x}Te.

Обробка плівок КРТ ІЛВ з допороговою густиною енергії призводить до появи ходу залежності $R_x(H)$, характерного для кристалів р-типу. Слабка магнітопольова залежність $M(H)$ зразків після опромінення відповідає $M(H)$ кристалів зі змішаною провідністю. Такі ж зміни вказаних параметрів відбуваються в результаті страхлювання вихідних плівок на ~ 3 мкм, що служить додатковим доказом існування приповерхневого провідного шару. Лазерне випромінювання, модифікуючи точково-дефектну структуру цього шару, в результаті десорбції атомів ртуті переводить його з n- в р-тип провідності. Обраховано, що цьому відповідає ріст концентрації акцепторів (вакансій Hg) на величину, яка може бути отримана для об'єму КРТ при стаціонарному нагріванні зразків в насичених парах ртуті до температур, які досягаються при лазерній обробці ($\sim 400-500$ °C).

При збільшенні дози опромінення коефіцієнт $R_x(H)$ стає додатним в усьому діапазоні H, зростає і виходить на насичення зі збільшенням H. Така залежність характерна для двошарової p⁺-р структури, утворення якої підтверджується ростом нахилу залежності $M(H)$ в області сильних полів. На основі отриманих даних, в рамках моделі двошарової структури, обраховані параметри основних і неосновних носіїв заряду в об'ємі плівки, n- і p⁺-шарі.

Дослідження ФП показало, що при дозах опромінення, які призводять до утворення r^+ -шару, fotocутливість епітаксіальних плівок падає, а ДХ край спектру зміщується у КХ бік. Як і у випадку з кристалами, останній ефект обумовлений напругами і формуванням шару з більшою шириною забороненої зони E_g у зв'язку зі зміною складу ТР.

Ефект збільшення E_g при обробці ІЛВ спостерігається на всіх досліджуваних ТР КРТ, а зміна fotocутливості значним чином залежить від вихідної будови матеріалу. Так, при опроміненні ЕШ з комірковою структурою в широкому діапазоні густини енергії $E \approx 0,01-0,64$ Дж/см² спостерігалось збільшення сигналу ФП до 20-30 раз. ЕШ, вирощені методом "випаровування-конденсація-дифузія" на підложках CdTe з областями малої розорієнтації $\sim 20''$, мали ефективну концентрацію електронів $n_{ef} = 1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ і рухливість $\mu_{ef} = 6 \cdot 10^3$ см²/В·с при 77 К. Електронно-зондовий мікроаналіз сколу зразків виявив варіонну область ~ 70 мкм і квазіоднорідну ~ 17 мкм зі складом $x \approx 0,28$. Металографічними дослідженнями сколів на глибині ~ 50 мкм було показано скупчення дефектів, які обумовлювали зону підвищеної рекомбінації ННЗ, що спричинювало спад fotocутливості в діапазоні 2,7-4,0 мкм спектрів ФП, збуджуваних зі сторони підложки. Таким чином, в цих спектрах проявлялися дві смуги, зумовлені fotocутливостями перехідної CdTe - Cd_xHg_{1-x}Te і квазіоднорідної областей. Причому інтенсивність першої була більша в ~ 5 разів за величину ДХ смуги. Спектри ФП ЕШ, освітлюваних з боку КРТ мали δ -подібний вигляд, характерний для випадку підвищеної рекомбінації в області сильного поглинання.

При дії на ЕШ ІЛВ з допороговою густиною енергії спостерігається збільшення сигналу ФП в обох випадках освітлення зразків. Опромінення призводить до ДХ зміщення червоної межі спектру ФП, збуджуваного зі сторони КРТ, і до відносного росту ДХ смуги в спектрі ФП ЕШ, освітлюваних зі сторони підложки. Вказані ефекти зумовлені модифікацією точково-дефектої структури приповерхневого збагаченого ртуттю шару (аналогічно плівкам р-КРТ), відпадом залишкових структурних недосконалостей і напруг. При цьому на кривих кінетики ФП (збудження імпульсами лазера на склі з Nd тривалістю 20 нс), що склалися з двох ділянок, відповідаючих швидкому ($\tau_{ш} < 2 \cdot 10^{-8}$ с) і повільному ($\tau_{п} \approx 0,2$ мкс) каналам рекомбінації, зростає вклад останньої компоненти в загальний характер релаксації фотоструму.

Обробка ЕШ ІЛВ з густиною енергії, що спричинює плавлення поверхневого шару, призводить до таких змін в спектрах ФП, збуджуваних з боку КРТ: 1) зростання сигналу ФП в ~ 25 раз в максимумі спектру; 2) зсув максимуму і ДХ краю у КХ бік на ~ 22 мєВ; 3) підніма-

ння КХ крила з тенденцією формування плато на ділянці спектру 2,0 - 4,5 мкм. В спектрах ФІ зразків, освітлюваних зі сторони підложки, таке опромінення зумовлює подальший ріст ДВ смуги і переважання ІІ над інтенсивністю КХ смуги.

На відміну від розлянутих вище кристалів, залежність $R_X(H)$ при опроміненні ЕШ не змінюється і залишається типовою для n-KPT. Це свідчить про збереження типу провідності приповерхневої області TP при лазерній обробці. Слабка залежність ефективної концентрації від температури (в області низьких T) вказує на сильно легований KPT, в якому переважає домішкова провідність. За виглядом температурної залеженості рухливості, представленої у подвійних логарифмічних координатах, оцінювались механізми розсіяння зарядів. Для вихідних зразків основну роль грає розсіяння на сплавному потенціалі і на Вайсберговських неоднорідностях. Домінуючим є останній механізм, характерний для сильно легованих напівпровідників, а також для тих, що мають протяжні дефекти, які створюють області просторового заряду.

Лазерне опромінення ЕШ з допороговою густиною енергії практично не впливає на величину і характер $n_{ef}(T)$ і $\mu_{ef}(T)$. Збільшення E призводить до зменшення концентрації і росту рухливості, які при $E \approx 0,64$ Дж/см² досягають значень $n_{ef} = 1,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ і $\mu_{ef} = 2 \cdot 10^4$ см²/В·с (T = 77 K). Падіння концентрації може бути обумовлено двома причинами. Перша пов'язана з гетеруючими властивостями меж комірок і, стимульованою лазером, сегрегацією електрично активних домішок та власних точкових дефектів на стоки, якими служать області малої розорієнтації, з наступною деактивацією дефектів (рекомбінацією). Друга причина зменшення n_{ef} обумовлена тим, що в результаті поглинання лазерного випромінювання відбувається термічна і акустична активація меж комірок, що спричинює генерацію на них і в прилеглий до них області вакансій ртуті. Останні, будучи акцепторами, призводять до компенсації донорних центрів на межах комірок.

Про покращення однорідності опромінених ЕШ KPT свідчать результати температурних залежностей холовоської рухливості. З підвищенням густини енергії ІЛВ змінюється характер залежності $\mu_{ef}(T)$, на якій внаслідок перерозподілу вкладів механізмів розсіяння, в області високих T з'являється ділянка, що відповідає механізму розсіювання на теплових коливаннях решітки, характерному для структурно досконалих матеріалів. Це свідчить про зменшення областей просторового заряду внаслідок компенсації дефектів донорного типу на межах комірок вакансіями ртуті, які утворюються при лазерному опроміненні.

Модифікація електрофізичних параметрів внаслідок лазерностиму-

льованої десорбції і сегрегації на стоки міжвузлової ртуті, а також в результаті зміни електронного стану меж комірок через генерацию вакансій ртуті, є основною причиною росту ФП при опроміненні ЕШ ІЛВ з густиною енергії вище порогу плавлення КРТ. КХ зсув максимумів і ДХ краю ФП ЕШ КРТ, як показали розрахунки, не може спричинюватися лише утворенням приповерхневого шару з більшою шириною забороненої зони, пов'язаного з дією ударних хвиль і зміною складу ТР. На це вказує також незмінність положення ДХ краю і fotocутливості при стравлюванні опромінених зразків на глибину ~ 9 мкм. В результаті стимульованої лазером активації меж комірок відбувається підвищення fotocутливості глибинних шарів, з більшою E_g . Утворення плато в спектрах ФП ЕШ після опромінення зумовлено наявністю в приповерхневій області вбудованого електричного поля, яке ефективно розділяє ННЗ.

У четвертому розділі вивчається вплив наносекундних ІЛВ на морфологію поверхні і структуру ТР $Cd_xHg_{1-x}Te$. Методами оптичної і електронної мікроскопії показано, що обробка всіх досліджуваних ТР КРТ в $E < E_n \approx 0,16$ Дж/см² не призводить до порушень поверхні. При опроміненні в $E > E_n$ розвивається процес плавлення тонкого поверхневого шару. Перекристалізований матеріал має вигляд острівців, які із збільшенням густини енергії заповнюють всю зону лазерної дії. Утворення острівців починається близько рівного роду макродефектів, які є центрами підвищеного поглинання випромінювання. Кількісний рентгеноспектральний аналіз показав, що склад x на поверхні опромінених в $E > E_n$ зразків відрізняється у бік зменшення ртуті. Через малу товщину модифікованого лазером шару зміну x по сколу електронно-зондовим методом не виявлено. Слід відмітити, що для ЕШ і плівок КРТ до опромінення значення складу приповерхневої області, виміряні безпосередньо на поверхні і по сколу зразків, не співпадали, що зумовлено наявністю збагаченого ртуттю шару, характерного, як вказалося вище, для таких зразків. Лазерна обробка їх в результаті модифікації структури цього шару знімала різницю вимірювань x .

Опромінення ТР КРТ в $E > E_n$ призводить до появи смуг в спектрі КРС, що відповідають кристалічному телуру. Виділення надлишкового Те відбувається в результаті збіднення приповерхневої області ТР ртуттю. Дослідження елементного складу на поверхні опромінених ТР не виявили неоднорідностей, більших за похибку методу. Не було знайдено аномалій x і на мікрофотографіях поверхні в режимі характеристичних рентгенівських променів. Утворений лазерним опроміненням телур являє собою тонку ($\sim 1-3$ нм) плівку.

Рентгенівськими дифрактометричними і топографічними досліджен-

нями встановлено зв'язок описаних вище змін властивостей ЕШ КРТ з перебудовою реальної структури приповерхневої області при лазерній обробці. В залежності від дози опромінення відбувалася модифікація кривих дифракційного качання, зумовлена зміною складу і структурної досконалості ТР. На топограмах, сформованих з глибини ~ 3 і ~ 20 мкм, спостерігалася коміркова будова ЕШ, що свідчить про стовпчасту структуру. Лазерне опромінення з різною густиною енергії не змінює структуру КРТ на глибині ~ 20 мкм, а на топограмах з ~ 3 мкм призводить до модифікації виду меж комірок, появи недифрагуючих областей, зміні контрасту комірок і площі знімку. Це пов'язується відповідно з процесами сегрегації точкових дефектів до меж комірок і на інші протяжні дефекти, покращенням однорідності комірок, зняттям деформаційних полів. Відсутність значних змін структури і "вуалі" на топограмах ЕШ після опромінення свідчать про збереження кристалічної фази на досліджуваній глибині ЕШ при опроміненні. Перекристалізація відбувається в області менше 1 мкм.

Аналізується вплив особливостей структури ТР КРТ на фотоелектричні властивості при дії наносекундних ІЛВ. Наявність областей малої розорієнтації в ЕШ, їх гетеруючі властивості обумовлюють ріст fotocутливості при лазерній обробці.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі вивчено вплив імпульсів випромінювання рубінового лазера тривалістю 20 нс на дефектну структуру ТР $Zn_xCd_{1-x}Se$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$. Досліджено зміни фотоелектричних та електрофізичних властивостей, обумовлені модифікацією системи точкових дефектів при лазерному опроміненні ТР. Згідно з науковими положеннями, висунутими на захист, на основі широкого експериментального матеріалу і теоретичних розрахунків можна зробити такі узагальнення та висновки.

1. Дія ІЛВ на монокристали ТР $Zn_xCd_{1-x}Se$ з густиною потужності нижче порогу плавлення або руйнування матеріалу призводить до збільшення фото- і рівноважної провідності. Зміни вказаних величин несуть пороговий характер і відбуваються в приповерхневій області кристалів. Причиною зростання fotocутливості є утворення власних точкових дефектів, що являють собою вакансії металу, компенсовані донорами.

2. Обробка ТР $Zn_xCd_{1-x}Se$ наносекундними ІЛВ викликає збільшення ширини забороненої зони E_g в приповерхневому шарі кристалів, що підтверджується зміщенням максимумів ФП, ФЛ в КХ сторону спектрів

і зсувом LO фонуна в спектрі КРС. Зміна E_g зумовлена збільшенням складу цього шару внаслідок збіднення його CdSe і має місце (як і ріст fotocутливості) в області $x < 0,54$, що відповідає гексагональній модифікації кристалів.

3. Опромінення високоомних спеціально нелегованих монокристалів ZnSe наносекундними імпульсами випромінювання рубінового лазера з допороговою густиною потужності веде до збільшення стаціонарної ФІ. Вказаний ефект спостерігається лише для високоомних кристалів з низьким рівнем ($\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$) фонових домішок і пов'язаний з перебуванням системи власних точкових дефектів структури. Ріст концентрації дефектів в приповерхневій області кристалів спричинює зменшення інтенсивності ФІ і появу додаткових ліній в спектрі КРС, обумовлених активізацією акустичних фононів через порушення правил відбору.

4. Дія наносекундних імпульсів випромінювання рубінового лазера на TP $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ призводить до утворення в приповерхневій області шару з більшою, ніж у вихідному матеріалі, шириною забороненої зони, що підтверджується зміщенням максимумів і ДХ країв спектрів ФІ та ФМЕ у бік коротких довжин хвиль. Вказані ефекти зумовлені напруженнями, збільшенням складу TP в цій області, а в варізонних шарах також зміною зони fotocутливості.

5. Опромінення кристалів $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ наносекундними ІЛВ викликає інверсію типу провідності приповерхневого шару, на що вказують підсилення магнітопольових залежностей коефіцієнта Холла і зростання сигналу ФМЕ. Утворення р-шару зумовлено збільшенням концентрації точкових дефектів акцепторного типу (вакансій ртуті) внаслідок лазерної десорбції атомів ртуті.

6. Лазерна обробка з допороговою густиною енергії модифікує точково-дефектну структуру збагаченого ртуттю тонкого високопровідного n-шару, властивого епітаксіальним плівкам і шарам $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, аналогічно термовідпалу, покращуючи тим самим однорідність приповерхневої області, а при більших густинах енергії E призводить до утворення в р-плівках приповерхневого p^+ -шару.

7. Опромінення TP $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ наносекундними ІЛВ веде до зменшення інтенсивності ФІ в структурно досконалих матеріалах і підвищення fotocутливості в ЕШ з комірковою структурою. Зростання ФІ зумовлено гетеруючою дією областей малої розорієнтації відносно електрично активних домішкових і власних точкових дефектів, що спричинює сегрегацію Іх на стоки - межі комірок. При цьому відбувається зміна електронного стану останніх, яка проявляється у перебудові механізмів розсіяння носіїв зарядів.

8. Порогова густина енергії ІЛВ наносекундної тривалості для ТР $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \approx 0,2-0,3$), що призводить до порушення морфології поверхні, плавлення і зміни складу приповерхневого шару, складає $E_p \approx 0,16 \text{ Дж/см}^2$.

9. Плавлення і перекристалізація ТР $Cd_xHg_{1-x}Te$ при обробці наносекундними ІЛВ з $E > E_p$ відбувається у приповерхневій області товщиною менше 1 мкм. При цьому на поверхні утворюється тонка ($\sim 30 \text{ нм}$) плівка телуру, обумовлюючи появу смуг у спектрі КРС з характеристичними частотами, що відповідають Те.

10. Показана можливість направленої зміни фотоелектричних і електрофізичних параметрів фоторезистивного матеріалу $Cd_xHg_{1-x}Te$ за допомогою опромінення наносекундними ІЛВ, встановлені оптимальні режими лазерної обробки, що підвищують fotocутливість і стабільність характеристик ЕШ КРТ.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Байдуллаєва А., Даулетмуратов Б.К., Гнатк В.А., Мозоль П.Е. Изменение электрофизических и фотоэлектрических свойств кадмий-теллур содержащих твердых растворов соединений A_2B_6 // Тез. докл. I Всес. науч. конф. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках". Ташкент. 1989. С. 382.
2. Любченко А.В., Мозоль П.Е., Гнатк В.А. Образование р-слоя на поверхности монокристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$ при лазерном облучении // Сб. матер. II Всес. сем. "Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках". Павлодар. 1989. Ч. II. С. 83-86.
3. Вирт И.С., Любченко А.В., Мозоль П.Е., Гнатк В.А. Особенности электрофизических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$, подвергнутых лазерному облучению // ФТП. 1989. Т.23. N 8. С. 1386-1389.
4. Ворд В.В., Гнатк В.А., Мозоль П.Е., Фекешгази И.В. Особенности спектров нелинейного поглощения легированного медью селенида цинка // Сб. науч. тр. "Спектроскопия неметаллических кристаллов". К.: Наук. думка, 1990. С. 100-104.
5. Даулетмуратов Б.К., Гнатк В.А. Поверхностные состояния твердых растворов соединений A_2B_6 , при лазерном облучении // Тез. докл. VI Всес. конф. молодых ученых и специалистов по физической химии "Физхимия-90". Москва. 1990. Т. 3. С. 131.
6. Гнатк В.А., Друзь Б.Л., Лукьяненко В.И. и др. Фотоэлектрические свойства неоднородных слоев на основе кадмий-ртуть-теллур // Тез. докл. Всес. науч. сем. "Многослойные структуры на основе узкозонных полупроводников". Нукус. 1990. С. 66-67.

7. Гнатюк В.А., Друзь Б.Л., Лукьяненко В.И. и др. Влияние лазерного облучения на фотоэлектрические свойства слоев кадмий-ртуть-теллур // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике полупроводников. Киев. 1990. Ч. 2. С. 213.
8. Байдуллаева А., Даулетмуратов Б.К., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. Поверхностные состояния кадмий-теллурсодержащих твердых растворов соединений A_2B_6 , подвергнутых лазерному облучению // Тез. докл. VIII Всес. конф. по взаимодействию оптического излучения с веществом. Ленинград. 1990. Т. 1. С. 77.
9. Baidullaeva A., Dautletmuratov B.K., Gnatuk V.A., Mozol P.E. Surface states of laser-irradiated cadmium- and tellurium-containing solid solutions of II-VI compounds // Phys. stat. sol. (a). 1990. V. 122. P. 243-247.
10. Байдуллаева А., Борщ В.В., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. Дефектообразование в селениде цинка, стимулированное лазерным излучением // Тез. докл. 46-й Всес. науч.-техн. конф. "Актуальные проблемы развития радиотехники, электроники, связи". Ленинград. 1991. С. 73.
11. Байдуллаева А., Даулетмуратов Б.К., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. Свойства пленок CdTe, подвергнутых лазерному облучению // Там же. С. 74.
12. Борщ В.В., Власенко А.И., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. Изменение физических свойств твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$, подвергнутых лазерному облучению // Тез. докл. I Межвуз. конф. "Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава". Нежин. 1991. С. 14.
13. Гнатюк В.А., Друзь Б.Л., Лукьяненко В.И. и др. Особенности лазерной обработки неоднородных слоев кадмий-ртуть-теллур // Тез. докл. III Всес. науч.-техн. конф. "Материаловедение халькогенидных полупроводников". Черновцы. 1991. С. 94.
14. Байдуллаева А., Гнатюк В.А., Даулетмуратов Б.К., Мозоль П.Е. Образование гетероструктуры в пленках CdTe под действием лазерного излучения // Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. "Приборы с отрицательным сопротивлением и интегральные преобразователи на их основе". Баку. 1991. С. 33.
15. Байдуллаева А., Борщ В.В., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. Фотоочувствление кристаллов селенида цинка, стимулированное лазерным излучением // Тез. докл. II Всес. конф. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках". Ашгабад. 1991. С. 143-144.
16. Гнатюк В.А., Друзь Б.Л., Лукьяненко В.И. и др. Фотоэлектрические свойства поликристаллических слоев кадмий-ртуть-теллур, выращенных на подложках GaAs // Там же. С. 47-48.

17. Baidullaeva A., Mozol P. E., Korsunskaya N. E., Gnatuk V. A. Laser-induced defect formation in $Zn_xCd_{1-x}Se$ solid solutions and its influence on electrophysical properties // Phys. stat. sol. (a). 1991. V. 125. P. 127—132.
18. Гнатюк В. А., Карачевцева Л. А., Любченко А. В. и др. Влияние импульсного лазерного облучения на точечно-дефектную структуру пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1992. В. 23. С. 53—56.
19. Власенко А. И., Гнатюк В. А., Лукьяненко В. И., Мозоль П. Е. Изменение дефектной структуры эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ при лазерном облучении // Тез. докл. Международ. конф. по электронным материалам «Процессы синтеза и роста полупроводниковых и родственных материалов, создание структур на их основе». Новосибирск. 1992. С. 37—38.
20. Гнатюк В. А., Власенко А. И., Друзь Б. Л. и др. Особенности лазерной обработки неоднородных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Неорганич. матерьялы. 1992. Т. 28. № 12. С. 2399—2403.
21. Артамонов В. В., Байдуллаева А., Гнатюк В. А. и др. Влияние лазерного облучения на физические свойства высокоомных кристаллов $ZnSe$ // ФТП. 1993. Т. 26. № 1. С. 17—21.
22. Байдуллаева А., Даулетмуратов Б. К., Гнатюк В. А. и др. Фотоэлектрические свойства пленок теллурида кадмия, подвергнутых лазерному облучению // ФТП. 1993. Т. 26. № 1. С. 22—25.

Підписано до друку 02.02.93. Формат $60 \times 84^{1/16}$. Папір друк. Офсетний друк. Ум. друк. арк. 0,93. Тираж 100 прим. Зам. 344в.

ППП корпорації УкрНТІ, 252171, Київ-171, вул. Горького, 180.

У 40131

AB 26.770