# Исследование лазерно-индуцированного дефектообразования в кристаллах CdTe методом резерфордовского обратного рассеяния

© Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Лакеенков\*, Ю.Н. Сосновских, В.Ю. Тимошенко, Н.Г. Чеченин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия \*Государственный институт редких металлов,

109017 Москва, Россия

#### (Поступила в Редакцию 25 июня 1997 г.)

Методом резерфордовского обратного рассеяния изучены процессы образования дефектов в приповерхностном слое CdTe при импульсном лазерном облучении. Установлено, что формирование центров рассеяния происходит только при энергиях лазерного импульса, превышающих порог плавления поверхности образца. Определены пространственные распределения Cd и Te, а также структурных дефектов в облученном слое. Полученные данные интерпретируются с учетом интенсивного испарения одного из компонентов (Cd) материала.

Теллурид кадмия является важным материалом современной оптоэлектроники, применяемым для изготовления солнечных элементов, электрооптических модуляторов, приемников жесткого излучения, а также в качестве подложки для роста слоев твердого раствора Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te. К числу особенностей данного материала относятся сравнительно низкие величины теплопроводности и теплоемкости, а также высокая летучесть Одним из перспективных методов компонентов [1]. направленной модификации электрических и рекомбинационных свойств бинарных соединений представляется импульсное лазерное облучение (ИЛО), отличающееся локальностью и кратковременностью воздействия на полупроводник [2,3]. Исследованию ИЛО СdTe и вызванной им модификации свойств данного полупроводника посвящено лишь несколько работ [4-10]. Наиболее изучена модификация состава приповерхностных слоев в результате лазерного воздействия. Так, в [4-7] сообщается об обогащении приповерхностного слоя Те Однако данные об изменении и обеднении его Cd. состава и дефектообразовании, представленные в [4-8], не позволяют сделать однозначного вывода о механизмах лазерно-индуцированной модификации, поскольку авторами не проводилось различия между случаем, когда ИЛО вызывает фазовый переход плавления на поверхности, и случаем лазерного воздействия с энергией меньше порога плавления. Кроме того, вывод о возникновении дефектов делался на основании исследований электронных свойств облученных кристаллов, например, методами фотолюминесценции и фотопроводимости [5-10]. Одним из способов прямого определения концентрации и распределения дефектов в приповерхностной области является метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) [11]. В настоящей работе впервые поставлена задача использовать данный метод для изучения лазерноиндуцированной модификации приповерхностного слоя CdTe. Отметим, что величина порога плавления CdTe  $W_m$  была определена нами ранее в расчетах [9] и экспериментально [10]. При облучении наносекундными импульсами рубинового лазера значение  $W_m$  составило 40 mJ/cm<sup>2</sup>, что в несколько раз меньше величин порогов плавления для большинства полупроводников групп  $A^{\rm IV}$  и  $A^{\rm III}B^{\rm V}$  [3].

### 1. Методика эксперимента

Измерения выполнялись на монокристаллах СdTe с ориентацией рабочей грани (111). Спектры РОР регистрировались на установке, созданной на базе ускорителя Ван-дер-Граафа НИИЯФ МГУ. Использовался пучок ионов He<sup>+</sup> с энрегией 1.4 MeV. ИЛО проводилось моноимпульсами рубинового лазера ОГМ-20 ( $\lambda = 694 \, \text{nm}$ , = 20 ns). Для получения неполяризованного одauнородного по пространству излучения использовался гомогенизатор [3]. ИЛО осуществлялось в вакууме при  $T = 300 \,\mathrm{K}$ , спектры POP снимались in situ, непосредственно сразу после лазерного воздействия. Подробное описание установки приведено в [12]. Спектры РОР измерялись при случайном и осевом падениях ионного пучка. Распределение компонентов было получено при помощи компьютерного анализа формы спектра с использованием программы RUMP [13].

Известно, что спектры РОР в режиме каналирования содержат информацию о концентрации и распределении дефектов. Профиль распределения относительной концентрации точечных дефектов по глубине может быть получен из формулы [11]

$$n_d(z) = \frac{N_d(z)}{N} = \frac{\chi_d(z) - \chi_r(z)}{1 - \chi_r(z)},$$
 (1)

где  $N_d$  и N — концентрации дефектов и регулярных атомов в соответствующей подрешетке,  $\chi_d$  — выход POP при ориентированном падении пучка ионов от облученного кристалла, нормированный на выход POP при неориентированном падении,  $\chi_r(z) = \chi_v(z) + F(z)$  вклад неканалированной части ионов, движущихся в облученном кристалле,  $\chi_v(z)$  — нормированный выход POP для необлученного кристалла при ориентированном падении ионного пучка. Функция деканалирования F(z)рассчитывалась в приближении однократного рассеяния, правомерность использования которого была подтверждена последующей проверкой (см. [11]).

#### 2. Экспериментальные результаты

210

Вначале рассмотрим изменение состава приповерхностных слоев CdTe, проявляющиеся в вариациях спектров РОР, полученных при случайном падении ионов. В эксперименте изменение формы этих спектров фиксировалось при  $W > 100 \,\mathrm{mJ/cm^2}$ . Спектры POP для исходного образца и для образца, подвергнутого облучению с плотностью энергии  $W = 120 \, \text{mJ/cm}^2$ , полученные при неориентированном палении ионного пучка, привелены на рис. 1. Ввиду близости масс Cd и Te вклады этих компонентов в спектр РОР необлученного кристалла практически не удалось разрешить. В результате ИЛО становилось заметным обогащение приповерхностных слоев образца теллуром и обеднение их кадмием. Данный результат представляется весьма закономерным, если учесть, что давление паров кадмия при температуре плавления заметно превосходит давление паров теллура при той же температуре (7 и 0.2 atm соответственно [1]) и, следовательно, при ИЛО происходит преимущественное испарение Cd из расплава. Полученное в результате анализа распределение относительных концентраций компонентов приведено на врезке к рис. 1. Как видно из этого рисунка, по мере увеличения глубины z относительная концентрация Те в облученном кристалле падает, а относительная концентрация Cd возрастает, выходя на постоянные уровни соответствующих концентраций компонентов в необлученном кристалле CdTe. Таким образом, толщина приповерхностного слоя СdTe с измененным в результате ИЛО составом равна  $\approx 10$  nm.

Спектры POP CdTe в режиме каналирования приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, воздействие лазерного импульса с  $W \approx W_m$  не приводило к изменениям в них. Модификация спектров каналирования начиналась



**Рис. 1.** Спектры РОР при неориентированном падении ионного пучка для необлученного (I) и облученного с  $W = 120 \text{ mJ/cm}^2(2)$  образца CdTe. На врезке — профиль распределения концентрации компонентов CdTe после ИЛО с  $W = 120 \text{ mJ/cm}^2$  (слошная линия — Те, штриховая — Cd).



**Рис. 2.** Осевые спектры РОР СdTe до облучения (1) и после ИЛО с W = 40(2), 50(3), 103(4) и 143 mJ/cm<sup>2</sup>(5). Случайный выход РОР CdTe изображен темными треугольниками (6).



**Рис. 3.** Профиль концентрации точечных дефектов в CdTe после ИЛО с W = 82(1) и 143 mJ/cm<sup>2</sup> (2).

при  $W \ge 50 \text{ mJ/cm}^2$ . Осевой выход РОР увеличивался с ростом плотности энергии лазерного импульса.

Анализ вариаций спектров РОР в режиме каналирования ионов показал, что дефектообразование в приповерхностной области удовлетворительно описывается в предположении о возникновении точечных центров рассеяния вследствие лазерного воздействия. Полученные в результате расчетов профили распределения дефектов для различных плотностей энергии представлены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что при  $W = 80 \text{ mJ/cm}^2$  повреждение приповерхностного слоя весьма значительно: из регулярных положений смещено около 30% атомов, а толщина дефектного слоя составляет  $\approx 70 \text{ nm}$ . При дальнейшем росте W происходит расширение дефектной области (до  $\approx 100 \text{ nm}$  при  $W = 143 \text{ mJ/cm}^2$ ), а концентрации дефектов соответствуют аморфизации поверхности.

## 3. Обсуждение результатов

В наших экспериментах впервые был применен метод РОР для регистрации изменений композиционных свойств приповерхностного слоя CdTe в результате лазерного воздействия. Изменения в его составе наблюдаются при ИЛО с  $W > 120 \text{ mJ/cm}^2$ , которое приводит к эффективному испарению легколетучего компонента — кадмия — из расплава. На это указывает наличие слоя, обедненного Cd и обогащенного Te, толщина которого составляет  $\approx 10 \text{ nm}$ . Это заметно меньше, чем толщина расплавленного слоя ( $\approx 400 \text{ nm}$ , согласно нашим расчетам).

Как показали эксперименты, дефектообразование в CdTe носит надпороговый характер: образование дефектов — точечных центров рассеяния — регистрируется методом POP при плотности энергии лазерного импульса  $W \ge 50 \text{ mJ/cm}^2$ . С ростом энергии лазерного импульса увеличиваются концентрация дефектов и толщина дефектного слоя. Отметим, что толщина дефектного слоя  $l_d$  в несколько раз меньше толщины расплавленного слоя d. Так, при  $W = 80 \text{ mJ/cm}^2$   $l_d \approx 70 \text{ nm}$ , а величина d при той же плотности энергии лазерного импульса, согласно нашим расчетам [8], составляла 235 nm.

Возможными причинами лазерно-индуцированного дефектообразования являются высокая скорость затвердевания расплава и интенсивное испарение. Последний процесс был зарегистрирован оптическими методами при  $W \ge 100 \,\mathrm{mJ/cm^2}$  [14]. Интенсивное испарение может привести к возникновению дефектов как вследствие образования слоя с нестехиометрическим составом, так и в результате увеличения скорости затвердевания, вызванного оттоком тепла при испарении. Известно, что для полупроводников группы А<sup>ШВV</sup> последнее может вызвать неэпитаксиальное затвердевание расплава с поверхности, что в свою очередь вызывает формирование дефектов приповерхностного слоя [15]. Поскольку, как уже отмечалось, компоненты CdTe характеризуются высокой летучестью, можно предположить, что и для данного материала дефектообразование обусловлено этим же механизмом. С предположением об аморфизации приповерхностного слоя вследствие интенсивного испарения с поверхности хорошо согласуется тот факт, что толщина дефектного слоя заметно превосходит толщину слоя с измененным составом. Действительно, при испарении вещество теряет энергию  $\lambda m_{\nu}$  (где  $\lambda$  — удельная теплота испарения,  $m_v$  — масса испаренного материала),

что может привести к кристаллизации некоторого слоя, масса *m<sub>c</sub>* которого определяется из простого соотношения [15]

$$\lambda m_v = L m_c, \tag{2}$$

где L — удельная теплота кристаллизации, составляющая для CdTe L = 209 J/g [1]. Поскольку, как было показано, из расплава по преимуществу испаряется кадмий, величина  $\lambda$  должна определяться теплотой испарения Cd (888 J/g [16]). Следовательно, испарение Cd из слоя толщиной 15 nm обеспечивает кристаллизацию слоя CdTe толщиной  $\approx 30$  nm. Очевидно, что роль данного фактора дефектообразования возрастает с увеличением W.

В заключение отметим, что в настоящей работе впервые был применен метод РОР для исследования лазерно-индуцированного дефектообразования и изменения состава в кристаллах CdTe. Обнаружено, что ИЛО с плотностью энергии выше порога плавления вызывает появление дефектов, которые проявляют себя преимущественно как точечные центры рассеяния. Дефектообразование обусловлено интенсивным испарением одного из компонентов соединения.

## Список литературы

- [1] K. Zanio. Cadmium Telluride. V. 13. Semiconductors and Semimetals. N.Y.–San Francisco–London (1978). 235 p.
- [2] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М. (1982). 208 с.
- [3] П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Поверхность. Физика, химия, механика, 6, 5 (1995).
- [4] P.D. Brewer, J.J. Zinck, G.L. Olson. Appl. Phys. Lett. 57, 24, 2526 (1990).
- [5] В.Н. Бабенцов, А. Байдуллаева, А.И. Власенко, С.И. Горбань, Б.К. Даулетмуратов, П.Е. Мозоль. ФТП 27, 10, 1618 (1993).
- [6] В.Н. Бабенцов, А. Байдуллаева, Б.М. Булах, С.И. Горбань, П.Е. Мозоль. Поверхность. Физика, химия, механика, 12, 144 (1988).
- [7] В.В. Артамонов, М.Я. Валах, А.П. Литвинчук, В.В. Стрельчук. Поверхность. Физика, химия, механика, 1, 46 (1989).
- [8] F.X. Wagner, K. Dhese, P.H. Key, D. Sands, S.R. Jackson, R. Kirbitson, J.E. Nicholls. Appl. Surf. Sci. 86, 364 (1995).
- [9] И.Ю. Висковатых, В.М. Лакеенков, П.К. Кашкаров, В.И. Петров, В.Ю. Тимошенко, Ф.И. Хилинский. Изв. РАН. Сер. физ. 57, 9, 12 (1993).
- [10] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Поверхность. Физика, химия, механика, 10, 65 (1995).
- [11] Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, И.С. Ташлыков. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск (1987). 256 с.
- [12] Н.Г. Чеченин, Э.В. Монахов, К.К. Бурдель. ПТЭ, *3*, 142 (1994).
- [13] L.R. Doolitle. Nucl. Instr. Meth. B9, 344 (1985).
- [14] Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Письма в ЖТФ **21**, *23*, 26 (1995).
- [15] P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, N.G. Chechenin, A.N. Obraztsov. Laser Phys. 2, 5, 790 (1992).
- [16] Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. М. (1976). 1008 с.